



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

Protocolo Tesina:

“Análisis de residuo de bentonita utilizada para clarificación de combustible diésel”

Para obtener el título de
Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Laura Larisa Palestino Pérez

Director de tesina:

Dr. Manuel Sánchez Cantú



Puebla, Pue

Enero, 2024

ÍNDICE

Resumen.....	6
Introducción	9
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	12
1.1 <i>El diésel</i>	13
1.2 <i>Clarificación de diésel</i>	14
1.3 <i>Bentonita</i>	14
1.3.1 <i>Tamaño de partícula y área específica</i>	16
1.3.2 <i>Capacidad de adsorción</i>	17
1.3.3 <i>Capacidad de intercambio iónico</i>	17
1.3.4 <i>Activación ácida de la bentonita</i>	19
1.3.5 <i>Aplicaciones</i>	19
1.4 <i>Aplicaciones de la arcilla gastada de procesos de clarificación</i>	21
1.5 <i>Recuperación de arcilla usada para clarificar</i>	22
1.5.1 <i>Recuperación por solventes</i>	22
1.5.2 <i>Recuperación por incineración</i>	24
1.6 <i>Normatividad</i>	24
<i>Bibliografía</i>	26
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	31
2.1 <i>Reactivos y material</i>	32
2.1.1 <i>Prueba de clarificación de diésel con arcilla activada</i>	33
2.1.2 <i>Secado de muestra SBE</i>	34
2.1.4 <i>Elección para el lavado con solventes</i>	35
2.1.5 <i>Extracción de diésel y arcilla lavada por método Soxhlet</i>	36
2.2 <i>Técnicas de caracterización</i>	37
2.2.1 <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	37
2.2.2 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	38
2.2.3 <i>Determinación del área específica por Adsorción/desorción de N₂ a -196°C</i>	38
2.2.4 <i>Evaluación de clarificación con arcilla recuperada</i>	39
<i>Bibliografía</i>	39
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1 <i>Arcilla bentonita comercial</i>	41

3.1.1 Caracterización mediante difracción de rayos X de la bentonita pura	41
3.2 Clarificación de diésel con arcilla comercial pura	43
3.3 Lavado de SBE con solventes y selección de solvente para método Soxhlet	44
3.4 Tratamiento 1- Lavado de arcilla con solventes mediante Soxhlet y su caracterización	46
3.4.1 Caracterización por difracción de rayos X de la arcilla lavada	48
3.5 Tratamiento 2- Incineración de la arcilla y su caracterización	49
3.5.1 Caracterización por difracción de rayos X de la arcilla incinerada	50
3.6 Comparación de la caracterización por difracción de rayos X de las muestras	51
3.7 Microscopía Electrónica de Barrido	53
3.7.1 Distribución del tamaño de partícula	55
3.8 Espectroscopía de dispersión de energía	56
3.8 Área específica por Adsorción/desorción de N ₂ a -196°C	57
3.9 Evaluación de clarificación con arcilla recuperada	58
<i>Bibliografía</i>	60
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	62

Índice figuras

Fig 1.1 Estructura de la montmorillonita (Pourhakkak et al., 2021)	16
Fig 1.2. Sustitución de átomos en la montmorillonita (Orucoglu et al., 2022)	18
Figura 1.3 Ciclo de recuperación de arcilla usada (Adaptación de Sedghamiz et al., 2019)	21
Fig 1.4 Escala de color ASTM D1500-2017, utilizado para lubricantes, combustible de calefacción y gasóleos (Optek, 2023).....	24
Fig 2.1 Agitación de diésel con arcilla clarificante	34
Fig 2.2 a) Filtrado de la SBE de la clarificación de diésel y b) su secado al aire libre.	34
Fig 2.3 Muestra de SBE sin secar	35
Figura 2.4 Esquema del equipo de extracción Soxhlet	36
Fig 2.5 Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	38
Fig 2.6 Chemisorb 2750	39
Figura 3.1 Arcilla bentonita cálcica EX MX 1620.....	41
Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos X de la muestra de BT comercial de Clariant (BT-CLA) 42	
Figura 3.3 Identificación de color del diésel en la escala ASTM D1500.....	43
Figura 3.4 Comparación de la coloración del diésel antes y después de clarificación con 1% de arcilla bentonita.	43
Figura 3.5 Montaje del equipo Soxhlet para la extracción del diésel en la SBE.....	47
Figura 3.6 Patrón de difracción de la muestra de arcilla lavada con hexano (BT-HX) comparándose con la arcilla comercial de Clariant (BT-CLA).....	48
Figura 3.7 Muestra de arcilla incinerada.....	49
Figura 3.8 Patrón de difracción de la muestra de arcilla incinerada (BT-IN), comparándose con la arcilla comercial de Clariant (BT-CLA).	51
Figura 3.9 Comparación de los patrones de difracción de la muestra pura y las muestras tratadas..	53
Figura 3.10 Microscopias de muestra de arcilla EX MEX 1620.....	54
Figura 3.11 Microscopias de muestra de arcilla incinerada	54
Figura 3.12 Microscopia de la muestra de arcilla lavada con hexano.....	55
Fig 3.13 Distribución de tamaño de partícula a) EX MEX 1620, b) arcilla lavada y c) arcilla incinerada.	56
Figura 3.14 Clarificación de diésel crudo con arcilla tratada con hexano.....	59
Figura 3.15 Clarificación de diésel crudo con arcilla tratada con 2-propanol.....	59

Índice de tablas

Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del diésel, Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016	13
Tabla 1.2 Límites máximos permitidos para fracción media de hidrocarburo en suelos	25
Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas de la arcilla EX MEX 1620	32
Tabla 3.2 Cotización de solventes utilizados para lavados	45
Tabla 3.3 Cuantificación de la extracción con solventes 2-propanol y Hexano.....	46
Tabla 3.4 Parámetros de red de las muestras.....	52
Tabla 3.5 Caracterización química de la arcilla bentonita EX MEX 1620 pura y tratada	57
Tabla 3.6 Análisis del área específica de las muestras estudiadas	58

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis de residuos de bentonita utilizada para clarificar diésel. Además, se evaluó su regeneración para verificar su reuso como arcilla blanqueadora. La recuperación se realizó mediante extracción Soxhlet con dos solventes: hexano y 2-propanol; esto con la finalidad de recuperar el diésel adsorbido y poder realizar el proceso de lavado durante varios ciclos sin perder solventes. También se incineró el residuo para caracterizarlo y observar los cambios estructurales de la arcilla.

La capacidad de regeneración de los sólidos se evaluó mediante la clarificación de diésel sin tratar.

Los sólidos obtenidos por los tratamientos, así como la arcilla original, fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS), mientras que la evaluación en el cambio de color del diésel fue utilizando el procedimiento de la norma ASTM D1500.

La difracción de rayos X mostró que la arcilla pura presentaba picos característicos de la bentonita cálcica. Mientras que la arcilla tratada proveniente de las tierras de blanqueo usada (SBE-spent bleaching earth) mostraron señales que indicaban la descomposición de los minerales que componen la bentonita, en óxidos y otros minerales.

Con la técnica SEM se analizaron los productos de los tratamientos de lavado e incineración observándose con mayor detalle la sinterización de la arcilla, lo que redujo el área específica y a su vez su capacidad para blanquear el diésel.

Con la técnica de adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$ se determinó que la arcilla lavada con 2-propanol presentaba un área mayor a la tratada con hexano y esto concuerda con la apariencia visual del diésel clarificado con esa arcilla. Aun así, las diferencias entre el diésel tratado con arcillas recuperadas y el que estaba sin tratar, no son significativas y se presenta un mejor resultado con la arcilla pura.

Abstract

In the present work, the analysis of bentonite residues used to clarify diesel was carried out. Besides, its regeneration was evaluated to verify its reuse as bleaching clay. Recovery was performed by Soxlet extraction with two solvents: hexane and 2-propanol; this, to recover the adsorbed diesel and be able to carry out the washing process during several cycles without losing solvents. The residue was also incinerated to characterize it and visualize the structural changes of the clay.

The regenerative capacity of the solids was evaluated by means of the clarification of untreated diesel.

The solids obtained by the treatments, as well as the original clay, were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption at -196°C, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), while the evaluation of the color change of the diesel was determined by the procedure of the ASTM D1500 standard.

X-ray diffraction showed that the pure clay exhibited the characteristic peaks of calcium bentonite. While the treated clay from the spent bleaching earth (SBE) showed peaks indicating the decomposition of the minerals that make up the bentonite, into oxides and other minerals.

With the SEM technique, the products of the washing and incineration treatments were analyzed, observing in greater detail the sintering of the clay, which reduced the specific area and, in turn, its ability to bleach the diesel.

Using the N₂ adsorption/desorption technique at -196°C, it was determined that the clay washed with 2-propanol had a larger area than the one treated with hexane and this agrees with the visual appearance of the diesel clarified with that clay. Even so, the differences between the diesel treated with recovered clays and the one that was untreated are not significant and a better result is presented with pure clay.

Agradecimientos

Al Dr. Manuel Sánchez Cantú por ser una guía durante proyecto, gracias haberme brindado su apoyo, paciencia y consejos a lo largo de esta etapa.

A los miembros de mi comité evaluador: Dr. Miguel Ángel García Castro y Dr. José Humberto Camacho García, gracias por sus aportaciones y sus enseñanzas.

A mis amigos de la carrera: Chi, Baigts y Daniela; gracias por las experiencias compartidas.

A mi tía Heri por apoyarme siempre para persistir y seguir adelante.

A mi familia por todo su amor y apoyo incondicional.

A Omar, por compartir la vida conmigo y por apoyarme a terminar este trabajo.

Introducción

El incremento del uso de combustibles se ha visto impulsado por una combinación del crecimiento demográfico, el desarrollo socioeconómico y patrones de consumo en constante evolución. En este tema, los combustibles derivados del petróleo son la mayor fuente de energía a nivel mundial.

Entre los distintos combustibles, el diésel es uno de los combustibles más utilizados ya que la mayoría de los camiones y trenes que transportan productos, así como los vehículos y equipos de construcción, agrícolas y militares operan mediante motores diésel.

Por su parte, Petróleos Mexicanos (PEMEX) produjo en el 2021, aproximadamente 117.7 miles de barriles por día de combustible diésel, lo que equivale a cerca de 6.7 billones de litros anuales.

Para la obtención del diésel se recurre a la destilación fraccionada de petróleo crudo donde se separa de los demás derivados, y aunque el refinamiento es simple, existe un proceso de post-destilación que requiere el diésel para ser utilizado de manera comercial, entre estos requerimientos está la reducción de contenido de azufre, ajuste de cetano y la clarificación.

Los métodos para eliminar los compuestos de azufre y nitrógeno y satisfacer los requerimientos de calidad del producto final de diésel, son el uso de adsorbentes como óxidos modificados, tamices moleculares, carbonos de diferentes porosidades y arcillas blanqueadoras. Siendo estos últimos adsorbentes los más utilizados para llevar a cabo los tratamientos de refinación del diésel.

La bentonita activada es una arcilla que ha mostrado una capacidad de adsorción sobresaliente para compuestos de azufre y nitrógeno, debido a sus características que la hacen una opción rentable.

Considerando que para clarificar con bentonita activada con ácido se añade al diésel la arcilla a una concentración de 1-5% en peso, la cantidad de bentonita utilizada es bastante importante y existe poca información sobre la recuperación de esta arcilla cuando es utilizada para diésel; no obstante, existen referencias sobre el proceso para las arcillas utilizadas para clarificar aceites comestibles, aunque una gran cantidad de este material considerado como desecho termina en rellenos sanitarios.

Aunque la cantidad de bentonita activada utilizada para este proceso debe ser el volumen mínimo que permita la eliminación de impurezas, su uso industrial ha generado grandes cantidades de este residuo, por lo que la eliminación de los desechos de este tipo se ha vuelto un problema ambiental y económico de gran importancia para la industria de refinación de petróleo.

Una vez utilizada para el tratamiento que realiza, lo que se obtiene es un lodo oscurecido con residuo de diésel que adsorbió la arcilla. A pesar de ser abundantes en la corteza terrestre, las arcillas son un recurso no renovable.

La bentonita en sí no es un desecho tóxico, pero se vuelve contaminante al tener adsorbidos restos de lo que removió del diésel como son los sulfuros y otros compuestos, y de esta manera puede ser altamente contaminante en agua, y se vuelve una mayor problemática ya que existe un número limitado de vertederos que aceptan lodos para tratamiento y posterior eliminación.

El suelo contaminado con combustible diésel es un peligro para el medio ambiente debido a que, en su composición, además de alcanos en diésel se encuentran hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP); los alcanos y los HAP son citotóxicos, mutagénicos y cancerígenos, siendo estos últimos más dañinos que los alcanos.

Así, un área de oportunidad es el hecho de que, al tratarse de un residuo, una vez utilizado no representa un beneficio económico; pero de poder reincorporarse a algún proceso de producción, estaría entrando en la economía circular.

Desde esta perspectiva, en esta investigación, se realizó la recuperación de arcilla utilizada para clarificar diésel en una fábrica local y se caracterizó mediante difracción de rayos X. Posteriormente, fue sometida a tratamientos de calcinación y lavados con solventes y se comparó su capacidad de blanqueamiento con respecto a la de arcilla virgen. Adicionalmente, la arcilla tratada fue caracterizada mediante análisis de adsorción/desorción de N₂ a -196°C, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía, mientras que la evaluación en el cambio de color del diésel fue utilizando el procedimiento de la norma ASTM D1500.

Objetivos

Objetivo general

Analizar la recuperación del residuo de bentonita utilizada para la clarificación de combustible diésel mediante dos tipos de tratamiento.

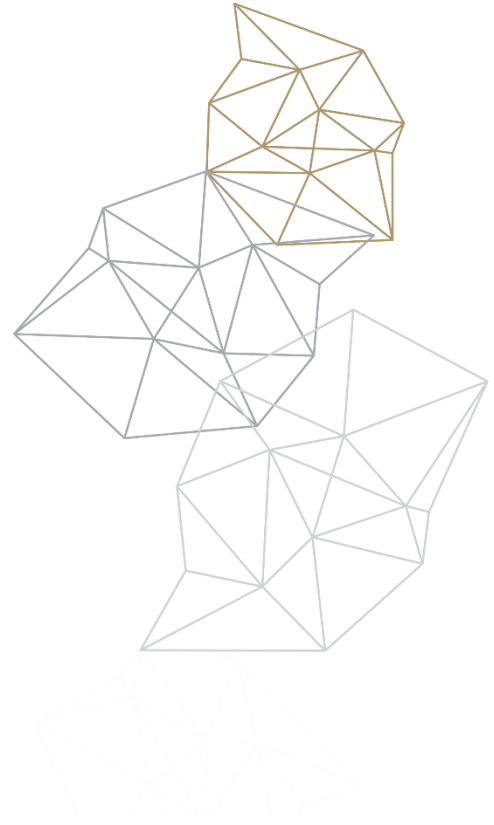
Objetivos específicos

- Obtener muestra de bentonita usada en la clarificación de combustible tipo diésel, así como muestra virgen, es decir, aquella vendida por el proveedor.
- Realizar lavados de la bentonita con hexano para eliminar el diésel adsorbido por la arcilla.
- Llevar a cabo la incineración de la muestra para eliminar el diésel presente en esta.
- Caracterizar las arcillas mediante difracción de rayos X, Adsorción/desorción de N₂ a -196 °C, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía.
- Evaluar ambas muestras nuevamente en la clarificación del diésel.

Hipótesis

Los residuos de bentonita utilizada para clarificar diésel pueden recuperarse mediante lavados con disolvente o por incineración de este recuperando parcialmente su capacidad de clarificación.

CAPÍTULO 1.
ANTECEDENTES



What transforms this world is — knowledge. Do you see what I mean? Nothing else can change anything in this world. Knowledge alone is capable of transforming the world, while at the same time leaving it exactly as it is. When you look at the world with knowledge, you realize that things are unchangeable and at the same time are constantly being transformed.

- Yukio Mishima

1.1 El diésel

El diésel fósil es un derivado de petróleo crudo, así como gasolina, el queroseno, el aceite lubricante, entre otros. Este producto es obtenido mediante destilación fraccionada entre 200°C y 350°C a presión atmosférica, dando como resultado principalmente alcanos, con cadenas de 8 a 28 átomos de carbono (Liu *et al.*, 2022).

En la tabla 1.1 se muestran las propiedades que debe tener el combustible de fracción media o diésel para ser comercializado.

Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del diésel, Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016

Propiedad	Diésel automotriz
Composición Química	C-8 C-28
Carbono	86.5%
Azufre	500 ppm (máximo)
Agua	0.05 % vol (máximo)
Índice de cetano	45 mínimo
Viscosidad cinemática a 40 °C	1.9 a 4.1 mm ² /s
Punto de inflamación	45°C mínimo
Punto de ebullición	275-345°C
Gravedad Específica	0.85 kg/l

Entre los retos de los productores de diésel, se encuentran las exigentes legislaciones en cuanto al contenido de azufre y compuestos de nitrógeno en el combustible, pues resulta prioritario reducir la concentración de estos ya que, en el proceso de combustión del diésel, las moléculas que tienen S o N, reaccionan formando NO_x y SO_x, los cuales se encuentran dentro de los principales componentes de la lluvia ácida. Esos contaminantes crean una preocupación medioambiental porque los compuestos de S envenenan los catalizadores que se utilizan en los automotores en la expulsión de gases de producto de combustión, impidiendo la eliminación de la mayor parte de los gases contaminantes (Baia *et al.*, 2017).

En las alternativas de este problema se trabaja con hidrosulfuración (HDS), pero su ineficiente y costosa operación en la eliminación de compuestos de azufre poliaromático, ha

dejado al proceso de adsorción como una prometedora alternativa para la remoción de estos compuestos, ya que se opera a temperatura y presión ambiente, entonces puede sustituir la HDS (Mambrini *et al.*, 2013).

1.2 Clarificación de diésel

El blanqueamiento es básicamente una operación de adsorción realizada con bentonita para limpiar productos de sustancias nocivas, eliminando el color que está relacionado con reacciones que se dan en la obtención del gasóleo que disminuyen su calidad, tales como pigmentos, gomas residuales, trazas de metales, compuestos de fósforo, jabones y productos de oxidación que pueden estar disueltos en el líquido (Merikhy *et al.*, 2020).

Este proceso de clarificación consiste en mezclar el combustible con la arcilla y posteriormente filtrar (Zubaidi *et al.*, 2021).

1.3 Bentonita

La bentonita (BT), que pertenece a la categoría de arcillas adsorbentes, resulta una excelente opción para esta aplicación, se ha demostrado una capacidad de adsorción eficaz para remover compuestos de azufre y nitrógeno, debido a sus sitios ácidos de Brønsted y las características únicas que se describen más adelante (Baia *et al.*, 2017).

En esta área, McCartney (2010) patentó el proceso para remover fosfatos volátiles de aceite de hidrocarburo agregando arcilla activada con ácido para obtener un aceite de hidrocarburo y el lodo de arcilla, y posteriormente separar el aceite restante de la arcilla contaminada de compuestos de fósforo donde además describe que se remueve más del 99% de los compuestos no deseados.

Según la definición citada por Grim & Güven (1978), “la bentonita (BT), es una roca compuesta esencialmente de un mineral arcilloso cristalino formado por la desvitrificación y la alteración química que la acompaña de un material ígneo vítreo, generalmente una toba o ceniza volcánica”.

De acuerdo con Auerbach *et al.* (2004), el grupo de las esmectitas, el mineral predominante suele ser la montmorillonita cuyo nombre proviene de Montmorillon, Francia, donde se encuentran algunos de sus yacimientos.

Refiriéndose además a cualquier arcilla compuesta en su mayoría por esmectita, que pertenece a los minerales de arcilla tipo mica de estructura laminar TOT (tetraedro-octaedro-tetraedro) y cuyas propiedades físicas estén dictadas por este mineral arcilloso (Khalili *et al.*, 2015).

Estas arcillas también conocidas como tierras de batán se refieren a cualquier material natural que tenga la capacidad de decolorar el aceite hasta el punto de tener valor comercial y que sea generalmente compuesto por atapulgita o esmectita. Como describe Largo & Villamarin (2013) su nombre proviene del yacimiento donde fueron encontradas estas rocas, Fort Benton, Illinois, Estados Unidos.

Su origen puede variar de acuerdo con la geografía en la que se forman, pero se trata de rocas sedimentarias (Grim & Güven, 1978). En general, se trata de formaciones debidas a alteraciones hidrotermales de rocas volcánicas, cuya composición son minerales arcillosos de la familia de esmectitas, un tipo de filosilicatos (Cuevas *et al.*, 2022).

La arcilla mineral montmorillonita constituye a las bentonitas y pertenece al grupo esmectita dioctaédrica, con la siguiente fórmula (Qiu *et al.*, 2019):



Donde M es el catión intercambiable entre capas ($M = Na, Ca, Cs, Li \dots$), y $x+y$ es la unidad de carga de la capa. La estructura corresponde a un sistema monoclinico del grupo espacial C 2/m.

Estas arcillas presentan una estructura TOT (tetraedro-octaedro-tetraedro) basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. Estas capas de tetraédricas se unen a las octaédricas (Figura 1.1). El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos (apicales) de los tetraedros que se encuentran sin compartir con otros tetraedros, así como por grupos OH^- de la capa brucita. Así, queda un OH^- en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales (Cuevas *et al.*, 2022).

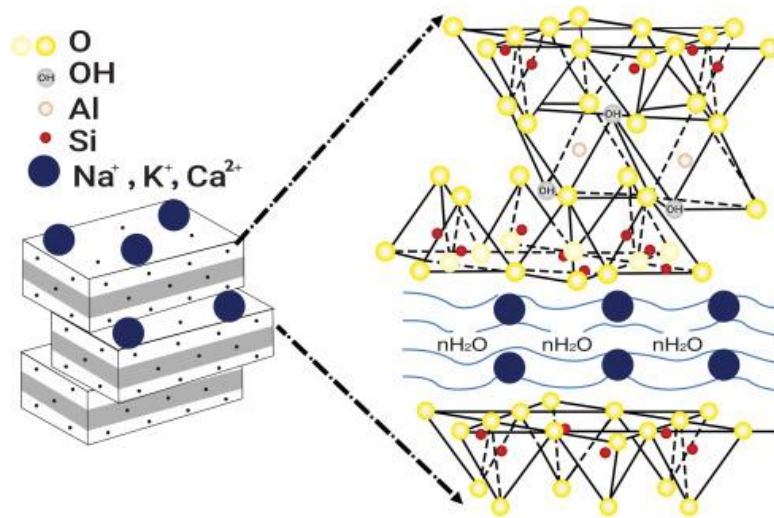


Fig 1.1 Estructura de la montmorillonita (Pourhakkak *et al.*, 2021)

Este mineral componente de la roca sedimentaria bentonita contiene un significativo número de impurezas debido a su formación en la naturaleza, que pueden ser cristobalita (α -cuarzo), minerales de caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$), cuarzo y otros polimorfos de SiO_2 (Naswir *et al.*, 2013), entonces los elementos que pueden estar presentes en la bentonita son C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ti, Ca, Fe y Cu.

Como describe Grim & Güven (1978), sus propiedades dependen de su composición química, estructura atómica y morfología. La composición de las esmectitas siempre la deja desequilibrada con una carga neta negativa que se equilibra con un catión adsorbido como sodio, calcio, etc.

Dependiendo del catión intercambiable dominante, será como se nombre la bentonita, siendo las principales bentonita sódica y bentonita cálcica (Machecha *et al.*, 2022).

1.3 Propiedades de la bentonita

1.3.1 Tamaño de partícula y área específica

El tamaño de partícula tiene relación con la eficiencia de blanqueo de las arcillas, ya que tamaños de partícula muy pequeños repercuten en el aumento de área superficial, lo que mejora la eficiencia de blanqueo pues incrementa los sitios activos (Salazar, 2019).

El área específica de las partículas por unidad de masa se expresa en unidades de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Siendo la morfología laminar y reducido tamaño de cristal de las bentonitas lo que propicia una elevada superficie específica, esto es porque el agua penetra entre el espacio

interlaminar produciendo un aumento del espacio basal dónde se forman suspensiones coloidales.

Reportándose que, para las bentonitas sódicas en estado seco, la superficie es de 25 a 50 m² g⁻¹ y para las bentonitas cálcicas de 200 a 250 m² g⁻¹ (Largo & Villamarin, 2013; Ortega, 2016).

1.3.2 Capacidad de adsorción

Los adsorbentes son materiales porosos que permiten que se lleve a cabo la quimisorción o fisisorción, dependiendo de la naturaleza del material. Swenson & Stadie (2019), citan a varios autores y definen la adsorción como el aumento en la densidad de un adsorbato fluido en un límite de fase o superficie.

Orucoglu *et al.* (2022) señalan que la montmorillonita tiene características de potencial electrostático únicas, que no son similares a los óxidos simples. Esto debido a la densidad de carga tanto en el borde como en las superficies basales, teniendo en cuenta la complejidad total de la naturaleza y distribución del sitio, así como las interacciones electrostáticas entre ellos. Así, los procesos de adsorción no sólo se deben a la morfología de la montmorillonita, sino que también pueden desencadenarse por cambios en el potencial de la superficie luego de la adsorción en sitios vecinos.

Otra razón de la capacidad de adsorción de agua en la montmorillonita es que su estructura puede expandirse y contraerse (Naswir *et al.*, 2013).

Las bentonitas pueden tener del 30% a 25% de humedad y después ser procesadas si humedad puede disminuir a un 7 u 8% (Largo & Villamarin, 2013).

La relación de adsorción puede ser medida mediante azul de metileno ya que este compuesto es un catión orgánico polar, y puede ser adsorbido por superficies cargadas negativamente como es el caso de las arcillas. De manera que la relación de adsorción puede determinarse por la cantidad de azul de metileno adsorbida en las arcillas activadas (Salem *et al.*, 2015).

1.3.3 Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la cantidad de cargas negativas presente en la superficie del mineral o las arcillas y representa la cantidad de

cationes que es capaz de retener en la superficie para equilibrar la carga negativa a un determinado pH, siendo las unidades para medir la CIC, los centimoles de carga por kg de suelo o cmol/kg (meq/100 g) (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2022). Esta propiedad no es solamente superficial pues las sustancias pueden entrar en los espacios interlaminares.

En el caso de la BT, su CIC oscila entre 80 y 150 meq/100 g (Largo & Villamarin, 2013).

En investigaciones de Gournis *et al.* (2007), la capacidad de intercambio catiónico depende de la sustitución de átomos de valencia inferior, como Mg^{2+} por Al^{3+} en la lámina octaédrica y Al^{3+} por Si^{4+} en las capas tetraédrica de manera que la carga neta generada por el total de sustituciones queda negativa. Esta carga de las láminas afecta no sólo la CIC sino también la capacidad de hinchamiento, la fijación de cationes, el área específica y la retención de agua.

Durante la formación de la montmorillonita, ocurre una sustitución isomórfica en las capas octaédricas, de manera que cuando el catión entrante tiene una valencia más baja que el catión que se sustituye, la red se carga negativamente y se compensa con cationes en los espacios interlaminares (Vaccari, 1998). Los cationes intercambiables de la capa interlaminares predominantes darán propiedades con aplicaciones variadas (Machecha *et al.*, 2022).

En la Figura 1.2 se representa el proceso de sustitución de sitios de la superficie mediante el intercambio catiónico durante la adsorción.

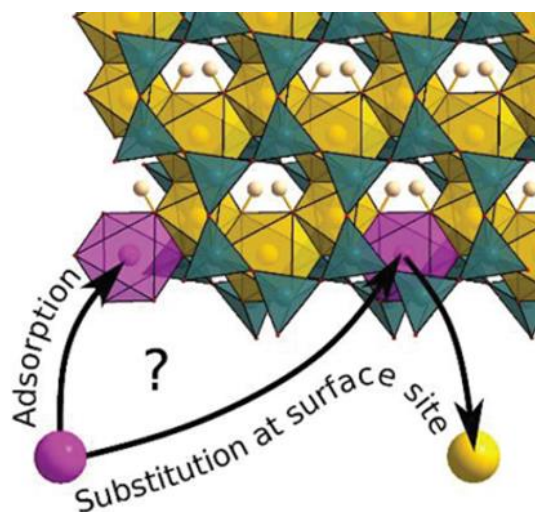


Fig 1.2. Sustitución de átomos en la montmorillonita (Orucoglu *et al.*, 2022)

1.3.4 Activación ácida de la bentonita

El área específica de la BT se mejora mediante el procedimiento de activación ácida. Entonces, mediante la eliminación de la lámina central de la arcilla donde se encuentran los iones OH^- en coordinación de los cationes coordinados octaédricamente a través del proceso de activación ácida conduce a la modificación significativa de sus propiedades de adsorción (Khalili *et al.*, 2015).

Durante la activación química, una cantidad de Ca^{2+} localizada entre las capas TOT es sustituido por H^+ , lo que causa cambios en la CIC, además se modifica el área específica causado por el aumento de poros, ya que, a medida que se realiza la activación ácida, los iones de Al^{3+} , Mg^{2+} y Fe^{3+} abandonan su sitio en las capas octaédricas y quedan vacíos esos espacios catiónicos (Salem *et al.*, 2015).

Según lo descrito por Sun (1999), la activación termoácida consiste en tomar las arcillas previamente purificadas de feldespatos, micas, cuarzo y demás materia orgánica, y someterlas a la acción de ácido clorhídrico a distintas concentraciones (0.5, 1, 3 y 4N), en un reactor bajo agitación y a temperatura constante de 60 a 100°C, a 1 atm de presión durante 1 h. Luego se eliminan los restos de ácidos del lodo activado con agua desionizada y con un filtro Buchner. El secado se realiza en una mufla a 60°C durante una noche y se muele, seca y tamiza la muestra en una malla Tyler N° 60.

Mientras que Salem *et al.* (2015), realizaron la activación de la arcilla Ca-bentonita en un lote de pequeña escala, utilizando ácido nítrico al 65% y ácido sulfúrico al 98%. Se prepararon concentraciones ácidas de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 g mol^{-1} , las soluciones se calentaron en un montaje de equipo descrito en el artículo a distintas temperaturas que fueron monitoreadas.

De igual manera que el experimento descrito por Sun (1999), se realizó un lavado con agua desionizada para eliminar el exceso de ácidos y iones liberados. Se secó de la misma forma y se molió.

1.3.5 Aplicaciones

Aprovechando esas propiedades características de la BT derivadas de su naturaleza, se le han dado varias aplicaciones, que de acuerdo con lo reportado en la página de la

empresa Clariant Ltd. (2022), una de sus unidades de negocio hace referencia al uso de BT para purificación y mejora de biodiésel y diésel.

Dado que los aceites contienen sustancias e impurezas no deseadas, se comercializan este tipo de materiales de la línea Tonsil ® RNF, que, con su enfoque en arcillas blanqueadoras, garantizan la reducción de pérdidas de materia prima y errores en el proceso de producción.

En este sentido, también la Dirección General de Desarrollo Minero (2017) refiere que la BT se utiliza como lodo de perforación en la industria petrolera, además es utilizada para moldes de fundición, como agente aglutinante, clarificación de vinos y jugos; además se emplea como sellador de residuos peligrosos. Su uso también está en la ingeniería civil para cementar fisuras y grietas, así como en la industria química como catalizador y puede usarse como excipiente en la industria farmacéutica.

Debido a su capacidad de adsorción, también se utiliza para remover contaminantes como azul de metileno, Cu^{2+} (Naswir et al., 2013), fenoles (Largo & Villamarin, 2013), aminas, pigmentos orgánicos (β -carotenos), Ni^{2+} , Zn^{2+} , cetonas, plaguicidas y contaminantes no iónicos (Pourhakkak *et al.*, 2021).

Además, tiene aplicación como ligante en la producción de alimento de animales, o soporte de aditivos de los pellets de ese alimento y como producto natural para la limpieza del colón y desinfección intestinal (Bradonovic, s.f).

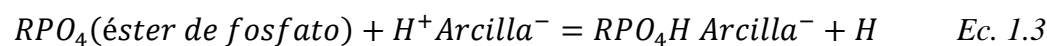
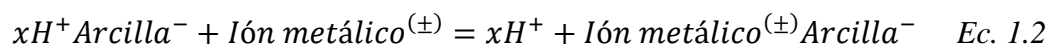
1.3.5.1 Adsorción en destilados de petróleo

A escala de laboratorio, la adsorción mediante el uso de arcilla se realiza en reactores tipo batch con agitación para favorecer el contacto del adsorbente con la muestra de interés, pero a nivel industrial las operaciones se llevan a cabo en columnas empacadas con el adsorbente, o torres de lecho fijo.

Las arcillas son utilizadas para remover colorantes, jabones, gomas, metales y compuestos oxidantes, y cuando se usa para clarificar aceites comestibles, se reporta que la arcilla gastada extraída de los filtros tiene entre 20 a 35% de aceite en peso que puede ser recuperado (Al-Zahrani & Daous, 2000).

A continuación, se describe el método de eliminación con BT de fósforo volátil en hidrocarburo contaminado, así, cuando la arcilla activada entra en contacto con los

compuestos de fósforo, los iones de aluminio activos en la BT forman un enlace con los ésteres de fosfato y las reacciones que pueden ocurrir son las siguientes (McCartney, 2010):



La reacción 2 muestra la sustitución de iones metálicos en el hidrocarburo por los iones de hidrógeno de la arcilla, mientras que en la reacción 3 es la reacción del fósforo con los átomos de aluminio para formar un complejo.

1.4 Aplicaciones de la arcilla gastada de procesos de clarificación

Se tienen algunos reportes que indican que la bentonita utilizada para clarificar aceites comestibles cuenta con una gran cantidad de nutrientes que pueden estudiarse para el enriquecimiento de suelos (Rodríguez et al., 2017).

Aunque en general en la mayoría de los trabajos donde se realiza un tratamiento a la arcilla usada, el enfoque va dirigido a recuperar el aceite adsorbido para darle un nuevo uso que puede ser en la producción de biodiésel, producción de jabón y de alimento para aves (Sedghamiz et al., 2019, Al-Zahrani & Daous, 2000).

En el método de regeneración de la Figura 1.3. se presenta el procedimiento de regeneración de la arcilla de blanqueo gastada en las industrias de aceite comestible. En ese estudio la regeneración fue mediante transesterificación in situ de la arcilla de blanqueo gastada, seguida de activación con ácido.



Figura 1.3 Ciclo de recuperación de arcilla usada (Adaptación de Sedghamiz et al., 2019)

Los procesos anteriores comparten la similitud de que la extracción del aceite adsorbido por la arcilla se recupera mediante el uso de solventes orgánicos.

Otra aplicación a estas arcillas es como la que se reporta en la investigación de Altun *et al.* (2001), donde se menciona que la fabricación de briquetas es una solución para problemas de contaminación con residuos de biomasa, para minimizar la pérdida de energía y suministrar un combustible de calidad estándar. Para este proceso de fabricación es necesario contar con un aglutinante para las briquetas de carbón y estos suelen ser: almidón, poliacetato de vinilo, melaza, brea, petróleo crudo, arcilla, cemento, etc.

Se estudió que, en las briquetas, la bentonita favorece los mecanismos de sinterización que se produce entre las partículas teniendo así una buena resistencia a la abrasión (Lohmeier *et al.*, 2021).

En otros experimentos se ha concluido que las briquetas que utilizan la bentonita como aglutinante, no muestran el mejor rendimiento, pues son superadas por las que tienen melaza (De Jesus & Tangstad, 2020), pero con el diésel que tiene entre sus capas se propicia la flamabilidad y por lo tanto su uso como briquetas.

Así como en el trabajo de Altun *et al.*, (2001), el uso de petróleo crudo aumentó el poder calorífico de las muestras en sus briquetas fabricadas.

1.5 Recuperación de arcilla usada para clarificar

1.5.1 Recuperación por solventes

Una característica importante que deben tener los adsorbentes es que puedan ser reutilizados a través de la regeneración con procedimientos térmicos o químicos a través de lavados (Villalba, 2020).

Existe investigación en torno a la recuperación de aceites comestibles de la SBE donde se reporta el uso de metiletilcetona, acetona, éter de petróleo y hexano (Al-Zahrani & Daous, 2000). Para el caso de la adsorción-extracción con solventes de SBE en aceite lubricante con solvente, se ha reportado la eficiencia de los más estudiados de la siguiente manera (Zubaidi *et al.*, 2021):

Metiletilcetona > acetona > éter de petróleo > hexano

Utilizar hexano como principal opción para estos lavados es debido a que durante la elección de un solvente se debe considerar que los solutos se disuelven mejor en solventes

que tienen la mayor cantidad de similitudes moleculares (Labclinics, 2020). Y partiendo del hecho de que el diésel está compuesto principalmente de cadenas de alcanos, se trata de una molécula aprótica no polar, entonces resulta conveniente elegir un solvente con estas características.

Del mismo modo, en trabajos de extracción de aceite comestible de la arcilla, se reporta que se obtiene un aceite de mejor calidad si se usa hexano en comparación con otros solventes (Al-Zahrani & Daous, 2000) y su precio es más accesible que para el resto de los demás expuestos.

De acuerdo con la patente de Fung *et al.* (1978), registran un proceso de recuperación de hidrocarburos de desechos mediante solventes, y el aceite diésel es uno de los productos que se pueden obtener con este proceso. Para esa investigación se utilizó 2-propanol para el caso del aceite diésel.

Por otro lado, Aziz *et al.*, (2020) reportaron que la SBE contiene entre 20 y 40% de aceite de hidrocarburo residual luego del tratamiento, y recuperan el aceite que contiene la arcilla usada para después reactivarla para volver a usarse como tierra de blanqueo, en específico trabajan el modelo cinético que implica la extracción por solvente, que incluye el lavado por disolución (intercambio de superficie) y la difusión.

Haber elegido la comparación de la extracción de aceites comestibles con la extracción del diésel de la SBE, se fundamenta en el procedimiento descrito en la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, OM 138-2003 donde se utiliza solventes como acetona y hexano en una relación 1:1 por el método Soxhlet.

El procedimiento empleado para ese método consiste en que la muestra se mezcla con sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua contenida, luego se coloca un cartucho de celulosa para extraer los hidrocarburos en un equipo Soxhlet y la mezcla de disolvente es la mencionada anteriormente o cloruro de metileno/acetona 1:1.

En esta técnica, el solvente orgánico arrastra los contaminantes, y mediante evaporación se elimina de la arcilla, y el solvente recuperado se puede destilar para volver a utilizar, aun así, se debe considerar una posible toxicidad remanente del proceso.

1.5.2 Recuperación por incineración

Como describe Al-Zahrani & Daous (2000) el proceso de calcinación llevado a cabo en la arcilla provocará la vaporización y combustión de compuestos orgánicos, pigmentos y aceites atrapados en la estructura de esta, así como la destrucción de los enlaces OH-O entre las capas y así, su deshidratación. Los efectos sobre las modificaciones de la arcilla en este paso se verán influenciados por las condiciones experimentales.

De esto, la desventaja que presenta el proceso es la pérdida de la materia adsorbida, que no se puede recuperar como en el método por solventes, y las emisiones de gases asociada con la quema del combustible (Alhamed & Al-Zahrani, 1999).

Debido a la naturaleza carbonosa del diésel, puede decirse que, en este paso experimental, se realizará carbonización de la muestra. Merikhy *et al.* (2020) establece que este concepto se refiere al proceso térmico en el que se llega a un residuo carbonoso sólido. Siendo un método para mitigar el efecto de residuos sólidos durante su eliminación.

1.6 Normatividad

En cuanto al marco legal y la normatividad considerada para este trabajo, se tiene que la norma ASTM D 1500-2017, es el método de prueba estándar para determinar el color de productos derivados del petróleo.

Esta norma cubre la determinación visual del color de una amplia variedad de productos derivados del petróleo, que incluyen lubricantes, aceites combustibles y de calefacción, entre otros. La Figura 1.4, muestra la escala para realizar esta determinación visual.

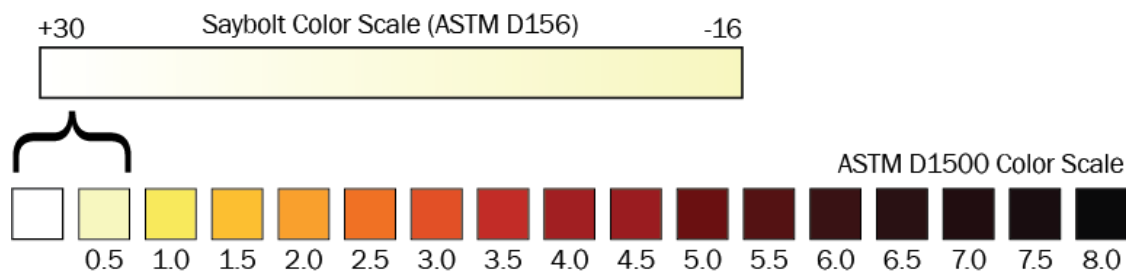


Fig 1.4 Escala de color ASTM D1500-2017, utilizado para lubricantes, combustible de calefacción y gasóleos (Optek, 2023)

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016, el color del diésel automotriz, conforme con la escala anterior debe ser 2.5 máximo.

En este contexto, para la SBE no existen normas específicas para la disposición de este tipo de desecho, pero se puede hacer referencia a la Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, de lodos y biosólidos, donde se hablan las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

En esa norma se menciona la cantidad de compuestos volátiles, metales y otros contaminantes máximos que puede tener un lodo contaminante, y la SBE debe ser sometida a una estabilización para poder ser dispuesta, pero aun así por los contaminantes relacionados al diésel, representa una grave fuente de contaminación del suelo.

Estas condiciones máximas de hidrocarburos permitidas en suelos, están expuestas en la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, la cual delimita los máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones de caracterización y remediación, la fracción media de hidrocarburos hace referencia al diésel.

En la Tabla 1.2 se presentan los límites máximos permitidos de diésel en suelos en unidades de mg kg^{-1} , de acuerdo con la norma, la determinación para ese hidrocarburo se lleva a cabo por cromatografía de gases con detector de ionización de flama.

Tabla 1.2 Límites máximos permitidos para fracción media de hidrocarburo en suelos

Fracción de hidrocarburo	Uso de suelo (mg kg^{-1} base seca)		
	Agrícola	Residencial	Industrial
Media	1200	1200	5000

Conforme a la versión 2003 de la norma anteriormente mencionada, la determinación de los hidrocarburos de fracción media en la muestra de suelos se puede realizar por el método Soxhlet, de manera que las condiciones que describe en esta pueden ser útiles para definir una metodología de extracción de diésel en una arcilla.

Bibliografía

Alhamed, Y., & Al-Zahrani, A. (1999). Techno-economical Evaluation of Oil Recovery and Regeneration of Spent Bleaching Clay. *Journal of King Abdulaziz University-Engineering Sciences*, 11(2), 115-126. <https://doi.org/10.4197/eng.11-2.10>

Altun, N.E., Hicyilmaz, C. & K k, M.V. (2001). Effect of Different Binders on the Combustion Properties of Lignite Part I. Effect on thermal properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 65, 787–795 <https://doi.org/10.1023/A:1011915829632>

Al-Zahrani, A. & Daous, M. (2000). Recycling of Spent Bleaching Clay and Oil Recovery. *Process Safety and Environmental Protection*, 78(3), 224-228. <https://doi.org/10.1205/095758200530682>

Auerbach, S. M., Carrado, K. A. & Dutta, P. K. (2004). *Handbook of Layered Materials* (2.a ed.). Marcel Dekker.

Aziz, B. K., Abdullah, M. A. & Kaufhold, S. (2020). Kinetics of oil extraction from clay used in the lubricating oil re-refining processes and re-activation of the spent bleaching clay. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 132(1), 347-357. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01904-7>

Baia, L. V., Souza, W. C., de Souza, R. J. F., Veloso, C. O., Chiaro, S. S. X. & Figueiredo, M. A. G. (2017). Removal of Sulfur and Nitrogen Compounds from Diesel Oil by Adsorption Using Clays as Adsorbents. *Energy & Fuels*, 31(11), 11731-11742. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01928>

Bradonovic, T. (s.f) *Arcillas y Bentonitas*. Soc.Com. Hermes Ltda. [En línea]. Recuperado el 23 de octubre del 2022, de <http://www.bradanovic.cl/fortuna/bentonita.pdf>

Clariant Ltd. (2022). *Fuel Upgrading*. Clariant Ltd. Recuperado el 16 de octubre de 2022, de <https://www.clariant.com/en/Business-Units/Functional-Minerals/Oil-Purification/RenewableFuels>

Cuevas, J., Cabrera, M. N., Fernández, C., Mota-Heredia, C., Fernández, R., Torres, E., Turrero, M. J. & Ruiz, A. I. (2022, 17 junio). Bentonite Powder XRD Quantitative Analysis Using Rietveld Refinement: Revisiting and Updating Bulk Semiquantitative Mineralogical Compositions. *Minerals*, 12(6), 772. <https://doi.org/10.3390/min12060772>

De Jesus, L. G. M. & Tangstad, M. (2020). CO Reactivity of Manganese Lumps Versus Briquettes. *ISIJ International*, 60(10), 2129-2133. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2019-493>

Dirección general de desarrollo minero. (2017). Perfil de mercado de la bentonita [Conjunto de datos; Digital]. En Subsecretaría de minería. Secretaría de Economía.

Fung, D., Laberge, J. & Przystal, F. (1978). Process for the reclamation of waste hydrocarbon oils (Patent N.o US4124492A). En Google Patents (N.o US4124492A). United States Patent and Trademark Office. <https://patents.google.com/patent/US4124492>

Gournis, D., Lappas, A., Karakassides, M. A., Többens, D. & Moukarika, A. (2007, 30 octubre). A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35(1), 49-58. <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0197-z>

Grim, R. & Güven, N. (1978). *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Elsevier Gezondheidszorg.

Khalili, F. I., Sultan, M., Robl, C. & Al-Ghouti, M. A. (2015, agosto). Insights into the remediation characterization of modified bentonite in minimizing organosulphur compounds from diesel fuel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 282-293. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.004>.

Labclinics. (2020, 16 noviembre). Factores de solubilidad al elegir un solvente. [weblab.immograf.com](https://www.labclinics.com). Recuperado 27 de febrero de 2023, de <https://www.labclinics.com/2020/11/16/factores-de-solubilidad-al-elegir-un-solvente/>

Largo, D. & Villamarin, K. (2013). Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales [Tesis de licenciatura]. Universidad de Pereira.

Liu, C., Kwon, J. H., Prabhu, S. M., Ha, G. S., Khan, M. A., Park, Y. K. & Jeon, B. H. (2022, noviembre). Efficiency of diesel-contaminated soil washing with different tween 80 surfactant concentrations, pH, and bentonite ratios. *Environmental Research*, 214, 113830. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113830>

Lohmeier, L., Thaler, C., Harris, C., Wollenberg, R., Schröder, H. W. & Braeuer, A. S. (2021). Use of Bentonite and Organic Binders in the Briquetting of Particulate Residues

from the Midrex Process for Improving the Thermal Stability and Reducibility of the Briquettes. *steel research international*, 92(11), 210 <https://doi.org/10.1002/srin.202100210>

Macheca, A. D., Mapossa, A. B., Cumbane, A. J., Sulemane, A. E. & Tichapondwa, S. M. (2022, 1 septiembre). Development and Characterization of Na₂CO₃-Activated Mozambican Bentonite: Prediction of Optimal Activation Conditions Using Statistical Design Modeling. *Minerals*, 12(9), 1116. <https://doi.org/10.3390/min12091116>

Mambrini, R. V., Saldanha, A. L., Ardisson, J. D., Araujo, M. H. & Moura, F. C. (2013). Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. *Applied Clay Science*, 83–84, 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.030>

McCartney, T. (2010). Method for removal of volatile phosphates from hydrocarbons. (Patent N.o US 2010/0230357 A1). United States Patent and Trademark Office

Merikhy, A., Heydari, A., Eskandari, H., & Ghahraman-Rozegar, F. (2020). Carbonized spent bleaching earth as a low-cost adsorbent: A facile revalorization strategy via response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 158, 108167. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108167>

Naswir, M., Arita, S., Marsi & Salni. (2013). Characterization of Bentonite by XRD and SEM-EDS and Use to Increase PH and Color Removal, Fe and Organic Substances in Peat Water. *Journal of Clean Energy Technologies*, 313-317. <https://doi.org/10.7763/jocet.2013.v1.71>

Optek. (2023). Turbidímetros, colorímetros, sondas de densidad celular y sensores UV-VIS-NIR. Recuperado 16 de marzo de 2023, de <https://www.optek.com/es/Analizador-de-color-Saybolt.asp>

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2022). Propiedades Químicas. Portal de Suelos de la FAO. Recuperado 4 de diciembre de 2022, de <https://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/clasificacion-de-suelos/sistemas-numericos/propiedades-quimicas/es/>

Urucoglu, E., Grangeon, S., Gloter, A., Robinet, J. C., Madé, B., & Tournassat, C. (2022). Competitive Adsorption Processes at Clay Mineral Surfaces: A Coupled Experimental and Modeling Approach. *ACS Earth and Space Chemistry*, 6(1), 144-159. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00323>

Pourhakkak, P., Taghizadeh, M., Taghizadeh, A., & Ghaedi, M. (2021). Adsorbent. *Interface Science and Technology*, 71-210. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818805-7.00009-6>

Qiu, J., Li, G., Liu, D., Jiang, S., Wang, G., Chen, P., Zhu, X., Cao, X. & Lyu, X. (2019). Effect of Layer Charge Characteristics on the Distribution Characteristics of H₂O and Ca²⁺ in Ca-Montmorillonites Interlayer Space: Molecular Dynamics Simulation. *Materials*, 12(14), 2318. <https://doi.org/10.3390/ma12142318>

Rodríguez, I., Pérez, P., Santás, V., Nóvoa, J., Arias, M., Díaz, M. & Fernández, D. (2017). Carbon mineralization in acidic soils amended with an organo-mineral bentonite waste. *Journal of soil science and plant nutrition*, 17(3), 624-634. <https://doi.org/10.4067/s0718-95162017000300006>

Salazar, A. (2019). Evaluación de la reutilización de tierras provenientes de la etapa de blanqueo en la refinación de aceite de palma [Tesis de licenciatura]. Fundación Universidad de América.

Salem, S., Salem, A. & Babaei, A. A. (2015). Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 154-162. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.009>

Sedghamiz, M., Attar, F., & Raeissi, S. (2019). Experimental investigation of acid regeneration of spent bleaching clay de-oiled by the in-situ transesterification process at various operating conditions. *Process Safety and Environmental Protection*, 124, 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.01.029>

Sun, M. (1999). Modificación de arcillas naturales para su posterior uso como adsorbentes. *Revista de Química*, 13(1), Pontificia Universidad Católica del Perú. <https://doaj.org/article/5be3a39da5ec4f289e8f1cfe396b4faf>

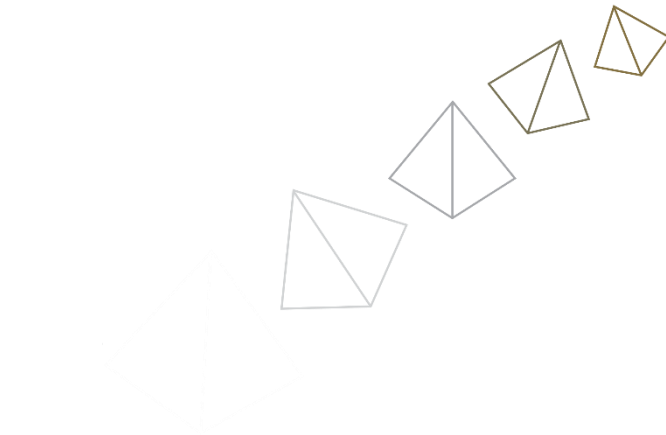
Swenson, H., & Stadie, N. P. (2019). Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. *Langmuir*, 35(16), 5409-5426. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154>

Vaccari, A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, 41(1-3), 53-71. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00038-8](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00038-8)

Villalba, A. (2020). Adsorción de compuestos azufrados en destilados sobre arcillas modificadas [Tesis de licenciatura]. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales de Colombia.

Zubaidi, I. A., Tamimi, A. A., & Al-Zubaidi, M. (2021). Applications of de-oiling and reactivation of spent clay. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101182. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101182>

CAPÍTULO 2.
METODOLOGÍA



The irrationality of a thing is no argument against its existence, rather a condition of it.

-Friedrich Nietzsche

En este capítulo se explica el desarrollo experimental de esta investigación. En primer lugar, se presentan los equipos empleados, reactivos y el material. Posteriormente, se describen los procedimientos que se realizaron para lavar la SBE (Spent Bleaching Earth) y para su incineración. Finalmente, las arcillas resultantes fueron utilizadas para evaluar su capacidad de blanqueamiento y fueron caracterizadas.

En la elección del solvente, se realizaron lavados con acetona, hexano, éter de petróleo y 2-propanol, para determinar con cuál se llegaba a una arcilla que presentara mayor similitud con la arcilla pura.

2.1 Reactivos y material

Para este estudio se utilizó lo siguiente:

- i) Arcilla comercial natural EX MEX 1620 (Clariant Ltd.) que se empleó como referencia para el análisis de la capacidad de clarificación. Esta arcilla es usada para adsorber pigmentos, trazas de metales, desgomar y eliminar otras impurezas en el diésel y otros productos de interés como jugos, vinos y aceites.
- ii) Arcilla de blanqueo usada (SBE) proveniente de una fábrica local dedicada a la refinación de combustible diésel.

Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas de la arcilla EX MEX 1620

Aspecto	Polvo
Color	Beige
Olor	Inodoro
Umbral olfativo	(valor) no determinado
pH	7-9 (20°C)
Punto de fusión	>450°C
Punto de ebullición	No aplicable
Punto de inflamación	No aplicable
Densidad	Aprox. 2.6 g/cm ³
Solubilidad(es)	
Solubilidad en agua	<0.9 g/l (20°C)

Propiedades comburentes	La sustancia o mezcla no se clasifica como oxidante
Tamaño de partícula	10-200 mm

Fuente: Hoja de Datos Técnicos-Clariant

Además, se utilizó diésel crudo, sin previo tratamiento de clarificación para verificar la capacidad de adsorción de ambas arcillas.

Para el análisis de color de las diferentes muestras con diésel, se utilizaron vasos de precipitado de vidrio de 50 y 100 ml. Para la clarificación por adsorción con arcilla se utilizó papel filtro de filtración rápida, un embudo de vidrio, vaso de precipitado y agitador magnético. La parrilla de agitación fue la misma en todos los experimentos y fue la SV-Prendo modelo PCA-2100.

En el proceso de elección del mejor solvente para realizar el lavado, se usó una espátula, un plato para secar previamente la muestra de arcilla, agitador magnético, parrilla de agitación, embudo y papel filtro.

Para la evaporización de los restos de solvente en la arcilla se utilizó de una estufa BINDER BD Avantgarde.

Se utilizó un equipo Soxhlet, de la marca Kimax, para la extracción de diésel en la arcilla.

2.1.1 Prueba de clarificación de diésel con arcilla activada

El diésel sin tratamiento de blanqueo se agregó en un vaso de precipitado y se pesó en una balanza analítica. Los ensayos para analizar su blanqueamiento se realizaron a temperatura ambiente, con el 1% de arcilla (base masa) del porcentaje total del diésel. Se agregó la arcilla al diésel y se mantuvo en agitación vigorosa durante 30 min en el vaso de precipitado.



Fig 2.1 Agitación de diésel con arcilla clarificante

Posteriormente se filtró y se hizo la comparación del cambio de color después de la adsorción.

2.1.2 Secado de muestra SBE

El residuo restante de esta filtración es la SBE que se estudia en este trabajo para su recuperación. Estos lodos se dejaron filtrando durante 24 horas; posteriormente, se exprimió la arcilla con una tela para remover la mayor cantidad posible del diésel en exceso y se puso a secar al aire libre hasta obtener una muestra como en la Figura 2.2 b. Lo anterior se realizó para facilitar el lavado de la arcilla, al tenerse la mayor cantidad de arcilla sin diésel.

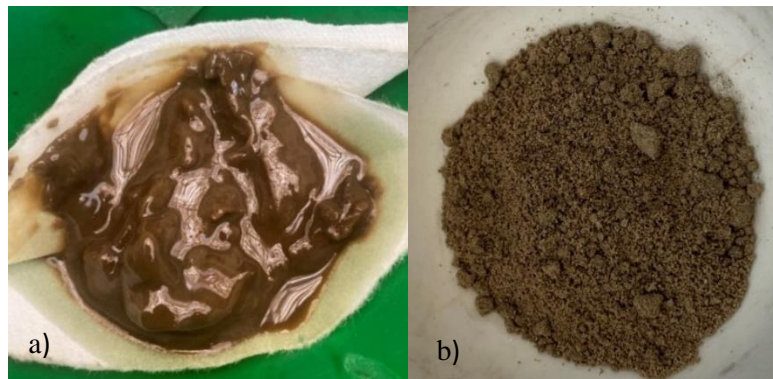


Fig 2.2 a) Filtrado de la SBE de la clarificación de diésel y b) su secado al aire libre.

En la Fig 2.2 b, aunque ya se presenta arcilla seca al sol, se sigue evidenciando una coloración café oscuro y mucho más aglomerado que las tierras puras, esto debido al contacto íntimo entre las tierras puras y diésel en el proceso de blanqueo, además de la adsorción de contaminantes, impurezas y grasa.

2.1.3 Incineración de muestra de SBE sin lavado ni secado

Se pesaron 10 g de muestra de arcilla gastada tal como se produce luego de utilizarse para su propósito. Esta SBE se muestra en la Figura 2.3 y se incineró durante 7 minutos en una cápsula de porcelana. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente en un desecador.



Fig 2.3 Muestra de SBE sin secar

2.1.4 Elección para el lavado con solventes

Los lavados se realizaron siguiendo el procedimiento de Al-Zahrani & Daous (2000) para la recuperación de aceite comestible en SBE. Como no se contaba con bibliografía para el caso de diésel, se relacionó con el trabajo antes mencionado. Los solventes orgánicos que se eligieron para este trabajo fueron hexano (98.5%, Química Mercurio), acetona (95-100%, Meyer), 2-propanol (J.T. Baker, 99.90%) y éter de petróleo (Meyer, 95-100%).

Los experimentos se realizaron de la siguiente manera: se pesaron 10 g de arcilla y se adicionaron junto con el solvente a un vaso de precipitado y se mantuvieron en agitación durante 15 min. La proporción de disolvente a arcilla fue de 4 ml g⁻¹. Posterior a la agitación, cada muestra se dejó en reposo para su decantación y así separar el sedimento de la arcilla de la solución disolvente-diésel.

De esta manera, la mezcla sólido-líquido se secó en una estufa a una temperatura mayor al punto de ebullición de cada disolvente, esta temperatura osciló en 85-90°C. Con este paso se evaporó la mayor cantidad posible de solvente. Eso se realizó excepto para el éter de petróleo, ya que este se dejó secando a temperatura ambiente porque su punto de ebullición es de 30°C aproximadamente.

2.1.5 Extracción de diésel y arcilla lavada por método Soxhlet

Se realizó la extracción de diésel de la arcilla mediante lavado con hexano y con 2-isopropanol utilizando el método Soxhlet. Se usó un equipo de extracción Soxhlet con capacidad de 250 ml, constituido de un matraz de bola, cámara extractora, refrigerante y una manta de calentamiento con agitación de la marca PRENDO modelo 302-4, para alcanzar el punto de ebullición del solvente utilizado.

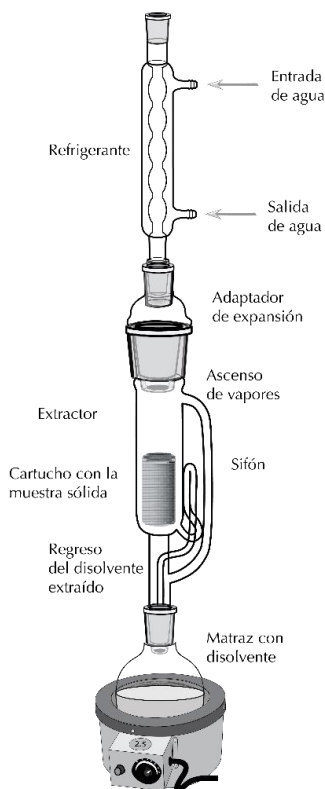


Figura 2.4 Esquema del equipo de extracción Soxhlet

Para esta extracción se pesaron 10 g de muestra y se colocaron en un cartucho de celulosa. Se registró el peso del matraz de bola y se añadieron 100 ml del solvente con el que se fuera a realizar el experimento. En el primer experimento se utilizó 2-propanol y en el segundo se empleó hexano. La cantidad de muestra y de solvente se eligió siguiendo la metodología AOCS.

Cuando el solvente contenido en el cuerpo extractor se presentó libre de residuos de diésel, se retiró el cartucho y se recuperó el solvente. Posteriormente la muestra se secó a

85°C durante 4 horas aproximadamente, eso para asegurar la total evaporación del solvente remanente y se pesó la cantidad de arcilla seca recuperada.

La forma de recuperar el solvente empleado fue por medio de un rotavapor, sometiendo la solución a una temperatura y vacío controlado. Se calculó el porcentaje de diésel extraído por peso de muestra.

2.1.6 Evaluación de la eficiencia de la decoloración

Las muestras recuperadas por los métodos anteriormente descritos se utilizaron para determinar la eficiencia en el blanqueo de diésel y se comparó con respecto a la eficiencia de la arcilla pura.

Los ensayos de blanqueo se realizaron con 40 gramos de diésel y 0.4 g de arcilla recuperada (1% arcilla). La suspensión se mantuvo en agitación durante media hora y posteriormente el diésel fue filtrado.

Se determinó el cambio de coloración y se relacionó con la eficiencia de blanqueo de las tierras recuperadas.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las tres muestras correspondientes a la arcilla lavada con solvente, incinerada y la pura comercial, fueron analizadas con un difractómetro Bruker que utilizó una radiación de cobre $K\alpha$, con un tamaño de paso de 0.04 y tiempo de 0.6 segundos.

Para la identificación de las fases presentes en el difractograma, se utilizaron las fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) utilizando el software PCPDFWIN Versión 2.2. Así mismo se calculó el parámetro de red c de la celda unitaria de la montmorillonita que está relacionado con la separación entre las capas TOT.

Se realizó el cálculo de las distancias interplanares de la montmorillonita empleando la ecuación de Bragg (ecuación 2.1):

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X en el equipo de difracción (utilizando el valor de 1.5406 Å), $d_{(hkl)}$ es la distancia entre los planos de la red cristalina, θ es el valor del ángulo de difracción o el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El cálculo del parámetro de red c de la montmorillonita se realizó empleando la fórmula de espaciamento interplanar $d_{(hkl)}$ del sistema monoclinico (ecuación 2.2).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Para el cálculo del parámetro de red c , se empleó la reflexión del plano (001), quedando las siguientes ecuaciones:

$$c = d_{001} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde d_{hkl} se calcula a partir de la ley de Bragg

$$d_{(001)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ec. 2.4}$$

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM), se llevó a cabo para las muestras de arcilla comercial pura, arcilla incinerada y arcillada tratada mediante lavados con solventes.

Para este análisis se utilizó el equipo de la marca Jeol modelo JSM-6610LV.

Para la preparación de las muestras se utilizó una cinta de carbón, la cual fue adherida en los portamuestras. Posteriormente, las muestras de las arcillas se recubrieron con una capa de oro para propiciar la conductividad eléctrica, y así obtener una mejor calidad en la micrografía.

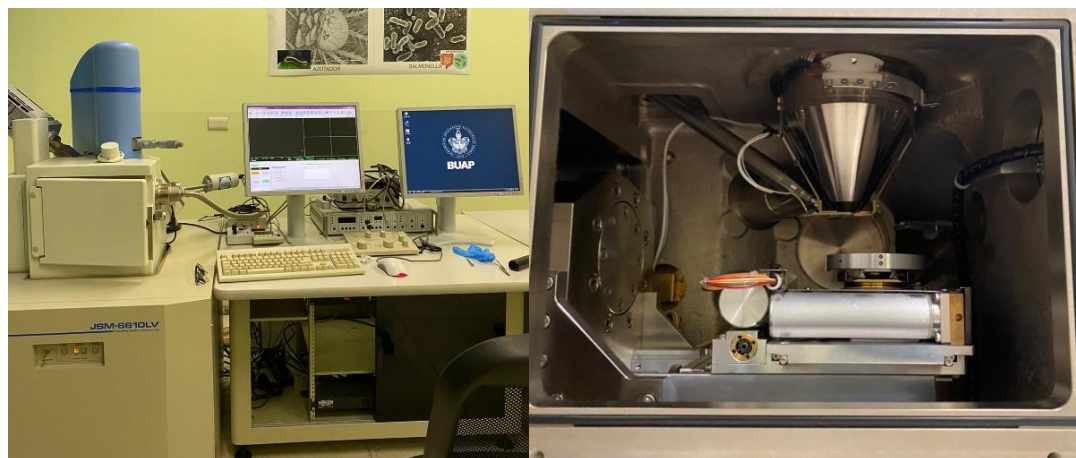


Fig 2.5 Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

2.2.3 Determinación del área específica por Adsorción/desorción de N_2 a $-196^\circ C$

Para la determinación del área específica de las muestras por el método de BET a un solo punto se utilizó el equipo Chemisorb 2750 (Figura 2.6).

La preparación de las muestras consistió en un pretratamiento para la eliminación de la humedad en la estufa marca Binder modelo FD53-UL a 125°C por 2 h.

Posteriormente, se degasificaron las muestras previamente pesadas, con un flujo de 20 mL/min de una mezcla 30% N₂ y 80% He a una temperatura de 150 °C. Las 4 muestras analizadas fueron tratadas de la misma manera.

Se procedió a realizar la medición de área, adicionando N₂ líquido que se encuentra a una temperatura de -196°C. Esa condición propicia la adsorción de moléculas de N₂ que da como resultado la medición del área específica.



Fig 2.6 Chemisorb 2750

2.2.4 Evaluación de clarificación con arcilla recuperada

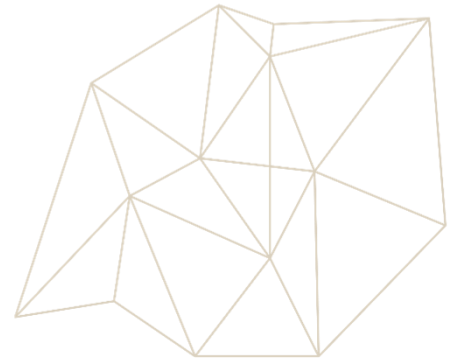
Para validar la recuperación del área específica de la arcilla, realizó la evaluación de su desempeño como arcilla clarificante. Para esto se utilizó el diésel crudo como el que se clarificó con arcilla pura.

De acuerdo con lo anterior, para la clarificación con arcilla EXMEX 1620 se dejó en agitación durante 30 min, utilizando 1% porcentaje en peso de arcilla con relación al diésel y posteriormente se compararon los resultados visualmente.

Bibliografía

Al-Zahrani, A. & Daous, M. (2000). Recycling of Spent Bleaching Clay and Oil Recovery. *Process Safety and Environmental Protection*, 78(3), 224-228. <https://doi.org/10.1205/095758200530682>

CAPÍTULO 3.
RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Reserve your right to think, for even to think wrongly is better than not to think at all.

-Hypatia

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, así como su análisis e interpretación. Se muestran los difractogramas y la interpretación correspondiente a cada muestra, así como la determinación del área específica e imágenes SEM para la descripción detallada de las características de las arcillas. Finalmente, el trabajo concluye con la evaluación de la clarificación las distintas muestras de arcilla tratadas.

3.1 Arcilla bentonita comercial

La arcilla denominada como EX MEX 1620, comercializada por la Clariant Ltd., es un mineral del tipo bentonita, obtenida de forma natural y clasificada como una arcilla catiónica.

En la figura 3.1 se observa la muestra de arcilla comercial sin utilizar, esta arcilla bentonita cálcica suele ser de color blanco o crema debido a la presencia de calcio en su composición (Vadequímica, n.d.).

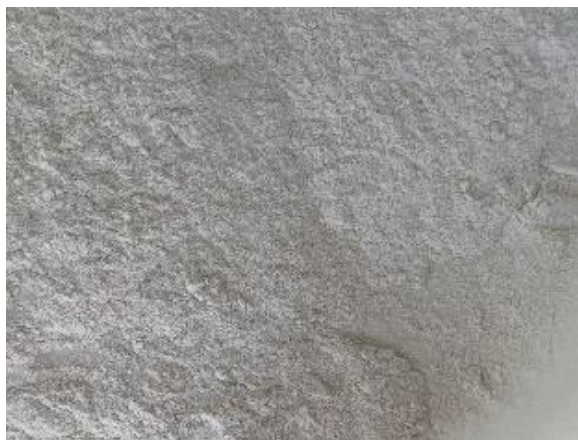


Figura 3.1 Arcilla bentonita cálcica EX MX 1620

3.1.1 Caracterización mediante difracción de rayos X de la bentonita pura

La arcilla fue caracterizada utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX) para determinar su composición mineralógica. En la Figura 3.2 se muestra el difractograma correspondiente, el cual se utilizó como referencia para observar los cambios las muestras tratadas.

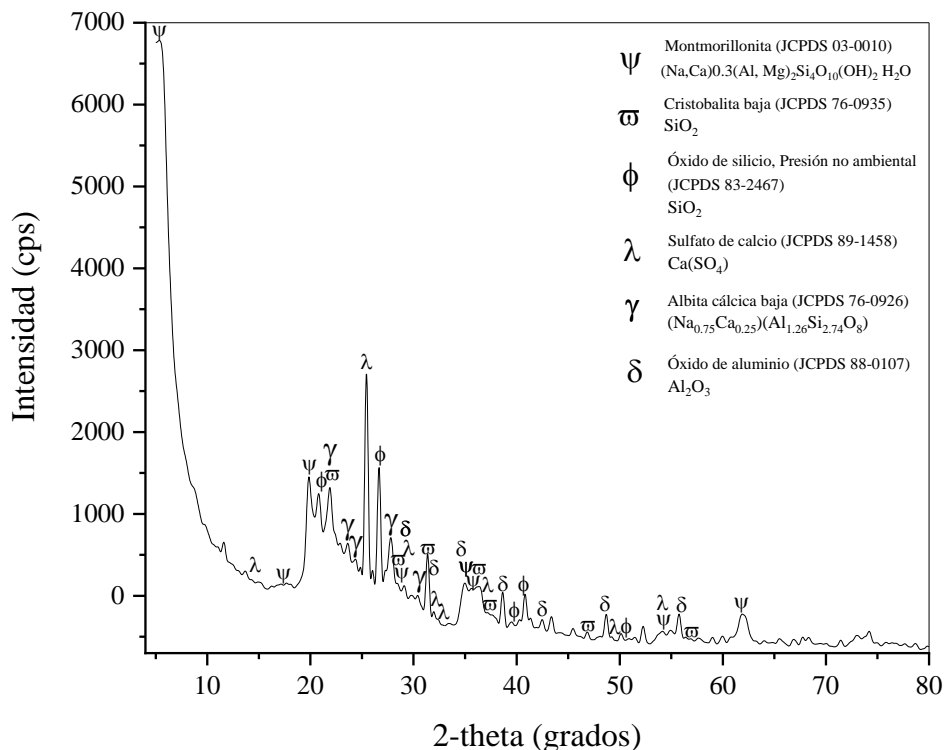


Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos X de la muestra de BT comercial de Clariant (BT-CLA)

En la muestra original se puede corroborar la presencia de montmorillonita ($(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$) como principal mineral de la bentonita, esto mediante la comparación a la ficha JCPDS #03-0010.

Las demás fases encontradas se deben a la formación natural de este mineral, el cual depende de la ubicación geográfica en la que se forme. Además, la presencia de minerales cálcicos nos indica que se trata de una bentonita cálcica (Ufer et al., 2008).

La arcilla se comercializa como activada mediante ácido, y esto podría ser la razón de la señal correspondiente a la formación de sulfato de calcio CaSO_4 identificada por la ficha JCPDS #89-1458, pues la activación se lleva a cabo con ácido sulfúrico (H_2SO_4). Es decir, el ácido sulfúrico puede reaccionar con los minerales presentes en la bentonita, dando lugar a la formación de sulfato de calcio como un subproducto de estas reacciones químicas; o simplemente por su naturaleza de ser bentónica cálcica, pues está ya contienen calcio en su estructura, y en ciertas condiciones, parte de este calcio puede formar sulfato de calcio en lugar de permanecer en la estructura de la bentonita (Macheca et al., 2022).

3.2 Clarificación de diésel con arcilla comercial pura

Los resultados de la capacidad de la clarificación de diésel con las muestras de arcilla de blanqueo virgen (BT) se observan en la figura 3.3.

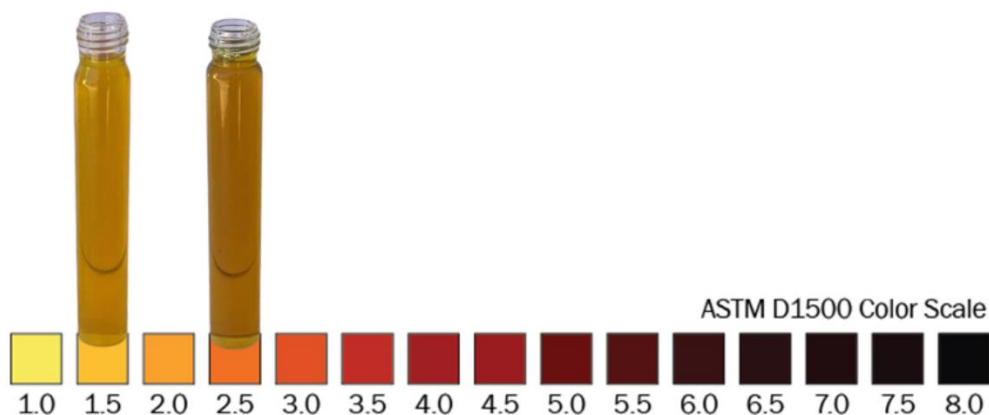


Figura 3.3 Identificación de color del diésel en la escala ASTM D1500.

La determinación visual se debe realizar de acuerdo con lo descrito en la norma, aún así, con tubos convencionales se pudo observar la diferencia luego del blanqueamiento.



Figura 3.4 Comparación de la coloración del diésel antes y después de clarificación con 1% de arcilla bentonita.

Este resultado indica un evidente cambio de color por la adsorción de partículas sólidas, hollín, sedimentos y compuestos orgánicos no deseados. De acuerdo con Zubaidi *et al.* (2021), esto se justifica con que la arcilla es efectiva para eliminar componentes polares del diésel, como ácidos grasos y compuestos nitrogenados y oxigenados. Estos componentes polares pueden contribuir a la formación de lodos y depósitos en los motores y, por lo tanto, la adsorción por parte de la arcilla ayuda a prevenir estos problemas.

El color oscuro o incluso negro característico del diésel sin tratar, se puede atribuir a compuestos orgánicos de azufre. El azufre contribuye a la formación de partículas sólidas e impurezas perjudiciales para los motores y para el ambiente (Crown Oil Ltd, 2022).

3.3 Lavado de SBE con solventes y selección de solvente para método Soxhlet

La arcilla gastada de la clarificación de diésel y secada previo al lavado, se lavó con distintos solventes y posteriormente con los que se consideraron mejor opción para este proceso, se llevó a extracción con método Soxhlet.

La modificación del solvente empleado se implementó con el objetivo de determinar si existía una diferencia perceptible en la apariencia entre la arcilla recuperada y la arcilla pura, mediante observación visual. No obstante, se observó que los cambios en la coloración no resultaron ser significativos, ya que, al emplear los cuatro solventes seleccionados, se obtuvo un resultado prácticamente idéntico en términos de coloración.

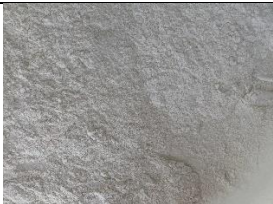
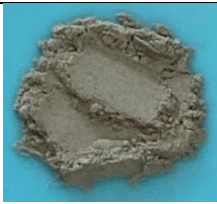
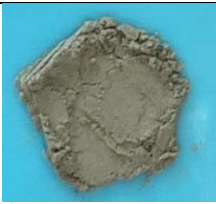

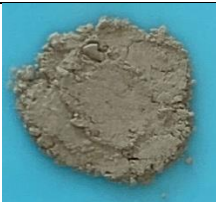
El hexano fue el solvente con el que se extrajo mayor cantidad de diésel de acuerdo con la masa final obtenida de la arcilla. Esto como se observa en la Tabla 3.1, la masa de arcilla lavada con hexano fue de 7.65 g, de los 10 g totales de muestra que se lavaron.

Los solventes como el hexano tienen una afinidad por los componentes orgánicos, como los hidrocarburos presentes en el diésel. Si la arcilla contiene contaminantes orgánicos residuales, estos pueden competir con el diésel durante el proceso de adsorción, reduciendo la eficacia de la arcilla para eliminar el diésel. El lavado con hexano elimina estos contaminantes orgánicos, dejando la arcilla más limpia, es decir, con un menor contenido de diésel adsorbido (Zubaidi et al., 2021). El lavado con hexano puede liberar los sitios de adsorción en la arcilla, lo que la hace más eficiente en la captura de moléculas de diésel y otros componentes no deseados para así volverse a utilizar.

Se evaluaron 4 solventes orgánicos (hexano, acetona, 2-propanol y éter de petróleo), de los cuales destacó el 2-propanol debido a la coloración de la arcilla con una tonalidad ligeramente más clara en comparación con las otras muestras.

El 2-propanol puede tener una afinidad diferente por los componentes del diésel en comparación con el hexano. Esto podría influir en la capacidad de la arcilla para extraer diésel durante el proceso de lavado (Labclinics, 2020).

Tabla 3.1 Comparación de arcillas recuperadas con distintos solventes y arcilla pura

	Arcilla pura MEX 1620 Clariant Ltd.	Arcilla (Hexano)	Arcilla (Acetona)	Arcilla (2- propanol)	Arcilla (éter de petróleo)
Imagen					
Apariencia		Gris oscuro	Gris claro	Gris claro	Gris claro
Relación solvente arcilla para el lavado		4 ml g ⁻¹	4 ml g ⁻¹	4 ml g ⁻¹	4 ml g ⁻¹
Tiempo de secado		4 horas a 85°C	4 horas a 85°C	4 horas a 85°C	4 horas a temperatura ambiente*
Masa recuperada después del secado		7.65 g	7.72 g	7.78 g	8.23 g

*Debido a que la temperatura de ebullición de este solvente es a 30°C, se observó que a temperatura ambiente se perdía gran cantidad del solvente.

Tabla 3.2 Cotización de solventes utilizados para lavados

Precio de solventes		
Solvente	Precios (1 litro)	Precios promedio
Acetona	\$ 255.00	\$ 442.63
	\$ 786.00	
	\$ 272.00	
	\$ 457.50	

Éter de petróleo	\$	752.25		
	\$	865.00		
	\$	481.25	\$	881.18
	\$	1,471.25		
	\$	836.13		
Hexano	\$	400.00		
	\$	533.55	\$	690.29
	\$	1,098.00		
	\$	729.60		
2-propanol	\$	239.00		
	\$	137.00	\$	280.50
	\$	381.00		
	\$	365.00		

Recuperado de: (El Crisol, s/f; Laboteca, s/f; Marvax de Mexico S.A. de C.V., n.d.)

3.4 Tratamiento 1- Lavado de arcilla con solventes mediante Soxhlet y su caracterización

Para validar que la arcilla recuperada está libre del diésel, se utilizó el método Soxhlet, que además tiene la ventaja de que se puede recuperar el solvente y el diésel, para así cuantificar cuánto solvente se requiere para realizar ese procedimiento y de cuál sería la cantidad de diésel recuperado para darle otra aplicación.

En la primera etapa, se utilizó 2-propanol. El montaje fue sometido durante 4 horas y 20 minutos. El proceso de extracción finalizó cuando se evidencia en el cuerpo del montaje, al no poseer coloración, se recupera el solvente empleado.

En la segunda etapa, se utilizó hexano, donde lo recuperado se comparó con los resultados obtenidos en los lavados con 2-propanol.

Tabla 3.3 Cuantificación de la extracción con solventes 2-propanol y Hexano

Extracción con solventes Método Soxhlet		
	2-propanol	Hexano
Masa inicial de la muestra	10 g	10 g

Masa extraída de arcilla

7.66 g

7.63 g

La masa obtenida con estos lavados es muy similar en el caso de ambos solventes, aun así, de acuerdo con Zubaidi *et al.* (2021), el 2-propanol y el hexano son solventes eficaces en la extracción de impurezas del diésel debido a sus propiedades químicas y físicas.

El hexano es especialmente útil para eliminar componentes más pesados, mientras que el 2-propanol puede ayudar a eliminar impurezas polares.

En la Figura 3.5 se muestra el montaje en el que se realizó el análisis, la cantidad de sifones cambió para cada solvente debido a la diferencia del punto de ebullición entre el hexano y el 2-propanol.

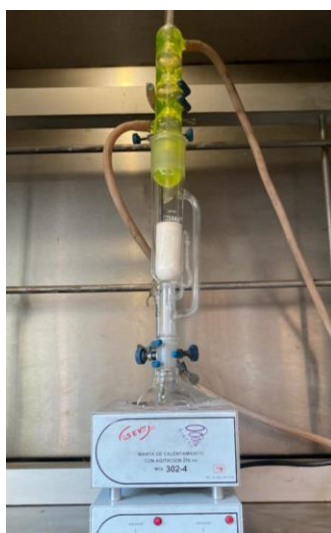


Figura 3.5 Montaje del equipo Soxhlet para la extracción del diésel en la SBE

En general, los resultados de los lavados con solventes y los lavados Soxhlet son bastante consistentes entre sí cuantitativamente, ya que arrojan un resultado de 76-77% del obtenido de arcilla lavado. Sin embargo, en el resultado cualitativo, se observó una mejora en el olor de la arcilla y en el color con el lavado Soxhlet, por lo que se considera la manera más viable de realizar los lavados además de que representa un ahorro de solventes pues se recupera y se reutiliza continuamente en los ciclos.

3.4.1 Caracterización por difracción de rayos X de la arcilla lavada

Posterior a los lavados con el solvente con método Soxhlet, la muestra se caracterizó mediante DRX para comparar con la muestra original y obtener detalles sobre la estructura cristalina después de los lavados, datos de composición y posibles diferencias entre ellas.

En el patrón de difracción de esta muestra lavada con hexano (Figura 3.6) se puede corroborar que persiste la presencia de montmorillonita $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

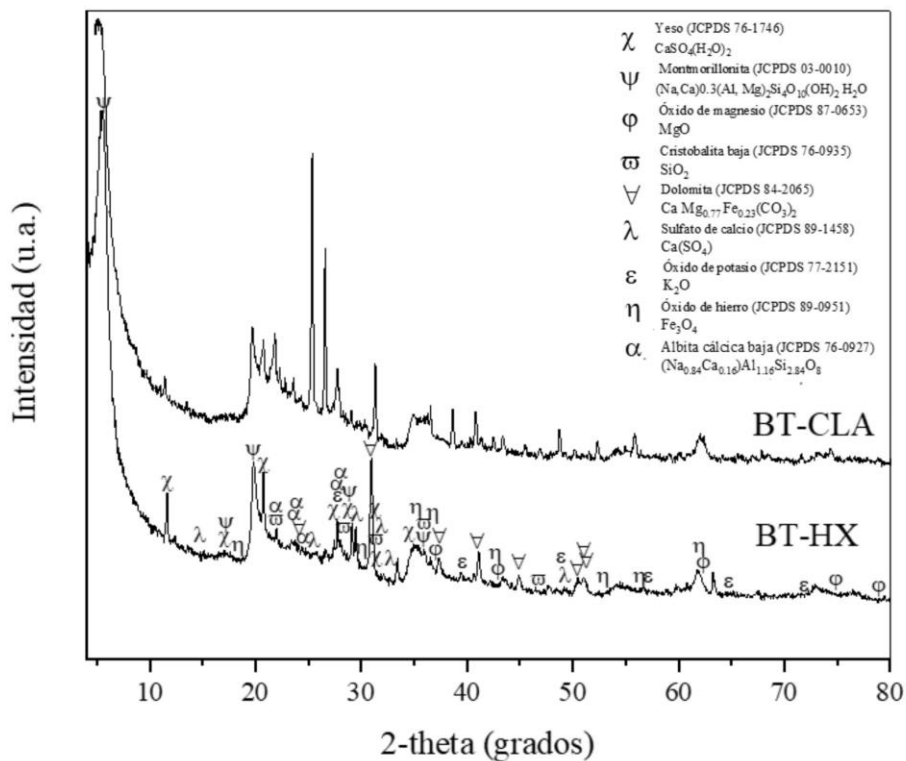


Figura 3.6 Patrón de difracción de la muestra de arcilla lavada con hexano (BT-HX) comparándose con la arcilla comercial de Clariant (BT-CLA).

Se presenta la señal de la presencia de yeso (hidrato de sulfato de calcio) con ficha JCPDS 76-1746, los picos de esta fase cristalina se observan con mayor intensidad que en las otras muestras. Esto puede ser debido a que el crecimiento de los cristales de esa fase se vio propiciada con las condiciones de lavado y de su uso como adsorbente. De acuerdo con lo descrito por Grim, R. & Güven, N. (1978), el yeso en bentonita se debe a la composición geológica y las condiciones naturales. Uno de los procesos que ocurre durante la formación de bentonita es la interacción entre los minerales presentes en las cenizas volcánicas y los

iones disueltos en el agua circundante. En este caso, el sulfato de calcio (CaSO_4) disuelto en el agua puede reaccionar con los minerales aluminosilicatos en las cenizas volcánicas para formar yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como un subproducto de la alteración química.

Además, la intensidad en la señal correspondiente a sulfato de calcio CaSO_4 con ficha JCPDS 89-1458 disminuyó en comparación a la muestra original, lo cual corresponde dado que la arcilla pura está activada ácidamente y esas condiciones de la reacción pueden ser óptimas para la formación de esa fase, que se ve afectada en el proceso de adsorción por los cambios de pH.

Aun así, la pérdida de señales de CaSO_4 en una muestra de bentonita no necesariamente indica la eliminación completa del compuesto, sino que podría indicar una concentración baja que no se detecta fácilmente por DRX (Sands, 1975; Ufer *et al.*, 2008).

Derivado de esto, se podría considerar que para obtener una estructura lo más parecida a la arcilla original, sería necesario volver a activar con ácido a la arcilla recuperada.

3.5 Tratamiento 2- Incineración de la arcilla y su caracterización

La gestión de residuos se suele tratar térmicamente, con la finalidad de obtener productos de baja masa/volumen con fines de recuperación energética y conseguir material reutilizable (Merikhy *et al.*, 2020).

Por esto, incineración de la arcilla, es una forma de reducir el residuo y descomponer y eliminar algunos contaminantes. Luego de incinerar la arcilla se obtuvo un residuo negro, cuya coloración podría deberse al contenido de carbono de la muestra, es decir, el diésel que hizo combustión en ese proceso. Este resultado se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.7 Muestra de arcilla incinerada

Se determinó que esta experimentación se tiene que realizar en una mufla a temperatura controlada y no una incineración directa en una cámara de extracción para minimizar la liberación de emisiones nocivas al aire y garantizar el cumplimiento de regulaciones ambientales.

Los productos de arcilla incinerada dependen de la materia que haya adsorbido, en la literatura se encontraron trabajos sobre pirólisis de arcilla usada para clarificar aceites comestibles (Sapawe & Hanafi, 2018), utilizando ambiente controlado y análisis TGA-DTG para determinar la temperatura de descomposición de los aceites. En eso los productos encontrados ácidos carboxílicos y los alcanos fueron las principales, obteniendo así un aceite pirolítico o bioaceite.

Para el caso del diésel se considera que la opción de pirólisis en condiciones controladas sería viable de estudiar, pues en la experimentación de la incineración directa se observó una considerable emisión de gases contaminantes. Sin embargo, como presenta Haro *et al.* (2014) en su investigación, la calcinación de arcilla utilizada en aceites comestibles si es una técnica bien estudiada que se ha usado para regenerar la arcilla recuperada por extracción Soxhlet obteniendo un porcentaje de blanqueo de aceite del 98% al ser reutilizada.

En otros trabajos, la arcilla incinerada se ha utilizado como adsorbente de contaminante del agua, demostrando eficiencia de adsorción de azul de metileno en ríos; observándose que tanto la arcilla como los materiales carbonosos de la materia adsorbida en la arcilla gastada, participan en el proceso de adsorción (Merikhy *et al.*, 2020).

3.5.1 Caracterización por difracción de rayos X de la arcilla incinerada

El patrón de difracción de la arcilla incinerada (Figura 3.8) cotejado con la muestra de arcilla comercial pura de la Fig 3.2, presenta el desplazamiento del plano basal (001) hacia un valor mayor de 2θ , que se atribuye a la expansión interlaminar de la estructura de la bentonita debido a la intercalación de moléculas o iones en las capas de arcilla (Naswir *et al.*, 2013).

Cuando se somete la bentonita a ciertas condiciones ambientales o se le añaden sustancias químicas, las capas de arcilla pueden separarse o expandirse, lo que aumenta la distancia entre los planos basales (001). Esto conduce a un aumento en el valor de 2θ en el patrón de difracción de rayos X, ya que el ángulo de difracción está inversamente relacionado

con la distancia entre los planos cristalinos. En otras palabras, cuanto mayor sea la distancia entre los planos basales, mayor será el valor de 2θ en el patrón de difracción.

Así también, después de la incineración se obtuvo una mayor presencia de óxidos, como lo son el óxido de potasio (JCPDS 77-2151), óxido de calcio (JCPDS-78-0649), óxido de aluminio (JCPDS 88-0107) y óxido de hierro (JCPDS 89-0951).

Puede observarse que algunas pierden su intensidad como en el caso del sulfato de calcio (JCPDS 89-1458), además de que se presenta el ensanchamiento de señales correspondientes a fases cristalinas que con la incineración tienden a volverse amorfas (Sands, 1975).

Aún después de estos cambios estructurales, se observa la presencia de las señales características de la montmorillonita (JCPDS 03-0010).

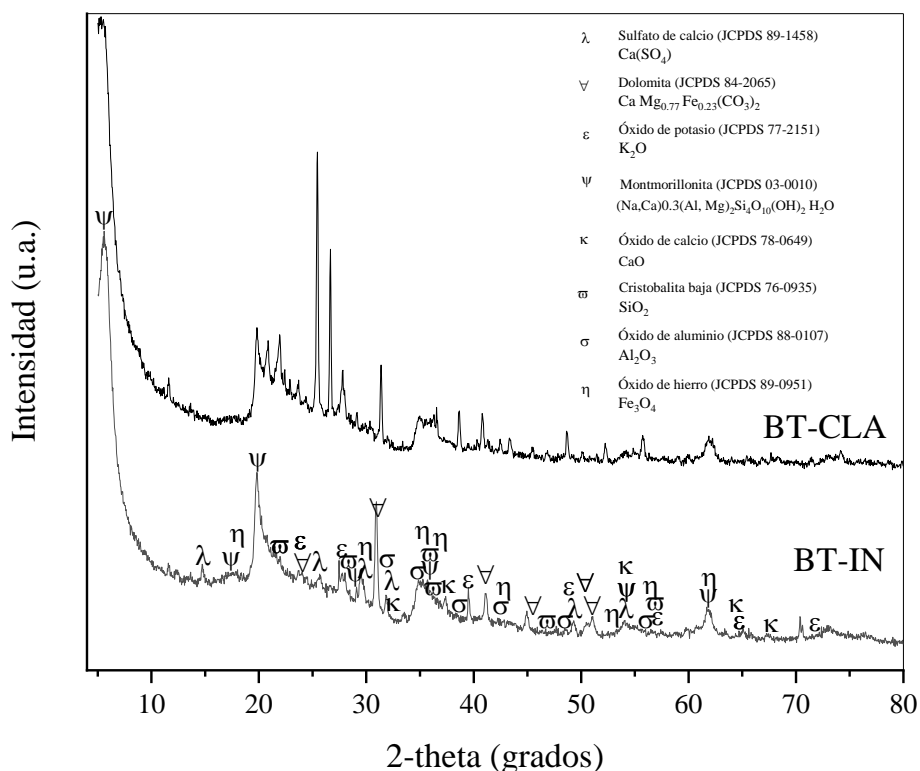


Figura 3.8 Patrón de difracción de la muestra de arcilla incinerada (BT-IN), comparándose con la arcilla comercial de Clariant (BT-CLA).

3.6 Comparación de la caracterización por difracción de rayos X de las muestras

A partir de este análisis se determinó que las muestras estudiadas exhiben una composición esencialmente montmorillonítica, caracterizándose como bentonita cálcica. En

este contexto, se detectó la señal característica para realizar la determinación de parámetro c de la celda unitaria de la montmorillonita. Este parámetro se determinó debido a la naturaleza de la montmorillonita como arcilla capaz de hincharse, cuya determinación nos da como resultado el espacio interlaminar o distancia entre las capas (Grim, R. & Güven, N., 1978).

Los parámetros de red c correspondiente a las muestras tratadas y comparadas con la arcilla pura se reportan en la siguiente tabla.

Tabla 3.4 Parámetros de red de las muestras

Muestra	c, (Å)
BT-HX	16.104
BT-IN	15.740
BT-CLA	16.716

El parámetro c corresponde a la distancia interlaminar entre las capas TOT de la montmorillonita y es congruente con los datos reportados para la bentonita cálcica. Por otra parte, las arcillas tratadas presentan un desplazamiento del plano basal (001) hacia ángulos más altos, y por consiguiente una ligera disminución en el espacio interlaminar.

En la figura 3.9 se presentan los patrones de difracción de las muestras de bentonita lavada con hexano (BT-HX), arcilla bentonita incinerada (BT-IN) y bentonita comercial (BT-CLA).

El patrón de rayos X de la bentonita exhibió picos relacionados con la estructura de montmorillonita, junto con picos adicionales relacionado con la presencia de calcio en la estructura. La muestra lavada con hexano mantiene la estructura de montmorillonita, mientras que la bentonita incinerada perdió esta estructura por las altas temperaturas a las que estuvo expuesta, propiciando la formación de otros compuestos cristalinos.

El cambio más evidente está en los valores de ángulos de 2θ que van de 20° a 30° , donde se encuentran las señales de sulfato de calcio en la bentonita pura, pues en las otras muestras pierden intensidad.

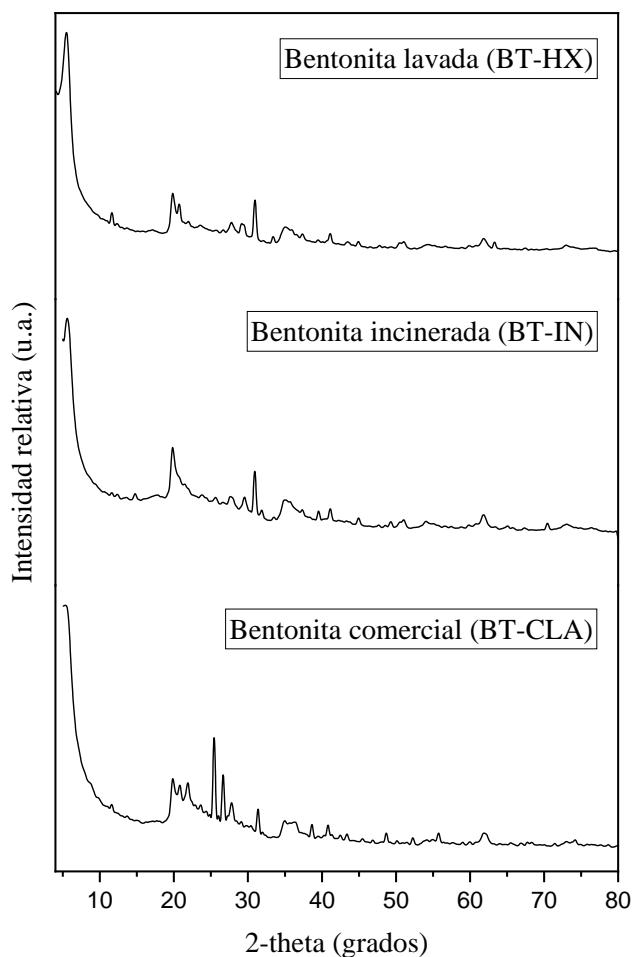


Figura 3.9 Comparación de los patrones de difracción de la muestra pura y las muestras tratadas.

3.7 Microscopía Electrónica de Barrido

Con el fin de realizar una observación morfológica y determinación del tamaño de partículas de las muestras tratadas mediante incineración y lavado se realizó la obtención de imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) a diferentes aumentos. Esto se realizó en el laboratorio Ditco de la BUAP. Las imágenes obtenidas se muestran a continuación:

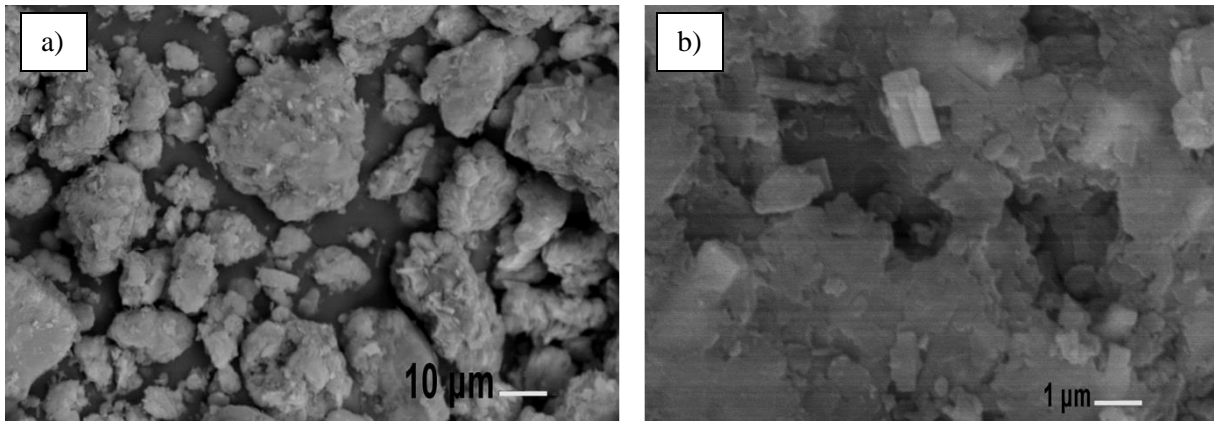


Figura 3.10 Micrografías de muestra de arcilla EX MEX 1620

Los resultados obtenidos de estas micrografías, en el caso de la Figura 3.10b, la arcilla pura exhibe una apariencia en capas o laminar.

Así mismo, la Figura 3.10a muestra que la morfología de la superficie de la bentonita presentó agregados compactos de forma irregular.

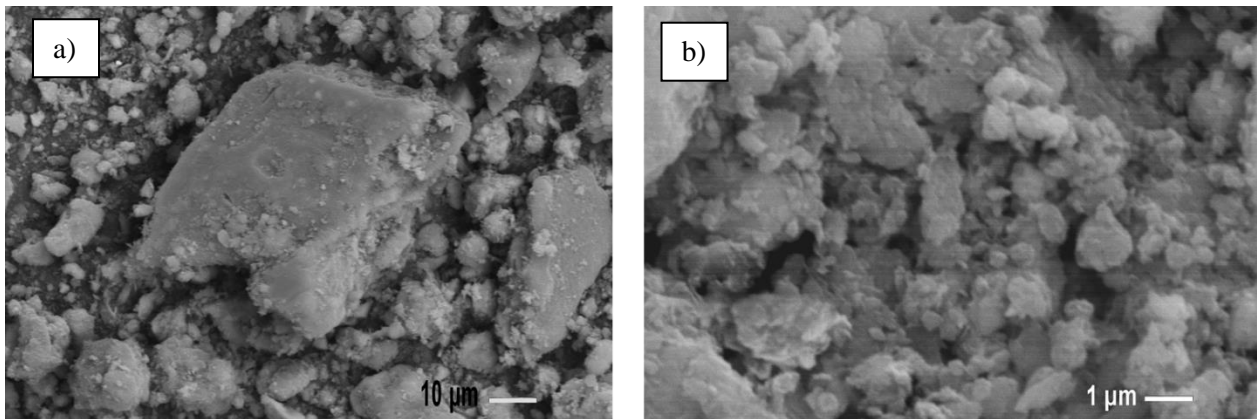


Figura 3.11 Micrografías de muestra de arcilla incinerada

En contraste con la Figura 3.11, en la micrografía de la muestra incinerada (Figura 3.11), revela la materia carbonizada, se pierde la morfología característica laminar, se observan agregados de mayor tamaño. Esto se puede atribuir a la sinterización ocurrida en las arcillas durante el proceso de incineración por las altas temperaturas que pudo alcanzar (Srisang & Srisang, 2021). Con esto, se estaría perdiendo área específica y con ello, la pérdida de sitios activos para la adsorción.

Con la alta temperatura alcanzada, las láminas colapsaron y cohesionaron homogéneamente. Confirmando así la formación de fase vítrea como se observó mediante DRX.

La imagen correspondiente a la micrografía de la arcilla lavada (Figura 3.12), documentó una morfología superficial aglomerada de las partículas de bentonita. Aun así, la superficie es un poco más rugosa y las partículas se observan menos compactas que la arcilla incinerada. También se presentan estructuras alargadas de un tamaño de 6 μm aproximadamente, que podrían ser las estructuras laminares de la arcilla vistas desde una perspectiva lateral.

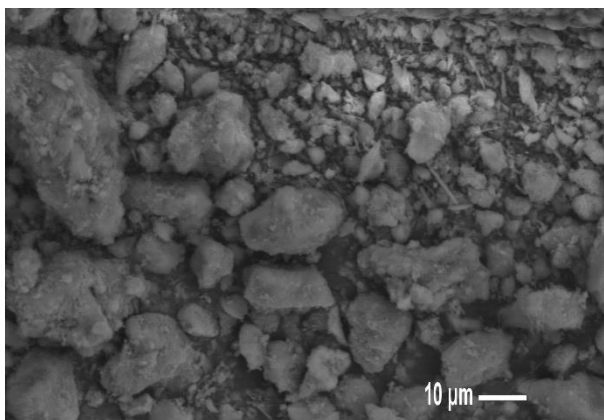


Figura 3.12 Micrografía de la muestra de arcilla lavada con hexano

3.7.1 Distribución del tamaño de partícula

También se realizó el cálculo del tamaño/distribución de las partículas de las muestras utilizando el software Image J (Bharti Airtel Ltd, 2023). Las imágenes SEM a partir de las que se midió el tamaño de partícula tienen una amplificación de 1000x y se muestran en las Figuras 3.10, 3.11 y 3.12.

El tamaño promedio de los aglomerados de la arcilla que se observan en la Figura 3.10a, es de 7.43 μm , el resultado fue obtenido y graficado con Origin 2018.

En lo que respecta a la distribución de tamaños de partícula, se determinó que la arcilla lavada exhibe tamaño promedio de partícula de 7.84 μm , mientras que la arcilla incinerada presenta un tamaño promedio de 14.92 μm . Es importante destacar que, mediante la observación microscópica y el análisis de la arcilla incinerada, se ha constatado la presencia de partículas con dimensiones mayores, alcanzando tamaños de 70 a 80 μm , lo cual no se observó en las muestras de arcilla pura ni en la lavada. Esto sugiere una modificación significativa en la morfología y el tamaño de partícula como resultado del proceso de incineración.

La arcilla tratada por el método Soxhlet se asemeja un poco más a la arcilla pura en tamaño; sin embargo, presenta una mayor fluctuación en los tamaños y las mediciones más pequeñas corresponden a las láminas observadas.

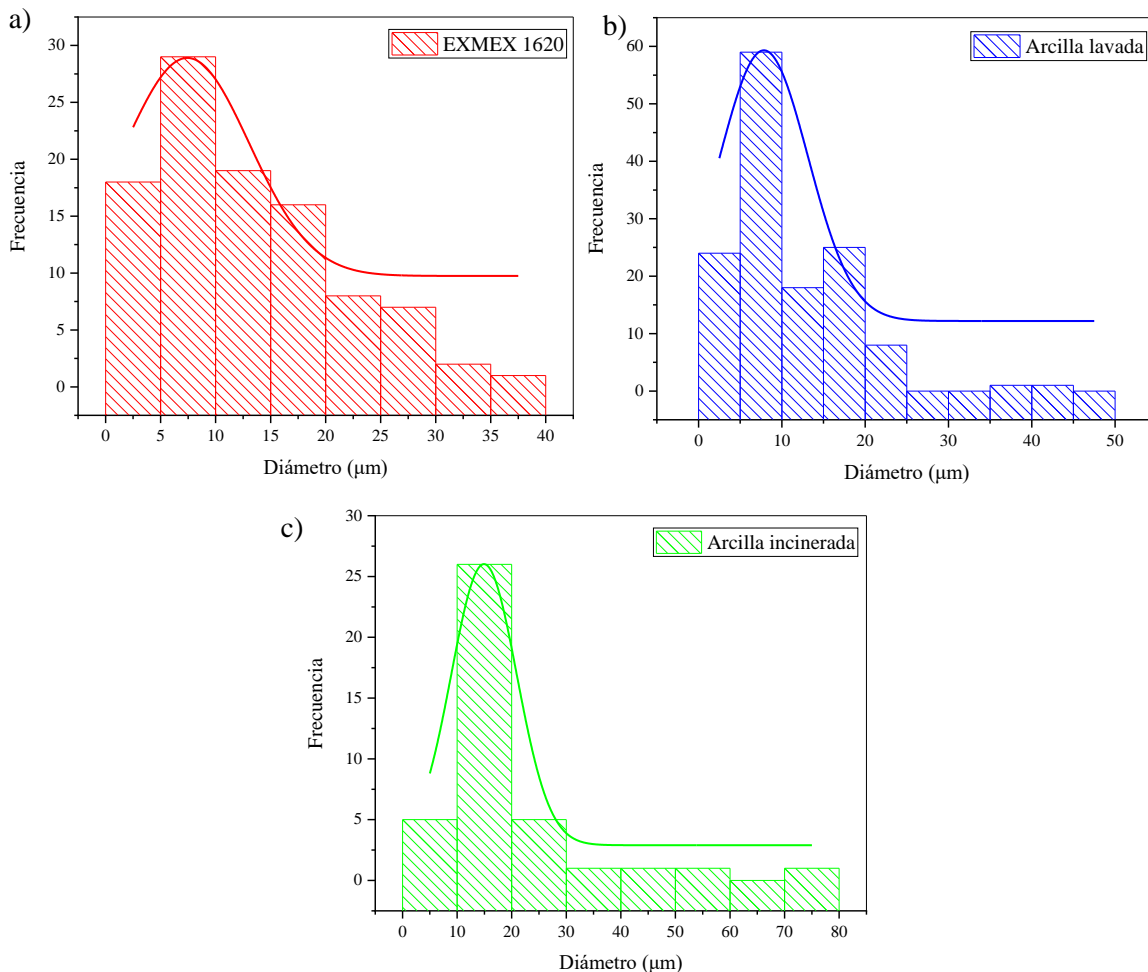


Fig 3.13 Distribución de tamaño de partícula a) EX MEX 1620, b) arcilla lavada y c) arcilla incinerada.

3.8 Espectroscopía de dispersión de energía

El análisis elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS) se utiliza con la finalidad de conocer la composición química. La bentonita natural tiene un bajo contenido de aluminio (4.41 %) y contiene un alto contenido de sílice (39.19%) (Cuevas et al., 2022).

Como se observa en la tabla 3.5, la concentración de los elementos en las muestras de arcilla se ve modificada. En primera instancia, la bentonita pura exhibió la menor cantidad de oxígeno. Así mismo, su porcentaje de magnesio es el menor y de acuerdo con la literatura esto corresponde a la activación química de la bentonita que ataca las capas octaédricas de magnesio dejando sitios activos (Senese et al., 2019).

La composición de la bentonita lavada con hexano presenta una mayor cantidad de oxígeno (53.97%), así como la diferencia de una mayor cantidad de azufre, indicando que con los lavados aún permanece entre los poros un porcentaje considerable (2.42%) de los compuestos de azufre que adsorbe la arcilla del diésel. Es decir, indicaría que los lavados con hexano no fueron eficientes para recuperar la arcilla a su estado puro. Mientras que en la arcilla incinera si se volatilizan esos compuestos y, por tal motivo, se detectó una menor cantidad de azufre.

Tabla 3.5 Caracterización química de la arcilla bentonita EX MEX 1620 pura y tratada

Muestra	Composición Química (wt%)							
	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
EX MEX 1620 pura	46.31	1.13	4.14	39.19	0.32	0.47	3.42	3.97
Incinerada	47.50	4.86	8.90	33.96	0.04	0.36	2.00	2.38
Muestra lavada con Hexano	53.97	5.83	5.46	23.60	2.42	0.64	6.02	2.06

3.8 Área específica por Adsorción/desorción de N₂ a -196°C

La superficie o área específica es donde ocurre la interacción del sólido con su entorno, ya sea gaseoso, líquido u otro sólido. Por lo tanto, su determinación es una técnica utilizada en la caracterización de materiales adsorbente.

En este trabajo se consideró como mejor solvente al que después de utilizarse para lavar la arcilla, esta presentara un mayor valor en el área específica.

En la tabla 3.6 se presentan los valores del área específica de las muestras tratadas y de la muestra pura.

Tabla 3.6 Análisis del área específica de las muestras estudiadas

Muestra	Área específica (m ² /g)
EX MEX 1620	349
Arcilla incinerada	7
Arcilla lavada con 2-propanol	52
Arcilla lavada con hexano	36

La arcilla EX MEX 1620 tiene un área específica que corresponde a un valor que entra en el intervalo para las arcillas cálcicas (Clariant, 2020). Aun así, el resultado es relativamente alto. Por ejemplo, Chen *et al.* (2016) utilizaron una arcilla con área específica de 158.46 m²/g, obteniendo adsorción de compuestos sulfurados del diésel con un 99% de efectividad. Una arcilla con esa área específica sugiere una estructura porosa con alta capacidad de adsorción.

Los valores obtenidos para las muestras lavadas por método Soxhlet distan mucho del resultado de la arcilla pura. Este comportamiento se atribuyó principalmente a la pérdida de sitios de adsorción por una aglomeración de las láminas de montmorillonita, además de que en los poros podría haber restos de diésel, solvente y humedad, que fueron adsorbidos y que no se perdieron durante la preparación de la muestra.

Es importante enfatizar que la arcilla lavada con 2-propanol presenta un valor del área específica ligeramente mayor que la lavada con hexano. Aunque en un principio se consideró que el hexano sería mejor disolvente por la afinidad con el diésel.

Es aún más evidente la pérdida del área específica de la arcilla incinerada, lo cual coincide con lo que se observa en la microscopía SEM con el aumento del tamaño de partícula por la sinterización. Esa drástica reducción de área es coherente con la pérdida de la estructura de capas de la bentonita ocasionada por la incineración.

3.9 Evaluación de clarificación con arcilla recuperada

El resultado de la clarificación con arcilla recuperada efectuó de manera visual, de lo que se observó que el cambio de color es mínimo, pero si presenta una diferencia visible.

Aunque el resultado con ambas arcillas lavadas es similar, se constata que la arcilla lavada con 2-propanol es ligeramente más eficaz que la de hexano, lo cual corresponde con el resultado de la medición de la arcilla específica.

En las Figuras 3.14 y 3.15 se aprecia la comparación del diésel crudo en el lado izquierdo y el diésel clarificado en el lado derecho. Se ve mejorada la turbidez y además el color es ligeramente más claro aproximándose al valor de 2.0 en la escala ASTM D1500.



Figura 3.14 Clarificación de diésel crudo con arcilla tratada con hexano



Figura 3.15 Clarificación de diésel crudo con arcilla tratada con 2-propanol

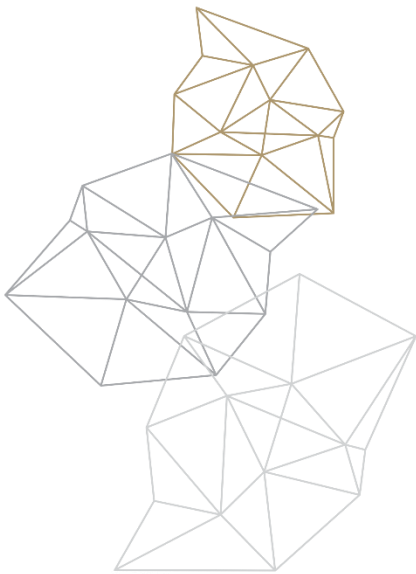
En el caso de la arcilla incinerada no se observó cambio en el color del diésel por lo tanto no se consideró viable su recuperación de esa manera para volver a usar como tierra de blanqueo.

Bibliografía

- Bharti Airtel Ltd. (2023). ImageJ (1.8.0) [Software]. <https://imagej.softonic.com/>
- Chen, T., Sapitan, J. F. F., Ballesteros, F. C., & Lu, M. (2016). Using activated clay for adsorption of sulfone compounds in diesel. *Journal of Cleaner Production*, 124, 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.004>
- Clariant. (2020). Ficha Técnica EX MEX 1620. En Clariant. Clariant Ltd.
- El crisol. (n.d.). ALCOHOL ISOPROPÍLICO DE 1L. JT BAKER. Retrieved June 5, 2023, from https://elcrisol.com.mx/alcohol-isopropilico-de-1l-jt-baker.html?gclid=Cj0KCQjwi7GnBhDXARIsAFLvH4nb1szjKacNHAB7d7RBE18FZc9_NagGlbKda5nUOE6pIHTxflJn4o4aAjqWEALw_wcB
- El crisol. (n.d.-b). Hexano de 4l. jt baker. El Crisol. Retrieved May 4, 2023
- Grim, R. & Güven, N. (1978). *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Elsevier Gezondheidszorg.
- Haro, C., De La Torr, E., Aragón, C., & ; Guevara, A. (2014). Regeneración de Arcillas de Blanqueo Empleadas en la Decoloración de Aceites Vegetales Comestibles. *REVISTA EPN*, 34(1).
- Labclinics. (2020, 16 noviembre). Factores de solubilidad al elegir un solvente. [weblab.immograf.com](https://www.labclinics.com/2020/11/16/factores-de-solubilidad-al-elegir-un-solvente/). Recuperado 27 de febrero de 2023, de <https://www.labclinics.com/2020/11/16/factores-de-solubilidad-al-elegir-un-solvente/>
- Laboteca. (n.d.). W2490 Eter de petroleo RA ACS. Laboteca. https://www.laboteca.com.mx/products/eter-de-petroleo-ra-acs?variant=18535659536435&cy=MXN&utm_medium=product_sync&utm_source=google&utm_content=sag_organic&utm_campaign=sag_organic&srsltid=AfmBOoqwVoHbyb-8To82jv43wV-2oxpgr_mvdmHUPQsInF2OfHDXy4oZfA
- Laboteca. (n.d.-b). W7630 2-Propanol RA ACS (Alcohol isopropilico ACS). Laboteca. Retrieved May 4, 2023, from <https://www.laboteca.com.mx/products/2-propanol-ra-acs-alcohol-isopropilico-acs?variant=>
- Macheca, A. D., Mapossa, A. B., Cumbane, A. J., Sulemane, A. E., & Tichapondwa, S. M. (2022). Development and characterization of Na_2CO_3 -Activated Mozambican Bentonite: Prediction of optimal activation conditions using statistical design modeling. *Minerals*, 12(9), 1116. <https://doi.org/10.3390/min12091116>

- Marvax de Mexico S.A. de C.V. (n.d.). Acetona, A.C.S. 20L. LEYVITEC Laboratorios S.A. De C.V. Retrieved May 8, 2023, from https://www.leyvitec.com/Acetona-A-C-S-20L-High-Purity,795_1643222113
- Merikhy, A., Heydari, A., Eskandari, H., & Ghahraman-Rozegar, F. (2020). Carbonized spent bleaching earth as a low-cost adsorbent: A facile revalorization strategy via response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing*, 158, 108167. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108167>
- Naswir, M., Arita, S., Marsi, M., & Salni, S. (2013). Characterization of Bentonite by XRD and SEM-EDS and Use to Increase PH and Color Removal, Fe and Organic Substances in Peat Water. *Journal of Clean Energy Technologies*, 313–317. <https://doi.org/10.7763/jocet.2013.v1.71>
- Sapawe, N., & Hanafi, M. F. (2018). Analysis of the pyrolysis products from spent bleaching clay. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 21940–21947. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.054>
- Senese, A., Hidalgo, N., & Cano, E. (2019). Caracterización de minerales no activados y activados para posible uso como sorbentes. *Revista Colombiana De Materiales*, 1(14).
- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R., & Kaufhold, S. (2008). Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays and Clay Minerals*, 56(2), 272–282. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2008.0560210>
- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R., & Kaufhold, S. (2008b). Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays and Clay Minerals*, 56(2), 272–282. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2008.0560210>
- Vadequímica. (n.d.). Bentonita, arcilla de uso industrial y profesional. Retrieved May 4, 2023, from <https://www.vadequimica.com/blog/todos-los-articulos/bentonita-arcilla-de-uso-industrial-y-profesional.html>
- Zubaidi, I. A., Al-Tamimi, A. K., & Al-Zubaidi, M. (2021). Applications of de-oiling and reactivation of spent clay. *Environmental Technology and Innovation*, 21, 101182. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101182>
- Crown Oil Ltd. (2022, January 11). Sulphur levels in diesel explained. Crown oil. Crown Oil. <https://www.crownoil.co.uk/guides/sulphur-levels-in-diesel-explained/>

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES



All sorts of things can happen when you're open to new ideas and playing around with things.

-Stephanie Kwolek

En conclusión, los procesos para recuperar la arcilla utilizada para clarificar el diésel crudo tienen un propósito de remediación ambiental y económico que fue explorado mediante el uso de lavados con solventes e incineración.

Se analizaron las muestras obtenidas por medio de difracción de rayos X y se verificó la presencia de montmorillonita como fase principal en todas las condiciones.

La arcilla lavada con 2-propanol presenta mayor recuperación de arcilla y una ligera mejora en el resultado de diésel clarificado.

De acuerdo con la microscopia SEM fue más claro evidenciar la morfología característica de la bentonita, en el análisis del residuo tratado fue clara la aglomeración y la reducción del área específica.

El área específica de las muestras es un mejor indicador del cambio en la morfología de la arcilla laminar. En ese estudio también se mostró una mayor área con el lavado con 2-propanol.

Los resultados de las pruebas de blanqueamiento indican que la actividad de la arcilla tratada mediante lavados es baja. Esto puede ser debido a que los poros de la arcilla siguen bloqueados por los compuestos adsorbidos que no se removieron en el lavado ni en la evaporación en la estufa. Por lo que un tratamiento de activación ácida de la arcilla podría volver a ser necesario para modificar la estructura de la arcilla y regenerar la disponibilidad de sitios activos.

Con base en los resultados obtenidos y la literatura revisada en este trabajo, a través de la extracción las sustancias adsorbidas en la arcilla se podría mejorar importantemente su capacidad de blanqueo. Esto debido a que se puede generar una arcilla con mayor porosidad si se emplean las condiciones óptimas en un próximo tratamiento ácido, pues se propiciaría mayor acidez superficial, y, por lo tanto, mayor eficiencia de blanqueo incluso en comparación con la arcilla pura.

Además, para un estudio completo del residuo se propondría caracterizar el diésel antes y después de ser tratado con la arcilla adsorbente.