

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



Tesis para optar al título de Magister Scientiarum en Ciencias Químicas

**DESCONTAMINACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y AMBIENTAL
DE SUPERFICIES SÓLIDAS CONTAMINADAS POR
DERRAMES DE ACEITES LUBRICANTES USADOS
MEDIANTE PROCESOS DE ADSORCIÓN, PERSORCIÓN Y
DESORCIÓN**

POR: Lic. RAFAEL JUAN TORNERO JIMENEZ
TUTOR: Dr. WALDO YAPU MACHICADO

LA PAZ – BOLIVIA
2021

DEDICATORIA

A Dios, mi padre y mi madre en el cielo
por todo su apoyo incondicional

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que forman parte de la Carrera de Ciencias Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés y en particular a:

- Dr. Waldo YapuMachicado
- Lic. Marcela Melgarejo Mercado
- Dra. Sulema Valdez Castro
- Dr. Yonny Flores Segura
- Ing. Mario Blanco
- Dr. Edgar Coronel Canaviri
- Lic. Boris ValdiviaZambrana
- Lic. SantiagoTarqui Tarqui
- Lic. Isabel Chambi Tapia

ABREVIATURAS EMPLEADAS

GC	Cromatografía de Gases
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ALU	Aceite Lubricante Usado
MS	Material Solido
S2V	Solido 2 de Viacha

ÍNDICE GENERAL

Contenido

CAPÍTULO 1:.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 MARCO TEÓRICO.....	2
1.3 JUSTIFICACIÓN	26
CAPÍTULO 2:.....	28
2.1 HIPÓTESIS NULA H_0	28
2.2 HIPÓTESIS ALTERNATIVA H_a	28
2.3. OBJETIVOS	28
2.3.1. Objetivo General	28
2.3.1. Objetivos Específicos	28
CAPÍTULO 3:.....	30
3.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1.1. Equipos	30
3.1.2. Reactivos.....	30
3.2. ETAPAS DE LA INVESTIGACIÓN	31
3.2.1 ETAPA 1. Caracterización Físicoquímica de un aceite lubricante nuevo y otro usado ..	32
3.2.1.1. Identificación de propiedades físicas y químicas de un aceite lubricante:	32
3.2.1.2. Análisis de un aceite lubricante nuevo y usado por Resonancia Magnética Nuclear .	32
3.2.1.3. Análisis de un aceite lubricante nuevo por Cromatografía de Gases	33
3.2.2 ETAPA 2. Identificación de material sólido adsorbente de aceites lubricantes usados ..	33
3.2.2.1 Selección de sólidos de libre adquisición en el mercado local.....	33
3.2.2.2 Selección de sólidos disponibles en laboratorio	33
3.2.2.3. Selección de sólidos obtenidos del trabajo de campo	34
3.2.3 ETAPA 3. Pruebas de adsorción de Aceite Lubricante Usado sobre sólidos	34
3.2.3.1 Adsorción de aceite lubricante usado sobre diferentes sólidos	34
3.2.3.2 Adsorción de ALU sobre S2V en diferentes relaciones.....	38
3.2.4 ETAPA 4. Caracterización física y química del solido adsorbente seleccionado	40
3.2.4.1 Análisis del S2V por Difracción de rayos X.....	40
3.2.4.2 (S2V) Ulexita observado en microscopio electrónico de barrido.....	40
3.2.5 ETAPA 5. Tipos de adsorción del aceite lubricante usado sobre ulexita (S2V)	40
3.2.5.1 Capilaridad ALU sobre Ulexita	40
3.2.5.2 Cinética de Adsorción	42
3.2.5.3 Adsorción ALU sobre S2V observada en microscopio electrónico de barrido	42
3.2.5.4 Adsorción de multicapas y persorción.....	43
3.2.6 ETAPA 6. Desorción aceite lubricante usado – ulexita (S2V)	44
3.2.6.1 Desorción por incineración.....	44
3.2.6.2 Desorción utilizando solventes orgánicos.....	45
3.2.6.3 Desorción utilizando ácidos, bases, agua des ionizada y agua caliente.....	45

3.2.6.4 Desorción utilizando H ₂ O a 80°C de temperatura constante.....	46
3.2.6.5 Aplicación del método en suelos contaminados por derrames de aceites lubricantes usados	48
3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	50
3.4. ANÁLISIS ECONÓMICO.....	53
3.5. ANÁLISIS AMBIENTAL	53
CAPÍTULO 4:.....	55
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1.1. Caracterización fisicoquímica de un aceite lubricante nuevo y otro usado	55
4.1.2. Identificación de material sólido adsorbente de aceites lubricantes usados	59
4.1.3. Pruebas de adsorción de aceite lubricante usado sobre sólidos.....	59
4.1.4 Caracterización física y química del sólido adsorbente seleccionado	60
4.1.5. Tipos de adsorción del aceite lubricante usado sobre ulexita (S2V)	61
4.1.6. Desorción Aceite lubricante usado de la ulexita (S2V)	64
4.1.7. Diseño experimental.....	65
4.1.8. Analisis e interpretacion del fenomeno de adsorcion.....	65
CAPÍTULO 5:.....	68
5.1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	68
CAPÍTULO 6:.....	71
6.1 BIBLIOGRAFÍA	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición media de los aceites lubricantes	16
Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del aceite lubricante	17
Tabla 3. Composición química del $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	19
Tabla 4. Características principales de los equipos empleados.....	30
Tabla 5. Características de los reactivos empleados.....	30
Tabla 6. Sustancias comerciales considerados como posibles adsorbentes	33
Tabla 7. Reactivos químicos posibles adsorbentes	34
Tabla 8. Sólidos adsorbentes obtenidos del trabajo de campo.....	34
Tabla 9. Pruebas cualitativas de adsorción	35
Tabla 10. Pruebas de adsorción de ALU/S2V	38
Tabla 11. Relaciones de adsorción en masa ALU/S2V	39
Tabla 12. Pruebas de desorción ALU/Ulexita con reactivos químicos.....	46
Tabla 13. Resultados del análisis por GC de un aceite lubricante nuevo	57
Tabla 14. Moléculas orgánicas presentes en un aceite lubricante nuevo	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Variación de una propiedad intensiva	4
Figura 2. Componentes de una adsorción.....	5
Figura 3. a) Adsorción física b) Adsorción química	6
Figura 4. Clasificación IUPAC de las isotermas de adsorción	7
Figura 5. Isotherma tipo II. Isotherma sigmoide	9
Figura 6. Angulo de contacto de una interfase liquido-solido	13
Figura 7. Estructura química de la Ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....	19
Figura 8. Adsorción Luffa cilíndrica y petróleo crudo	24
Figura 9. Adsorción bagazo de caña de azúcar y petróleo crudo	24
Figura 10. Aceite lubricante nuevo y usado	32
Figura 11. Búsqueda de material solido adsorbente (trabajo de campo).....	34
Figura 12. Producto final de adsorción ALU/S2V	40
Figura 13. Fenómeno natural de capilaridad ALU sobre Ulexita	41
Figura 14. Capilaridad del aceite lubricante usado sobre ulexita.....	41
Figura 15. Fenómeno de capilaridad con el ALU/Ulexita	42
Figura 16. Grafica de la cinética de adsorción de ALU/Ulexita	42
Figura 17. a) Cristales de ulexita b) ALU adsorbido sobre cristales de ulexita 1:1500	43
Figura 18. Desorción por incineración ALU/Ulexita a 600oC (negativa)	44
Figura 19. Desorción por incineración ALU/Ulexita a 300oC (negativa)	44
Figura 20. Desorción con solventes orgánicos ALU/Ulexita (negativa).....	45
Figura 21. Desorción ALU/Ulexita con ácidos, bases, agua des ionizada (negativa)	45
Figura 22. Desorción ALU/Ulexita empleando agua a 80°C constante (positivo).....	47
Figura 23. Espectro de Rayos X de Ulexita después de la desorción	47
Figura 24. Descontaminación de suelos contaminados por derrames de ALU	49
Figura 25. Pruebas de adsorción para diseño experimental	50
Figura 26. Espectros de C Aceite lubricante nuevo y usado.....	55
Figura 27. Espectros de 1H Aceite lubricante nuevo y usado.....	56
Figura 28. Espectro GC de un Aceite lubricante nuevo.....	57
Figura 29. Adsorción Aceite lubricante usado sobre ulexita	60
Figura 30. Espectro de Difracción de Rayos X de S2V puro.....	60
Figura 31. a) Cristales de ulexita b) ALU adsorbido sobre cristales de ulexita 1:1500	61

RESUMEN

La existencia de aceites lubricantes usados en el mundo representa un problema de contaminación ambiental de alta prioridad para la humanidad y se agrava cuando estos líquidos entran en contacto con superficies sólidas (suelos o materiales de superficies definidas) por derrames accidentales o no recubriendo y contaminando estas superficies; para descontaminar estas superficies, el presente trabajo de investigación ha caracterizado un aceite comercial nuevo y otro usado mediante análisis por RMN y GC-MS confirmando la estabilidad química y física en el tiempo de las moléculas que componen estos aceites (alcanos de cadenas lineales y largas, ciclo alcanos, aromáticos, halógenos y otros) y que permanecen inalterables en el tiempo aun después de haber sido sometidos a trabajos de altas presiones y altas temperaturas generalmente en motores de combustión interna. Con el fin de descontaminar superficies cubiertas con aceites lubricantes usados, se ha propuesto identificar un material sólido capaz de adsorber el aceite lubricante usado de la superficie del sólido contaminado, extrayendo de esta manera dicha sustancia. El método involucra procesos fisicoquímicos de adsorción, desorción y desorción. La ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) fue identificado como el material sólido capaz de adsorber el aceite lubricante usado y ha sido confirmado esta adsorción mediante análisis de difracción de Rayos X y observaciones en microscopio electrónico de barrido a escala 1:2000, donde se observa que las moléculas de aceite usado se adsorben sobre los cristales de ulexita que tienen la forma triclinica, asimismo, en el proceso de adsorción se produce el fenómeno de capilaridad donde el aceite lubricante usado asciende por los resquicios vacíos de los cristales de ulexita hasta alcanzar un equilibrio con la presión atmosférica. Este fenómeno que se produce es un aspecto importante que se ve reflejado al momento de extraer el aceite de una superficie sin necesidad de aplicar alguna acción mecánica. La relación de adsorción óptima de aceite lubricante usado y ulexita es de 5:1 en masa. El producto final obtenido (aceite lubricante usado/ulexita) puede ser dispuesto para almacenamiento como cualquier sólido o ser sometido a un proceso de desorción que revierta el proceso de adsorción utilizando agua potable a 80°C constante hasta que se revierta todo el proceso, es decir todo el aceite lubricante se separe de la ulexita. En este

proceso de desorción la ulexita nuevamente es rehidratada, razón por la cual puede esta ulexita ser reutilizable. El rendimiento es proporcional al tiempo de exposición de la mezcla de aceite lubricante ulexita al agua a 80°C, mínimo 30 min, máximo dos horas para una separación total, la experiencia fue repetida en 25 oportunidades obteniendo un coeficiente de variación de 5,61 que entra en el rango de excelente, validando la investigación realizada.

CAPÍTULO 1:

1.1 INTRODUCCIÓN

El uso de aceites lubricantes en motores de vehículos y maquinas conduce a la generación de aceites lubricantes usados y la disposición final de estos provoca un problema ambiental mundial. Este problema se expande, si por derrames accidentales estos líquidos entran en contacto con sólidos tales como suelos o materiales de superficie definida contaminando estos cuerpos.

Los aceites lubricantes usados son sustancias químicas líquidas compuestas de moléculas orgánicas altamente estables y el medio ambiente no tiene la capacidad fisicoquímica de degradarlos; la estabilidad química alcanza a más de 200 años después de su uso, aspecto que dificulta opciones de disposición final.

En nuestro medio, se observa derrames de aceites lubricantes sobre suelos en proximidades de unidades comerciales de servicios que se dedican a realizar cambios de aceites de motores, reparación de motores y otros, donde los suelos contaminados con aceites lubricantes usados permanecen inalterables en el tiempo.

El mercado comercial internacional ofrece algunos productos para responder ante derrames de aceites lubricantes que contaminan superficies; sin embargo, los elevados costos y la confidencialidad de su composición limitan su uso en nuestro medio. En Bolivia no se tiene identificado materiales certificados que sirvan para su aplicación en derrames de aceites lubricantes usados y que coadyuven a la descontaminación de superficies, además de tener costos económicamente accesibles. Por tanto, es necesario investigar materiales que permitan solucionar este problema ambiental en nuestro país.

1.2 MARCO TEÓRICO

A 20 años del derrame de petróleo en el río Desaguadero se recuerda que el 30 de enero del año 2000, la empresa transportadora de hidrocarburos TRANSREDES causó uno de los sucesos más nefastos para el medio ambiente de la región. En efecto, en el sector de SicaSica se produjo la ruptura del ducto que transportaba petróleo de Bolivia a Chile. Se derramaron, aproximadamente, 29.000 barriles de petróleo reconstituido en el río Desaguadero, afectando la flora, fauna, suelos y agua de más de un millón de hectáreas y a 127 comunidades de los departamentos de Oruro y La Paz.

Se dice que los efectos más peligrosos a la salud de residuos de petróleo son invisibles. El BTEX (benceno, tolueno, etíl benceno y xileno) es un grupo de compuestos orgánicos volátiles encontrados en los residuos de petróleo.

Producto de este derrame, se realizó una Auditoría Ambiental a la empresa TRANSREDES por haber ocasionado el derrame de petróleo en el río Desaguadero. La empresa auditora dictaminó una compensación económica (que ascendía a unos 6,5 millones de dólares americanos) por haber causado pérdidas en los cultivos, pastos nativos, mortalidad de ganado, etc. Esta compensación resultó finalmente insuficiente ante los muchos temas que no fueron atendidos y que quedan aún pendientes:

- Monitoreo ambiental (aguas, suelos y bentos) que deberían efectuarse a lo largo del río Desaguadero, situación que correspondería efectuarse periódicamente en coordinación con la autoridad ambiental y los comunarios.
- El derrame ocasionó la desarticulación de la estructura organizativa comunitaria conflictos entre comunidades, a la vez entre familias de una misma comunidad e inclusive conflictos en la unidad familiar (entre hermanos, padres e hijos).
- La Auditoría Ambiental estableció que la empresa debería efectuar un monitoreo de la salud a toda la población que estuvo expuesta al derrame.

Aún existen deudas pendientes que tiene TRANSREDES con las comunidades del departamento de Oruro. La autoridad ambiental de ese entonces, el Viceministerio de Recursos Naturales y Medio Ambiente, había aplicado una multa equivalente a la suma de 1,9 millones de dólares por haber infringido la Ley de Medio Ambiente. A esa sanción se sumó otra multa de alrededor de 100 mil dólares por no haber tramitado su licencia ambiental para el depósito de los suelos impregnados con petróleo en la localidad de SicaSica. El derrame de petróleo también contribuyó en la reducción de los peces y de la flora y fauna del lago Poopó. Como también la calidad del agua y de los sedimentos que en su momento fueron denunciados por los comunarios.

Fisicoquímica de superficies

Los sólidos, líquidos y soluciones presentan muchas propiedades que son explicables solo en función de la acción de sus superficies. Que incluyen la tensión superficial, fuerzas interfaciales de adsorción, dispersión de líquidos en las superficies, filmes de superficie insolubles, actividad catalítica de diversas superficies de sólidos en muchos tipos de reacciones químicas, y otros aspectos que son estudiados por fisicoquímica de superficies (Prupton, 1992).

Fase

Fase es una región del espacio con propiedades intensivas (como presión, temperatura, concentración) constantes.

Interfase

Si se tiene dos fases en contacto, se genera una zona de transición entre ambas denominada interfase, donde las propiedades van cambiando de valor de una fase hasta el valor que adquieren en la otra. La interfase es por tanto una región no homogénea, cuyas propiedades intensivas cambian con la posición, ejemplo en la Figura 1 se tiene el caso de la concentración (Caballero, 2009).

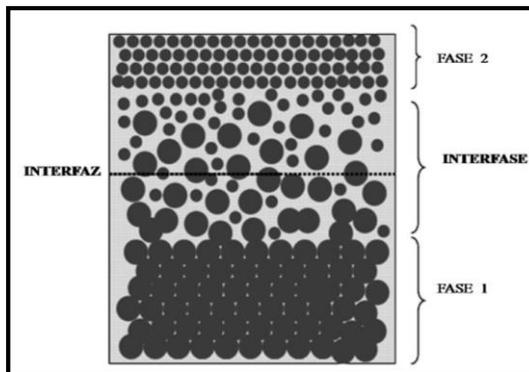


Figura 1. Variación de una propiedad intensiva
Fuente: Montes Ruiz (2009)

En la mayoría de sistemas la fracción de moléculas de la región interfacial es muy pequeña y la influencia sobre las propiedades del sistema es despreciable. Normalmente el espesor de la región interfacial se limita a unos pocos diámetros moleculares (normalmente de 3 a 4 capas de moléculas) e implica por tanto a una proporción pequeña de moléculas del sistema. Las interfases se manifiestan en los tres estados de la materia, sólido, líquido y gaseoso; por tanto, pueden existir interfases de tipo: gas-líquido, gas-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido y sólido-sólido.

Adsorción

Una propiedad importante de las superficies sólidas o líquidas es la adsorción, que indica la existencia de una sustancia extraña sobre la superficie del líquido o sólido. En los sólidos, hay que hacer una distinción entre “adsorción” y “absorción” pues mientras lo primero significa un exceso de concentración de sustancia extraña en la superficie del sólido, lo último implica una penetración más o menos uniforme del sólido por la sustancia extraña (Pons, 1985).

Los fenómenos de adsorción son tan diversos, que es difícil encontrar relaciones entre adsorbente y adsorbato. Un tratamiento cuantitativo de estos fenómenos es difícil y queda frecuentemente restringido a un tratamiento cualitativo. La poca reproducibilidad de estos procesos se explica por el hecho de que la adsorción depende de diferentes factores; no solamente es importante la presión, la temperatura y la concentración del material que va

a ser adsorbido, sino que también hay variables difícilmente medibles tales como el área superficial real y las propiedades químicas y físicas de esta superficie. Esta última puede variar de acuerdo con el tratamiento precedente o historia de la muestra. La superficie puede ser, por ejemplo, altamente pulida, áspera, fragmentada, porosa, cristalina, amorfa, tensa o grasosa. Es también de importancia el grado de dispersión del adsorbato y el tipo de medio de dispersión(Gordon, 1977).

Las moléculas de un compuesto en solución resultan adsorbidas en la superficie de un sólido a través de la reacción química (quimisorción) o por fuerzas físicas, Figura 2 (por ejemplo, las de Van der Waals). Los enlaces químicos son más fuertes y más difícilmente reversible que las uniones físicas. En la mayoría de los casos, la quimisorción es básicamente permanente, mientras que la adsorción física es fácilmente reversible. La quimisorción limita el transporte y fija los contaminantes. La adsorción se ve afectada por varios factores, de los cuales, los más importantes son las propiedades del compuesto contaminante (por ejemplo, estructura molecular, carga, polaridad y solubilidad en agua). Por lo general, un aumento de temperatura o de humedad se traduce en una menor adsorción.

Los componentes de una adsorción son el adsorbato y el adsorbente:

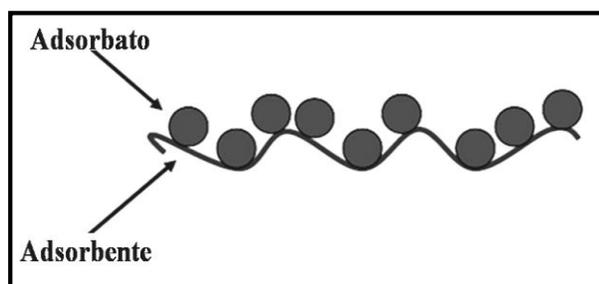


Figura 2. Componentes de una adsorción
Fuente: Gordon, 1997

Las principales características que debe poseer una sustancia sólida para ser considerada como adsorbente son: a) Sustancia sólida, b) No contaminante, c) Existencia en grandes cantidades, d) Uso irrestricto, e) Residuo de operaciones industriales, f) Disponibilidad inmediata, g) Fácil transporte, h) Área superficial extensa, i) Costo bajo, etc.

Tipos de adsorción

El estudio de la adsorción de varios gases en las superficies de los sólidos revela que las fuerzas operativas no son siempre iguales. Generalmente se reconocen dos tipos de adsorción, esto es, una física (Figura 3) o de van der Waals y otra química o activada. La primera se caracteriza por sus bajas energías del orden de 10,000 cal/mol de adsorbato y por el hecho de que el equilibrio es reversible y se establece rápidamente. Las fuerzas que intervienen son de igual naturaleza a las que desvían los gases de su conducta ideal, es decir, son del tipo de van der Waals. Por otro lado, la adsorción activada o química (Figura 4) viene acompañada de cambios energéticos más acentuados y que varían desde 20,000 hasta 100,000 cal/mol, lo que ocasiona un enlace mucho más firme de adsorbente a la superficie del adsorbato. Como estas energías son de igual magnitud a los que tienen lugar en las reacciones químicas resulta evidente que la adsorción química es una combinación de las moléculas de adsorbente con la superficie formándose un compuesto sobre esta. En general, la adsorción química es más específica que la física y se presenta solo cuando hay tendencia a la formación de un compuesto entre un gas y el adsorbente. Sin embargo, puesto que las fuerzas de van der Waals no son de naturaleza específica es posible encontrar una adsorción física en muchas ocasiones, aunque quizá enmascarada por la de tipo químico que es más fuerte (Prutton, 1992).

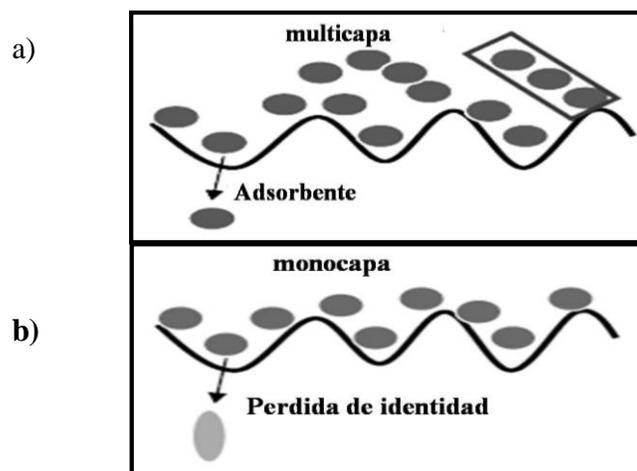


Figura 3. a) Adsorción física b) Adsorción química
Fuente: Gordon, 1977

Isotermas de adsorción

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción a una determinada temperatura, es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, para el caso de gases o vapores, la concentración de la fase líquida, para el caso de líquidos. Esta relación se conoce como Isoterma de Adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

La Unión internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC) propuso seis tipos de isotermas de adsorción (Figura 4).

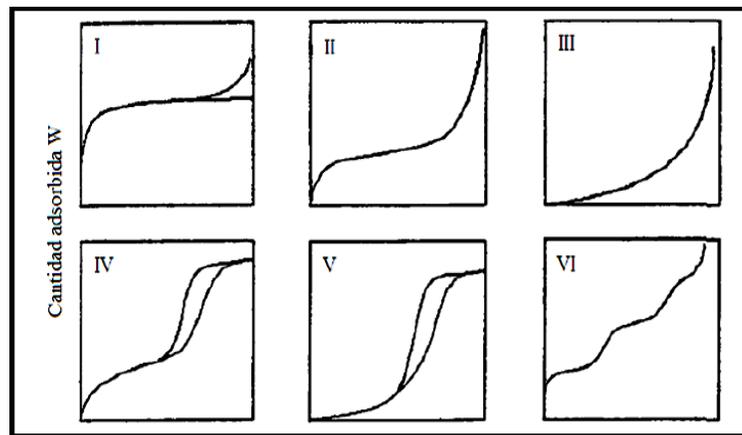


Figura 4. Clasificación IUPAC de las isotermas de adsorción
Fuente: IUPAC

Isoterma de tipo I es la isoterma de Langmuir. En el caso de adsorción física, las isotermas del tipo I representan la presencia de microporos donde las moléculas son adsorbidas por llenado de las mismas. Los carbones activados ordinarios tienen este tipo de isotermas de adsorción para el N₂ a 77°K (Albesa, 2011).

Isoterma de tipo II es la más conocida y la teoría de adsorción multicapa para este tipo de adsorción fue originalmente desarrollada por Brunauer Emmett y Teller (BET). Describe el proceso de adsorción multicapa y sugiere la presencia de superficies no porosas a macro porosas. El carbón negro de humo no poroso muestra una isoterma de adsorción de N₂ que es representativa del tipo II, y ha sido usada como la isoterma de adsorción estándar para comparar gráficos (Albesa, 2011).

Isoterma de tipo III se origina a partir de superficies macroporosas o no porosas que interactúan muy débilmente con las moléculas del adsorbato. La isoterma de adsorción de SO₂ sobre carbón negro de humo no poroso es de este tipo(Albesa, 2011).

Isoterma de tipo IV tiene información útil sobre la estructura mesoporosa través de su curva de histéresis, es decir, ramas de adsorción y desorción diferentes. En el rango de bajas presiones el vapor se adsorbe sobre la pared de los mesoporos en multicapas, y luego a altas presiones, el vapor se condensa en el espacio de los mesoporos bajo la presión de vapor saturado P_0 . Esta es la llamada condensación capilar(Albesa, 2011).

Isoterma de tipo V es similar a la isoterma de tipo IV, pero con interacción muy débil entre la molécula y la superficie del sólido. En consecuencia, casi no se observa un aumento inicial al comienzo de la adsorción. La isoterma de adsorción del H₂O sobre carbón activado como pocos grupos funcionales superficiales pertenece a este tipo(Albesa, 2011).

Isoterma de tipo VI es una isoterma de adsorción escalonada, cuyos escalones están vinculados a las transiciones de fase al completarse la adsorción de cada capa molecular, o en diferentes caras cristalinas del sólido. Estas isotermas corresponden a la adsorción de vapores(Albesa, 2011).

Isoterma de Langmuir

Asume que la adsorción ocurre en sitios específicos de la superficie del adsorbente y en cada uno de ellos se puede acomodar solo una molécula para una cobertura monocapa. Además, las moléculas adsorbidas no pueden migrar a través de la superficie o interactuar con moléculas vecinas y la energía de adsorción es la misma en todos los sitios. A partir del modelo de isoterma de Langmuir se puede estimar la capacidad máxima de adsorción producida por el cubrimiento completo en monocapa de la superficie adsorbente(Castellar Grey, 2013).

La isoterma de Langmuir puede expresarse como:

$$\frac{x}{1/M} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} x \frac{1}{Ce}$$

donde:

- x Masa de adsorbato (mg)
- M Masa de adsorbente (mg)
- Ce Concentración de soluto restante en equilibrio (mg/L)
- a Es el coeficiente (constante)
- b Cantidad de adsorbato necesario para formar una monocapa completa sobre la superficie y así incrementar el tamaño de la molécula (constante).

La grafica de $(1/(x/M))$ versus $(1/Ce)$ da una línea recta que permite encontrar las constantes.

Isoterma de Freundlich

Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades Figura. 5; en primer lugar ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto, para un crecimiento multicapa (Prutton, 1992). La linealización del modelo de Freundlich se presenta por la ecuación:

$$\log \frac{x}{M} = \log Kf + \frac{1}{n} x \log Ce$$

donde:

- x Masa de adsorbato (mg)
- Ce Concentración de soluto restante en equilibrio (mg/L)
- M Masa de adsorbente (mg)
- Kf y n Constantes derivadas de la gráfica (X/N) versus Ce sobre papel logarítmico que produce una línea con la pendiente $1/n$ y un intercepto en Kf .

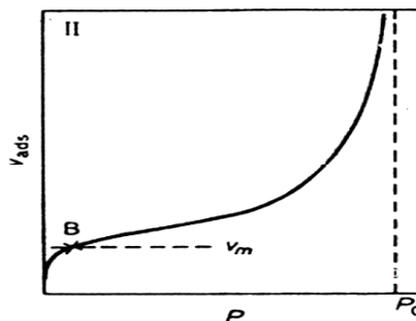


Figura 5. Isoterma tipo II. Isoterma sigmoide

Fuente: Prutton 1992

Persorción

Por análisis mediante rayos X se sabe que en las zeolitas las moléculas de agua no se encuentran retenidas por enlaces de valencia ordinarios, sino que se hallan sencillamente encajadas en los espacios vacantes de la red atómica del aluminio, silicio, oxígeno y metales. En las deshidrataciones se elimina el agua y los espacios pueden ser ocupados por otras moléculas; las zeolitas deshidratadas son, por tanto, buenos agentes adsorbentes. La zeolita chabasita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), parcialmente deshidratada adsorbe fácilmente vapores de agua y de alcoholes metílico y etílico, aunque los de benceno, éter y acetona no son adsorbidos. El diferente comportamiento de las sustancias en estos dos grupos se atribuye a sus dimensiones, ya que la chabasita actúa como un verdadero tamiz molecular permitiendo la entrada solo a las moléculas de tamaño inferior al de los espacios vacantes en la red ocupados primitivamente por las moléculas de agua. Para distinguir entre este y otros tipos de adsorción J. W. MacBainha sugerido el nombre de persorción: esta difiere de la disolución sólida verdadera, solo en el hecho de que no es completamente uniforme en todo el sólido. Es probable que la persorción se presente en los carbones muy activos, y quizá en cierto grado en el gel de sílice; la oclusión del hidrogeno por paladio puede muy bien ser un caso extremo de adsorción activa y de persorción combinada (Glasstone, 1957).

Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares o de van de Waals, que conducen a la atracción se debe a tres acciones: a) orientación, b) inducción y c) efectos de dispersión y d) repulsión entre las moléculas cuando estas se aproximan muy estrechamente.

a) El efecto de orientación, presente solo en moléculas con dipolos eléctricos permanentes, surge de las atracciones y orientaciones que aquellos dipolos ejercen entre sí. En moléculas con un momento dipolar μ esta fuerza de atracción entre un par de moléculas se demuestra que es:

$$f_o = (4 \mu^2 / kT) 1/r^7$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, y r distancias de separación de las moléculas. La presencia de dipolos permanentes causa polarización en las moléculas vecinas, y por tanto dipolos inducidos.

b) El efecto de inducción resulta de la interacción de los dipolos inducidos y permanentes conduce a una fuerza atractiva, f_i entre un par de moléculas dada por

$$f_i = (12 \alpha \mu^2) / r^7$$

Donde r y μ tienen el mismo significado que antes, mientras que α es la polarizabilidad de las moléculas.

c) El efecto de dispersión fue señalada por F. London, quien mostro que debido a las vibraciones de las nubes de electrones con respecto a los núcleos de los átomos en una molécula se forman diminutos dipolos instantáneos de una orientación específica. Estos dipolos inducen otros en los átomos vecinos, los que interactúan con los originales y producen atracciones moleculares. Para un par de moléculas la fuerza atractiva, f_a debida a este efecto dispersivo, está dada por

$$f_a = (9h\nu_0 \alpha^2) / r^7$$

donde h es la constante de Planck, y ν_0 es una frecuencia característica para la oscilación de la distribución de carga.

d) La repulsión entre las moléculas nace de la interacción, en una aproximación estrecha, de las atmósferas de electrones y núcleos de los átomos de una molécula con los de otra. Como resultado se produce una fuerza, repulsiva, f_r cuya magnitud se representa por:

$$f_r = -B / r^n$$

Donde B es una constante para una sustancia dada y n puede variar de 10 a 13. Sumando algunas ecuaciones $f = f_0 + f_i + f_d + f_r$ se tiene $f = (A/r^7) - (B/r^n)$ donde $A = (4 \mu^4 / RT) + (12 \alpha \mu^2) + (9h\nu_0 \alpha^2 / 2)$, de f se ve que las fuerzas atractivas entre las moléculas son inversamente proporcionales a la séptima potencia de la distancia entre ellas, mientras que la fuerza de repulsión es proporcional a la inversa de una potencia más elevada de la distancia. De la última ecuación se enseña que en las moléculas que no tienen momento de dipolo permanente, es decir, $\mu = 0$, solo operan fuerzas de dispersión, y de aquí que estos son responsables de las de van der Waals en sustancias como los gases raros, H_2 , Cl_2 y las de

cadena de hidrocarburos. Para moléculas que tienen momentos de dipolo permanente, todos los efectos contribuyen a las interacciones de van der Waals observadas (Prutton, 1992).

Calor de adsorción

La baja conductividad térmica del adsorbente produce resultados registrados inexactos y el consiguiente efecto retardador en la transferencia de calor al artificio de medida de temperatura, y debido también a que la adsorción no es uniforme en todo el material. Los investigadores modernos han ideado aparatos con el objeto de eliminar estas fuentes de error. Se ha indicado en ocasiones que el calor diferencial de adsorción aumenta hasta un máximo y después disminuye al aumentar el grado de adsorción. Sin embargo, los responsables de esta conclusión son los errores experimentales y se sabe en la actualidad que los calores de adsorción disminuyen con uniformidad casi invariable desde el comienzo de la adsorción. La razón de ello no está clara: puede ser debido al hecho de que las primeras cantidades de gas que se adsorben se unan a las partes más activas de la superficie, o que sobre estas se presente más de un tipo de adsorción (Glasstone, 1957).

Porosidad

Característica principal de las sustancias sólidas denominadas adsorbentes. La porosidad es una estructura típica que incluye grietas a nivel molecular, que presentan los sólidos que tienen esta naturaleza (Yapu, 1985).

Adhesión y ángulo de contacto

Los sólidos y líquidos tienden siempre a minimizar su superficie, con objeto de hacer decrecer la energía libre superficial. En los líquidos, la superficie de equilibrio origina curvas cuyo radio depende de las diferencias de presión. Se define la tensión superficial como la presión que ejerce tangencialmente a lo largo de la superficie (Rodríguez, 1965). La forma de una superficie curva nos permite determinar la tensión superficial de un líquido cuando está en equilibrio con su propio vapor; o determinar la “tensión de la

interfase” si la gotita está en contacto con una sustancia diferente (gas, líquido o sólido) en lugar de estar en equilibrio con su propio vapor. La tensión de la interfase se determina midiendo el “ángulo de contacto” Figura 6 en las interfases líquido-sólido o sólido-vapor.

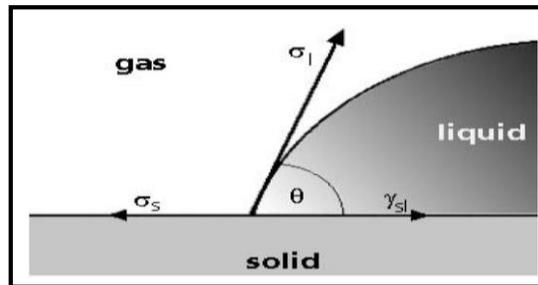


Figura 6. Ángulo de contacto de una interfase líquido-sólido
Fuente: elaboración propia

La experiencia dice que a un pequeño ángulo de contacto entre el líquido y el sólido corresponde a una mayor facilidad para el esparcimiento del líquido sobre la superficie (adherencia), llegando el ángulo $\theta \leq 0$ mayor facilidad del líquido para mojar la superficie (Rodríguez, 1965).

El trabajo de adhesión varía desde 40 erg/cm^2 para un par sólido-líquido de baja tensión superficial, hasta valores de 140 erg/cm^2 o superiores en sistemas con alta tensión superficial antes de la adhesión. Suponiendo que tenemos aproximadamente 10^{13} moléculas/cm² (ya que los líquidos de mayor adhesión son los polímeros de más alta superficie por molécula, = $5 \times 200 \text{ \AA}$), el trabajo de adhesión del orden de $>60 \text{ kcal/mol}$. Esta energía por molécula es más de cien veces mayor que la energía térmica por molécula, kT a 300°K , lo que indica que la adhesión forma fuertes uniones en la superficie. La adhesión de líquidos a sólidos está favorecida por valores altos de γ_{sg} (tensión interfase sólido gas) y valores bajos de γ_{sl} (tensión interfase sólido líquido) (Rodríguez, 1965).

Como regla general, se puede considerar que las tensiones superficiales de los sólidos varían de unos a otros del mismo modo que las correspondientes a los mismos compuestos en el estado líquido. Los compuestos covalentes, que poseen campos de fuerza relativamente débiles, tienen tensiones superficiales bajas, $10\text{-}100 \text{ dinas/cm}$; los

compuestos iónicos y los metales, en los que las fuerzas electrostáticas son fuertes, tienen tensiones superficiales más altas, entre 100 y 1000 *dinas/cm* (Hutchinson, 1965).

Adsorción de una interfase sólido-líquido

En una interfase sólido-líquido constituida por un líquido puro en contacto con un sólido, ocurre cierta orientación de las moléculas del líquido hacia el sólido. La concentración de moléculas del líquido en la interfase varía y por tanto es diferente de concentración al interior del líquido.

Diferente es el caso en que se encuentre presente un soluto en fase líquida. Las variaciones de concentración al interior de la solución en virtud de la adsorción del soluto en la interfase son fácilmente acompañadas. La realidad es que ocurre deslocalización de moléculas de solvente adsorbidas siendo los lugares ocupados por las moléculas de soluto. En otras palabras se da una competición entre las moléculas del soluto del solvente por los sitios de adsorción disponibles en la superficie del sólido (Rabockai, 1979).

Relación entre tensión superficial y adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae material de una fase y se concentra en la superficie de otra fase, y por ello se considera apropiadamente como un fenómeno superficial. Las reacciones superficiales de este tipo pueden ocurrir, al menos parcialmente, como resultado de las fuerzas activas que existen dentro de los límites de la fase, o contorno. La química clásica define las propiedades de un sistema por las propiedades de su masa, sin embargo, para el fenómeno superficial, las propiedades importantes son las de la superficie o de contorno. Un líquido puro siempre tiende a reducir su energía superficial libre por medio de la tensión superficial, la cual es cuantitativamente igual al trabajo que sería necesario para compensar la reducción natural de la energía superficial libre. Desde un punto de vista molecular, si queremos extender una superficie, debemos romper los enlaces entre las moléculas que componen la fase líquida, y formar enlaces entre moléculas de fases distintas. Por tanto, para entender la superficie de un líquido se necesita aplicar un exceso de trabajo para compensar la tensión

superficial. Por ejemplo, si se quiere inducir espuma en una interfase líquido-gas, se debe vencer la tensión superficial.

Para que un material sea adsorbido tiene que tener la propiedad de ser tenso activo. Cualquier soluto que disminuya la tensión superficial del líquido en que está disuelto, se adsorberá en el contorno de la fase líquida, es decir, el soluto se desplaza desde la superficie de hacia el centro de la fase líquida(Treybal, 1993).

Sólidos y Desorción

En condiciones normales, la superficie de un sólido se encuentra cubierta de especies adsorbidas (como carbono, hidrocarburos, oxígeno, azufre y agua), provenientes fundamentalmente de los gases de la atmósfera. Las superficies de la mayoría de los sólidos no son uniformes y la velocidad de desorción depende de la posición de la molécula adsorbida. La fuerza entre moléculas adsorbidas adyacentes suele ser significativa, como lo demuestran los cambios en el calor de adsorción cuando la fracción de posiciones de adsorción ocupadas por las moléculas aumenta.

Existen evidencias claras que muestran que las moléculas adsorbidas pueden moverse a lo largo de la superficie esta movilidad es mucho mayor para las moléculas adsorbidas físicamente que para aquellas que se encuentran quimisorbidas y aumenta cuando la temperatura aumenta. La adsorción de capas múltiples es bastante frecuente en la adsorción física. Por tanto, la deducción que hizo Langmuir no debe tomarse muy en serio. Se han desarrollado algunas deducciones mecano-estadísticas de la isoterma de Langmuir y necesitan, en general, menos suposiciones que la deducción de Langmuir (Levine, 1996).

La desorción es el proceso inverso a la adsorción, extrae el adsorbato del adsorbente ya sea aplicando energía, sustituyendo el adsorbato por otro o destruyendo el adsorbato.

El tipo de adsorción define la técnica física o química de desorción.

Aceites lubricantes

Un lubricante tiene por finalidad evitar el contacto entre dos superficies deslizantes de manera que no se produzca el roce directo o continuado entre ambas. Se aumenta así la vida útil del mecanismo; se mejora su rendimiento, evitando las pérdidas de energía por fricción; se disipa mejor el calor generado; y se facilita la limpieza y evacuado de impurezas. Los aceites minerales son hidrocarburos del tipo C_nH_m con un elevadísimo número de isómeros, que provienen de la destilación del petróleo crudo.

En el año de 1901, se dio la primera producción en grandes cantidades de vehículos de combustión interna, estos empezaron a usar los primeros lubricantes para motores, luego en el año de 1914 se producto un combustible nuevo y con ellos hicieron su aparición nuevos lubricantes. A partir de 1940 los automóviles se hicieron más modernos, esto llevo a incrementar el consumo de aceites lubricantes y a crearlos más específicos (Alvarez, 1990). El aceite lubricante (Tabla 1) funciona a temperaturas elevadas y grandes esfuerzos mecánicos, perdiendo capacidad de desempeño, reduciendo las características originales del aceite al adquirir productos orgánicos de oxidación ocasionando la formación de lodos, barnices y depósitos carbonosos en el sistema, con lo cual disminuye su viscosidad. En la Tabla 2., se tiene las propiedades físicas y químicas de un aceite lubricante común.

Tabla 1. Composición media de los aceites lubricantes

Hidrocarburos totales	(85%-75%)
Alcanos	45 – 76%
Ciclo alcanos	13 – 45%
Aromáticos	10 – 30%
Aditivos	(15-25%)
Antioxidantes	Ditiofosfatos, fenoles, aminas
Detergentes	Sulfonatos, felonatos, fosfonatos
Anticorrosivos	Ditiofosfatos de zinc y bario, sulfonatos
Antiespumantes	Siliconas, polímeros sintéticos
Antisépticos	Alcoholes, Fenoles, compuestos clorados

Referencia: Technical Guidelines on Used Oil Re-refining or Other Re-uses of Previously Used Oil. (UNEP, 2014). United Nations Environment Programme.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del aceite lubricante

Parámetros	Características
Color aceite nuevo	Ámbar a café brillante
Color aceite usado	Café Negro
Estado físico	Líquido aceitoso de viscosidad media
Olor	Característico a aceite mineral
Valor pH	Datos no disponibles
Presión de vapor	Menor a 0,5 Pa a 20°C
Punto de ebullición	>280°C
Solubilidad en agua	No soluble
Densidad	0,92 g/ml
Punto de congelación	-27 °C
Volatilidad	Nula
Viscosidad (*) (**)	0,0402 poise
Tensión superficial (*) (***)	0,0253 N/m (20°C)

Referencia: Hoja de seguridad MPA-02-F-17-8 – Versión 2 – 25/02/2015

(*) Medidas en los laboratorios de la carrera de Ciencias Químicas de la UMSA

(**) Datos en ANEXO 1

(***) Datos en ANEXO 2

Viscosidad y fluidez

Los líquidos, al igual que los gases muestran la resistencia a fluir que se conoce como viscosidad; en general, esta es la propiedad que se opone al movimiento relativo de porciones adyacentes del líquido y se puede considerar, por consiguiente, como un tipo de rozamiento interno. Los líquidos que tienen coeficientes bajos de viscosidad se dice que son móviles, ya que fluyen fácilmente; por otro lado, cuando la viscosidad es elevada el líquido es viscoso y no fluye con facilidad. El recíproco del coeficiente de viscosidad se denomina fluidez, y viene dado por el símbolo ϕ , es decir $\phi = 1/n$, esta es una medida de la facilidad con que un líquido puede fluir. Si un líquido con un coeficiente de viscosidad n fluye con una velocidad uniforme, a razón de n mL en t seg, a través de un tubo estrecho de radio r cm y longitud l cm bajo una presión P en dinas por cm^2 entonces $n = nPr4t/8vl$, esta ecuación es la base de métodos para la determinación de coeficientes de viscosidad de líquidos (Glasstone, 1957).

Medición de la viscosidad

El método de la esfera descendente, es de especial valor para líquidos de viscosidad elevada. Una pequeña esfera de metal se introduce debajo de la superficie de un líquido

contenido en un cilindro alto, y se toma el tiempo que tarda en caer entre dos señales. Se repite la observación con la misma esfera en otro líquido. Como la distancia atravesada es la misma en cada caso, la velocidad de caída será inversamente proporcional al tiempo, y por tanto, se tiene: $n_1/n_2 = t_1 (p - \rho_1)/t_2 (p - \rho_2)$, donde p es la densidad de la bola metálica, y ρ_1 y ρ_2 son las densidades de los líquidos.

Los coeficientes de viscosidad se expresan generalmente en unidades c.g.s., es decir 1 dina/cm^2 , y se denomina *1 poise*. Como los valores en función de esta unidad son pequeños, se emplean frecuentemente las unidades auxiliares, conocidas como un milipoise, igual a 0,001 *poise*, o un centipoise, que es 0,01. El coeficiente de viscosidad del agua a 20°C es pues de 0,01008 *poise* o 10,08 *milipoises* (Glasstone, 1957).

Aceites lubricantes usados

Los aceites lubricantes usados de motores son materiales altamente contaminantes, que requieren una gestión responsable; éstos pueden causar daños al medioambiente cuando se vierten en el suelo o en las corrientes de agua incluyendo alcantarillas. Los aceites lubricantes usados derramados penetran el suelo y automáticamente contaminan las aguas superficiales y subterráneas. Cuando se eliminan en los sistemas de alcantarillado de las ciudades, terminan en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Disponer el aceite lubricante usado y materiales contaminados en los rellenos sanitarios o en los botaderos a cielo abierto, no es una solución adecuada. Indudablemente, el aceite se convierte en parte del lixiviado. La contaminación del agua superficial o del suelo no solamente es perjudicial para el hombre, sino para todas las demás formas de vida, puesto que la presencia del aceite altera los procesos de intercambio en los ecosistemas. El aceite lubricante usado que se quema bajo condiciones no controladas puede emitir más plomo al aire que cualquier otra fuente industrial, según estudios desarrollados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) (Waldyr et al, 2007)

Ulexita

La ulexita es un mineral compuesto de borato de sodio y calcio hidratado. Puede ser incoloro o de color blanco, de un brillo sedoso ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (hidróxido hidratado del borato del calcio del sodio) Figura. 8. Es un mineral en forma de masa cristalina redondeada blanca sedosa o en fibras paralelas. En el siglo XIX fue el químico alemán G.L. Ulex quien descubrió este mineral.

La Ulexita es un mineral estructural complejo, con una estructura básica conteniendo cadenas de los octaedros del sodio, del agua y del hidróxido. Las cadenas son ligadas juntas por el calcio, el agua, los poliedros del hidróxido, oxígeno y unidades masivas del boro. Las unidades del boro tienen una fórmula de $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6$ y se componen de tetrahedra de tres boratos y de dos grupos triangulares del borato. La dureza es 2 (más suaves que una uña) y la densidad específica es aproximadamente 1,97 g/mL.

Tabla 3. Composición química del $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Símbolo	Elemento	Peso atómico	Átomos	Porcentaje en masa
Na	Solido	22,989	1	5,67 %
Ca	Calcio	40,078	1	9,98%
B	Boro	10,811	5	13,33%
O	Oxigeno	15,999	17	67,11%
H	Hidrogeno	1,007	16	3,97%

Elaboración: propia

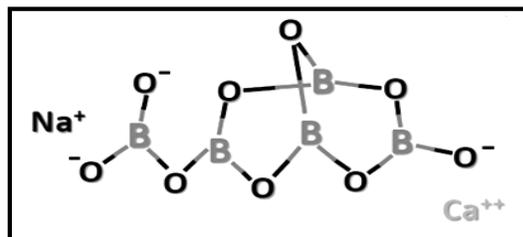


Figura 7. Estructura química de la Ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Este mineral se encuentra con el bórax depositado en regiones áridas y es producto de la evaporación del agua en los lagos intermitentes llamados playas. La ulexita precipitada forma comúnmente “un penacho de la bola de algodón” de cristales acicular.

Usos industriales de la ulexita: cerámica, farmacia, construcción, vidriados, agroindustria como fertilizante.

El salar de Uyuni de Bolivia es el mayor desierto de sal continuo del mundo, con una superficie de 12 000 km². Está situado a unos 3 650 ms.n.m., en el suroeste de Bolivia, en el departamento de Potosí dentro de la región altiplánica de la Cordillera de los Andes. El salar de Uyuni no sólo se constituye en una de las mayores reservas de litio en el mundo, sino que también cuenta con importantes cantidades de potasio, boro y magnesio, tal es así que en la salmuera se estima una reserva de 7,7 millones de TM de boro, con una concentración media de 466 mg/L. Sin embargo, el boro no solamente se encuentra en la salmuera del salar de Uyuni, sino también en el borde de la costra del salar, como ulexita–borato de sodio y calcio en forma lenticular horizontal, superpuesta alternativamente a arcillas intermedias, dispuesta en capas de 50 a 300m de diámetro y de 3 a 100 cm de espesor. Las reservas de boratos ubicadas en Río Grande, Challviri, Capina, Pastos Grandes y Laguani (sud-oeste potosino) que pueden ser explotables en condiciones económicamente favorables ascienden a 16 millones de TM de ulexita. En resumen, de los dos tipos de fuentes de boro encontrados en nuestro país, las mayores cantidades de boro se encuentra en la costra salina del salar de Uyuni (7,7 millones de TM de ulexita), que representa sólo el 22,22 % de las reservas encontradas en Bolivia.(Zeballos et al, 2013).

Contaminación y descontaminación

Contaminación es la introducción de un elemento, molécula, sustancia, materia sólida, líquida o gaseosa en un sistema abierto o cerrado interfiriendo su normal funcionamiento. La descontaminación es la extracción y/o eliminación de un elemento, molécula, sustancia, materia sólida, líquida o gaseosa de un sistema abierto o cerrado que interfiere en su normal funcionamiento.

Un proceso de descontaminación ideal estima eliminar el 100% del contaminante, en la realidad esta situación no es posible, razón por la cual, la legislación ambiental nacional e internacional ha establecido valores límites permisibles para algunos de los elementos

contaminantes principales. En el caso de aceites lubricantes usados, no se tiene un valor límite permisible, debido a que no se trata de un elemento simple sino de una mezcla de moléculas orgánicas de origen mineral indeterminado en cuanto a su composición química. Hay que destacar que las existencias de estos aceites usados constituyen por si mismos agentes contaminantes del medio ambiente.

Químicamente podemos definir a la descontaminación como una reacción química inversa, situación no muy común, debido a que, todo el desarrollo de la humanidad ha ido en un solo sentido, de sustratos a productos. Descontaminar en el futuro será revertir las reacciones químicas de productos a sustratos y así separado en sus partes eliminar el elemento contaminante.

Métodos de descontaminación

La literatura científica referente a la descontaminación de superficies contaminadas por derrames de aceites lubricantes usados se orienta a la aplicación de métodos de biorecuperación mediante la reproducción de bacterias y otros microorganismos sobre superficies contaminadas con hidrocarburos y que estos al consumir los hidrocarburos sean capaces de biodegradarlos. Estos métodos en su generalidad requieren de un tiempo mínimo de tres meses en su aplicación a partir de los cuales se comienza a apreciar resultados, los cuales son cualitativos debido a que el rendimiento de cada bacteria es particular según el grado de contaminación. En el caso de aplicar métodos fisicoquímicos los mismos involucran el uso de energía, burbujeo de gases a presión sobre superficies contaminadas, adición de reactivos tales como el peróxido de hidrogeno para oxidar la materia orgánica y otros sin una proporción definida; por tanto, es información limitada. Los métodos de descontaminación se dividen en dos grandes grupos, las desarrolladas in situ y los ex situ, el segundo involucra la manipulación y transporte de sustancia contaminada, mientras que el primero involucra tratamientos en el lugar.

A continuación, se describen, de forma resumida, algunos métodos de descontaminación extractados de la literatura científica:

Estabilización química

Al adicionar materiales adsorbentes sobre el contaminante este se fija sobre este produciendo una adsorción física o química. La técnica es efectiva si el material adsorbente utilizado posee una elevada superficie específica y es químicamente estable, además de tener una naturaleza química apropiada para unirse al contaminante. La estabilización química o física y la solidificación se pueden aplicar en suelos tanto in situ como ex situ. Esta metodología presenta como ventajas que se pueden aplicar a contaminantes inorgánicos y orgánicos(Domenech, 2014).

Aplicación de corriente eléctrica

La aplicación de corriente eléctrica directa (DC) (1 Volt/cm) a suelos contaminados con diésel genera fenómenos de electrocinética. Esto combinado con la reproducción de bacterias como el *Bacilo sp* crea un nuevo método combinado de bioremediación eléctrica del suelo con diésel(Khodadaki et al, 2011).

Polarización Inducida

El método de Polarización Inducida (PI) es aplicado en suelos contaminados por hidrocarburos, y requiere de un perfil de tomografía eléctrica que recoja datos de resistividad y variabilidad. En una experiencia realizada los hidrocarburos se encontraban en fase libre y fase disuelta, en proceso de remediación, que proporcionó las condiciones para la toma de muestras de suelo y agua que fueron enviadas a un laboratorio para su análisis químico. Los resultados obtenidos mostraron que se puede delimitar las zonas de mayor concentración de contaminantes, mediante la correlación de la información eléctrica, capacitiva y de manera cualitativa(Tejero et al, 2013).

Biodegradación y detoxificación

Dos experimentos para evaluar suelos contaminados con hidrocarburos fueron: En el primer caso se aisló el suelo contaminado, se evaluó su capacidad de biodegradar y mineralizar el hidrocarburo. El líquido contenido en este suelo era capaz de mineralizar el

7% de los hidrocarburos, y con la ayuda de la luz solar se eliminaron los elementos alifáticos en un 62%. En el segundo caso, se midió la capacidad que tenían los microorganismos nativos cuando actúan sobre hidrocarburos llegando a degradar solo el 14% en tres meses. Tales experimentos ilustran la dificultad en la descontaminación natural de hidrocarburos que contaminan los suelos (Adams et al, 2006).

Biolabranza

La biolabranza consiste en recuperar suelos contaminados con hidrocarburos adicionando nutrientes inorgánicos. Una investigación evaluó dicha técnica in vitro, a través de un diseño de 6 unidades experimentales que contenían suelo contaminado con petróleo crudo; tres fueron tratadas con fertilizante inorgánico, y las otras tres fueron tomadas como control biótico. La efectividad de la biolabranza se determinó por medio de análisis del pH, porcentaje de humedad, temperatura, conteos de microorganismos heterótrofos totales y número más probable de microorganismos degradadores de petróleo, nutrientes e hidrocarburos totales, durante un período de experimentación de cuatro meses. Al final se lograron porcentajes de remoción altos de hidrocarburos totales, hasta de un 91%, alcanzando concentraciones finales de hidrocarburos totales de 2028 ppm, en comparación con el control biótico en el cual se obtuvieron porcentajes de remoción hasta del 65% y concentraciones finales de 8049 ppm de hidrocarburos totales. (Pardo et al, 2004).

Extracción por vapor

El método consiste en extracción de hidrocarburos de suelos por arrastre de vapor. Este tiene una efectividad limitada al separar compuestos químicos semi-volátiles del suelo. Las temperaturas de los suelos tratados suben de 50 a 1500°C en una columna. Los estudios de la columna indican que si la temperatura es bastante elevada se incrementa la presión de vapor hasta 70 Pascales y esto separa la mayoría de los compuestos volátiles de los suelos contaminados (Dustin et al, 1999).

Incineración

Método óptimo para la eliminación de aceites lubricantes usados que incluye el control de volúmenes, transporte, pesos, temperatura, generación de gases, energía, toxicidad y elevados costos entre otros parámetros requeridos, situación que la hace inviable en muchas partes del mundo por no contar con la tecnología adecuada para este propósito.

Adsorbentes naturales en derrames de crudo en fuentes hídricas

Experiencias con el bagazo *Luffa cylindrica* Anunciado, et. al.100 sobre petróleo crudo reportan una adsorción de 4.6 g de adsorbente por g de crudo con un diámetro de partícula entre 0.85 y 1.70 mm



Figura 8. Adsorción Luffa cilíndrica y petróleo crudo
Fuente: Velandia 2017

El bagazo de caña de azúcar presentó un comportamiento similar donde en una concentración de 1.28 g de petróleo/litro de agua, se obtuvo una adsorción de 0.04 g de petróleo/gramo de adsorbente, presentando una mezcla de textura uniforme y una retención de petróleo evidenciada por el color oscuro del petróleo. (Velandia, 2017)



Figura 9. Adsorción bagazo de caña de azúcar y petróleo crudo
Fuente: Velandia 2017

Adsorción de hidrocarburos sobre sólidos

El método adoptado e investigado en el presente trabajo para descontaminar superficies contaminadas por derrames de aceites lubricantes usados, incluye procesos fisicoquímicos y ambientales de adsorción, persorción y desorción, que logran revertir la adsorción entre superficies sólidas y aceite lubricante usado. Se aplica Ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) como adsorbente sobre el aceite lubricante usado derramado en una relación óptima de 1:5 en masa con respecto al contaminante. Posteriormente el aceite puede desorberse de la ulexita por un método termal quedando el adsorbente nuevamente re hidratando y este puede ser reutilizado las veces que sea necesario.

Remediación de suelos contaminados

La metodología de remediación del suelo contaminado incluye la combinación de dos técnicas: la extracción por alto vacío, mediante la recolección de la superficie freática y volúmenes relativamente bajos de agua utilizando un mecanismo de elevación de aire creado por una bomba de vacío ubicada en superficie. Y luego se promueve la biodegradación in situ de compuestos orgánicos con el equipamiento disponible en el mercado(Coria, 2007).

Extracción por ultrasonido

La técnica de extracción sólido-líquido asistida por ultrasonido extrae hidrocarburos de muestras de diferentes suelos. La técnica permite extraer 25% y 32% más de materia orgánica que las técnicas con solventes. Esta extracción requiere de cuatro a siete horas de exposición, mientras que otras técnicas demandan hasta 24 horas(Stashenko et al, 2014).

Medición del grado de afectación de un suelo

La presencia de gasolina, diésel o aceite lubricante interfiere en la determinación de parámetros como textura, materia orgánica, densidad y la porosidad. Se analizó un suelo arcilloso sin presencia de contaminantes y los valores se utilizaron como testigo, con el

mismo suelo se prepararon muestras individuales contaminadas con gasolina, diésel y aceite lubricante a concentraciones de 100, 500, 1000,5000, 10.000, 20.000, 30.000, 50.000 y 150.000 mg/kg. Tanto el suelo testigo como cada una de las muestras preparadas se analizaron para determinar el efecto de los hidrocarburos sobre los parámetros: textura (arena, limo y arcilla), pH, conductividad eléctrica, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico y densidad, así como porosidad. El suelo contaminado con gasolina y diésel mostró un incremento en los valores de parámetros en general sin variar la textura. Cuando el contaminante en el suelo fue aceite lubricante, las arenas aumentaron marcadamente sus valores de materia orgánica, densidad y porosidad en tanto las arcillas disminuyeron, esto provocó una modificación de la textura del suelo arcilloso. La capacidad de intercambio catiónico presentó una ligera disminución conforme aumentó el grado de contaminación con gasolina o diésel; en cambio, se observó un ligero incremento cuando el contaminante fue aceite lubricante. La densidad presentó una tendencia a disminuir ligeramente en presencia de gasolina y diésel disminuyendo marcadamente en presencia de aceite lubricante. La porosidad mostró una disminución marcada cuando hay presencia de aceite lubricante a partir de 30.000 mg/kg La conductividad eléctrica, la densidad y el pH no presentaron variación de importancia en los valores obtenidos(Martínez et al, 2001).

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los aceites lubricantes usados de motores son materiales altamente contaminantes, que requiere una gestión responsable; éstos pueden causar daños al medioambiente cuando se vierten en el suelo o en las corrientes de agua contaminando aguas y suelos.

El aceite lubricante usado contiene diversos compuestos químicos tales como metales pesados, (por ejemplo, cromo, cadmio, arsénico, plomo, entre otros), hidrocarburos aromáticos polinucleares, benceno y algunas veces solventes clorados, etc. Estos compuestos químicos producen un efecto directo sobre la salud humana (Hamawrand, 2013).

La existencia de estas sustancias significa tener contaminantes y su disposición final constituye un problema ambiental, y más aún cuando no existe una gestión. Importante aclarar que el medio ambiente no tiene la capacidad física o química para degradar estas sustancias.

Identificar una respuesta inmediata ante derrames de aceites lubricantes usados y/o hidrocarburos sobre superficies es en general una respuesta ambiental de vital importancia y mejor si esta respuesta incluye acciones ambientales, razón por la cual, el presente trabajo de investigación consiste en la “Descontaminación Físicoquímica y Ambiental de superficies sólidas contaminadas por derrames de aceites lubricantes usados mediante procesos de adsorción, persorción y desorción”.

CAPÍTULO 2:

2.1 HIPÓTESIS NULA H_0

La adsorción de aceite lubricante usado sobre un sólido adsorbente es homogénea sobre toda su superficie.

2.2 HIPÓTESIS ALTERNATIVA H_a

La adsorción de aceite lubricante usado sobre un sólido adsorbente no es homogénea sobre toda su superficie.

2.3. OBJETIVOS

2.3.1. Objetivo General

Descontaminar fisicoquímica y ambientalmente superficies sólidas contaminadas por derrames de aceites lubricantes usados mediante procesos de adsorción, persorción y desorción.

2.3.1. Objetivos Específicos

- Determinar la composición y estabilidad de las moléculas de aceites lubricantes usados en el tiempo.
- Investigar en el mercado local un material sólido de fácil accesibilidad en el mercado nacional como adsorbente y desorbente para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas del material sólido identificado para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados

- Establecer la cinética de adsorción del material sólido identificado para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados
- Plantear un método de adsorción y desorción que permita descontaminar derrames de aceites lubricantes usados sobre superficies sólidas.
- Demostrar que el material sólido identificado para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados sea asimilable por el medio ambiente.

CAPÍTULO 3:

3.1. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1. Equipos

En la tabla 4 se muestra un detalle de los equipos empleados.

Tabla 4. Características principales de los equipos empleados

EQUIPO	CARACTERÍSTICAS
Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	Equipo de RMN BRUKER 300 MHZ Modelo Avane 2
Cromatografo de Gases GC acoplado a masas	Gas CHROMATOGRAPH GC-2010 PLUS marca SHUMADZU -GC for MASS SPECTROMETER -Columna restk 5 sil MS 30m, 0,25mm ID -Detector simple cuadrupolo -Inject DC-2DI - Jeringa 10ul -0,2 zul -Gas carier Helio grado analitico
Difracción de Rayos X	Marca BRUKER Modelo de Advance DAVINCI
Microscopio Electrónico	Marca JEOL modelo ISMT100

Elaboración: propia

3.1.2. Reactivos

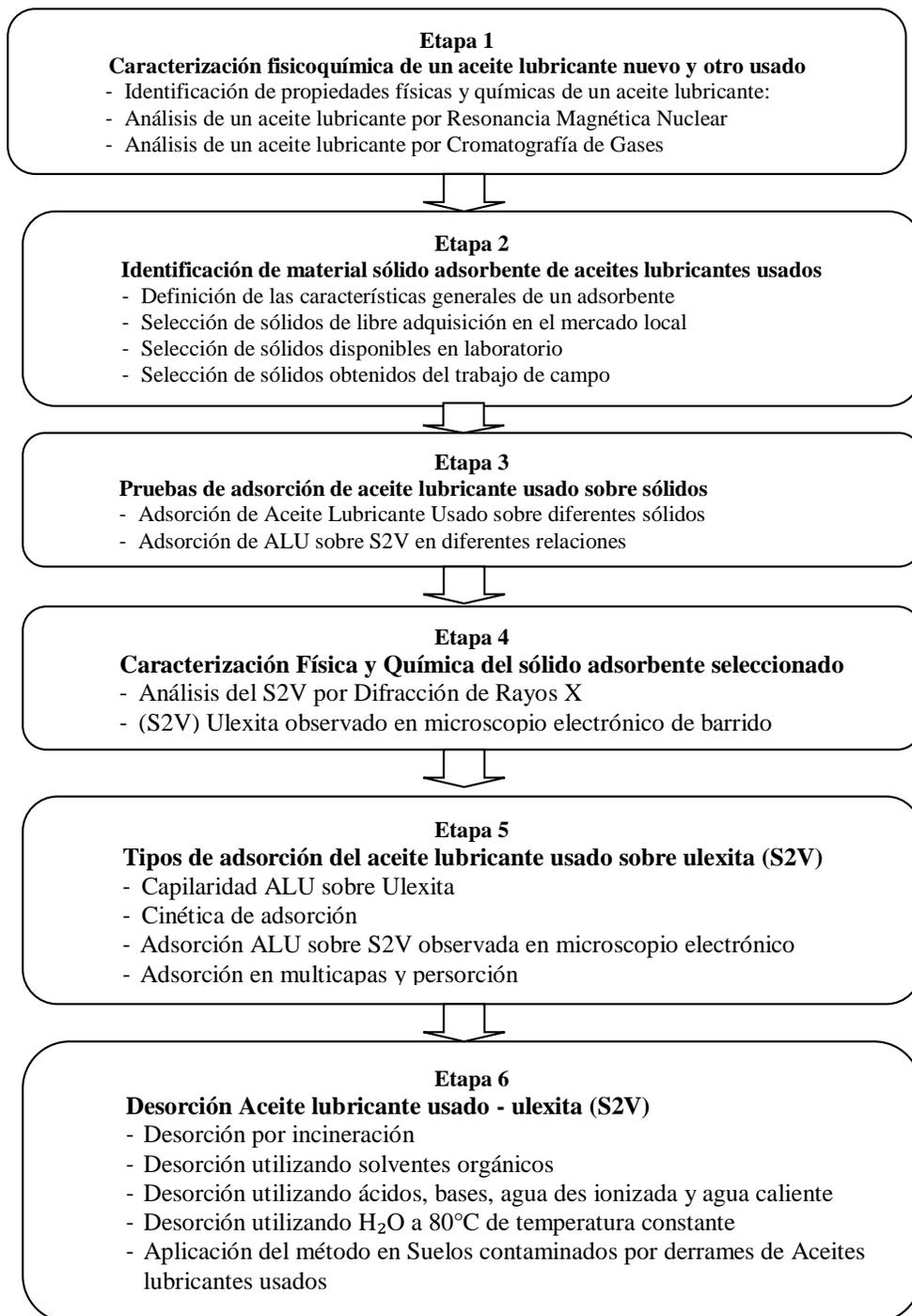
Los reactivos utilizados en la investigación son de diferente procedencia y parte de los mismos se encuentran en el mercado local tal como se detalla en la tabla 5.

Tabla 5. Características de los reactivos empleados

REACTIVO	PUREZA	PROCEDENCIA
Aceite lubricante nuevo	SAE 20W50 nuevo	YPFB
Aceite lubricate usado	SAE 20W50 usado	Taller mecanico
Ulexita	35%	Residuo industrial
Gasolina	Comercial	Estación de Servicio
agua	Potable	Grifo
Ácido Clorhídrico	p.a.	BIOPACK
Ácido sulfúrico	q. p.	JT BAKER
NaOH	q.p.	J T BAKER
Eter	q.p.	MERCK
Cloroformo Deuterado	99,8%	ALDRICH
Acetona (AcO)	q.a.	SIGMA-ALDRICH
Carbón activado polvo	99%	NORITH
Silica Gel 60 G	99%	Kieselgel
Silica Gel 60 G DC	99%	Kieselgel
Harina, azúcar, afrecho, fibra de yuca, estebia, quinua	Comercial	Mercado local
Poke, aserrín de madera	Impuro	Residuos de MyPEs

3.2. ETAPAS DE LA INVESTIGACIÓN

El trabajo de investigación es dividido en etapas las cuales son descritas en el siguiente flujograma:



3.2.1 ETAPA 1. Caracterización Físicoquímica de un aceite lubricante nuevo y otro usado

3.2.1.1. Identificación de propiedades físicas y químicas de un aceite lubricante:



Figura 10. Aceite lubricante nuevo y usado

Por observación de la Figura 10 se aprecia que ambos son líquidos, el aceite nuevo es claro anaranjado rojizo con respecto al color negro oscuro del aceite usado.

La viscosidad se mide mediante la aplicación del método de Stokes que utiliza esferas de metal, vidrio u otro material de diferentes dimensiones donde básicamente se deja caer la esfera en un tubo lleno del líquido objeto de estudio y se mide el tiempo de caída de un punto a otro.

La tensión superficial, se mide mediante prueba de capilaridad por comparación entre el agua y el aceite lubricante usado a 17°C t 0,65 atm, (condiciones en el laboratorio de Cota Cota), empleando tubos capilares de 1,6-1,8x100 mm (1,6-1,8x10 cm) en vasos de precipitados midiendo la diferencia de alturas.

3.2.1.2. Análisis de un aceite lubricante nuevo y usado por Resonancia Magnética Nuclear

En la preparación de muestras se utilizan micro gotas de aceite lubricante nuevo y otro usado disueltas en Cloroformo Deuterado al 99,8% introducidas en un tubo 0,5 cm diámetro y 20 cm de altura sometido a un campo magnético de 300 MHz para el ^1H y 75 MHz para ^{13}C a una temperatura de 21°C, con un tiempo de barrido de 16 scan para ^1H y 128 scan para ^{13}C .

La literatura científica define que un aceite lubricante es una sustancia química constituida por la mezcla de varias moléculas orgánicas hidrocarbonadas alifáticas, aromáticas, además de contener una serie de aditivos con átomos metálicos y no metálicos que le otorgan propiedades de estabilidad química y física a toda la mezcla.

3.2.1.3. Análisis de un aceite lubricante nuevo por Cromatografía de Gases

Se utilizó tres micro gotas de aceite lubricante nuevo disuelto en Hexano como solvente mismo que se inyectó en el equipo de cromatografía gases acoplado a masas para luego obtener los espectros respectivos.

3.2.2 ETAPA 2. Identificación de material sólido adsorbente de aceites lubricantes usados

3.2.2.1 Selección de sólidos de libre adquisición en el mercado local

En el mercado local se identificó 8 sustancias con las características básicas de un sólido adsorbente, descritos en la tabla 6.

Tabla 6. Sustancias comerciales considerados como posibles adsorbentes

Numero	Nombre comercial	Características sensoriales
1	Harina	Polvo blanco fino que se obtiene del cereal molido y de otros alimentos.
2	Azúcar	Hidrato de carbono cristalizado de color blanco
3	Fibra de yuca	Astillas naranjas del tubérculo yuca
4	Quinoa	Granos integral de color amarillo
5	NaCl	Cristales blancos
6	Estevia	Polvo blanco azúcar
7	Fibra de yuca molida	Polvo café-naranja procedente del tubérculo yuca
8	Afrecho	Polvo café oscuro de origen vegetal

3.2.2.2 Selección de sólidos disponibles en laboratorio

En los laboratorios de química se identificaron sustancias con las características básicas de un sólido adsorbente.

Tabla 7. Reactivos químicos posibles adsorbentes

No.	Nombre comercial	Área superficial
1	Silica Gel 60 G	800 m ² /g
2	Silica Gel 60 G DC	600 m ² /g
3	Carbón activado	500 m ² /g

3.2.2.3. Selección de sólidos obtenidos del trabajo de campo

Los municipios de La Paz, El Alto, Viacha y Laja tienen en sectores marginales botaderos de residuos sólidos provenientes de actividades industriales, demoliciones y otros. En los cuales se recogieron muestras de 200g promedio y considerando las características preestablecidas.



Figura 11. Búsqueda de material sólido adsorbente (trabajo de campo)

Tabla 8. Sólidos adsorbentes obtenidos del trabajo de campo

No	Nombre nominal de muestra	Características sensoriales	Cantidad (g)	Procedencia
1	Sólido 1 de Viacha	Polvo Café oscuro (tipo suelo arcilloso)	300	Residuos industriales
2	Sólido 2 de Viacha	Polvo Blanco grumoso (tipo algodón)	200	Residuos industriales
3	Poke	Polvo Blanco rojizo	200	Yacimiento
4	Aserrín de madera	Polvo naranja residuos de madera	50	Residuo de carpintera

3.2.3 ETAPA 3. Pruebas de adsorción de Aceite Lubricante Usado sobre sólidos

3.2.3.1 Adsorción de aceite lubricante usado sobre diferentes sólidos

Materiales sólidos (MS) sobre Aceite Lubricante Usado (ALU) en una relación proporcional de peso 1:1, a temperatura ambiente de 16°C, en tubos de ensayo, observado las interacciones físicas o químicas que se generen.

Tabla 9. Pruebas cualitativas de adsorción

No. CONTAMINANTE + SOLIDO = PRODUCTO.

1) ALU + HARINA =



2) ALU + AZÚCAR =



3) ALU + FIBRA DE YUCA =



4) ALU + QUINUA =



5) ALU + NACI =





12)	ALU	+	SOLIDO 1 DE VIACHA	=	
13)	ALU	+	SOLIDO 2 DE VIACHA	=	
14)	ALU	+	POKE	=	
15)	ALU	+	ASERRÍN DE MADERA	=	

Las pruebas 1 - 12, 14 y 15 son descartadas por que la adsorción de tales sustancias con el aceite lubricante usado en la proporción en peso 1:1 es imperceptible y no se puede medir, asimismo, el aceite lubricante usado se mantiene presente en su forma líquida y en cantidad similar a la utilizada inicialmente, no se aprecia cambios significativos o de color en ninguno de los casos.

La prueba 13 que corresponde al Solido 2 de Viacha adsorbió el 70% de aceite lubricante usado sobre su superficie, además que produce un cambio de coloración del aceite lubricante usado negro a un color café claro y deja en la base del tubo una cantidad mínima de aceite lubricante sin adsorber.

3.2.3.2 Adsorción de ALU sobre S2V en diferentes relaciones

Pruebas de adsorción del aceite lubricante sobre el S2V en diferentes relaciones de peso.

Tabla 10. Pruebas de adsorción de ALU/S2V

No. CONTAMINANTE + S2V (m/m) = PRODUCTO.

1)	ALU	+	S2V	(1/1)	=	
2)	ALU	+	S2V	(1/2)	=	
3)	ALU	+	S2V	(1/3)	=	
4)	ALU	+	S2V	(1/4)	=	
5)	ALU	+	S2V	(1/5)	=	
6)	ALU	+	S2V	(1/6)	=	

7) ALU + S2V (1/7) = 

8) ALU + S2V (1/8) = 

9) ALU + S2V (1/9) = 

10) ALU + S2V (1/10) = 

Tabla 11. Relaciones de adsorción en masa ALU/S2V

TUBO	ALU (g)	S2V (g)	Masa Total (g)	RELACIÓN
1	0,160	0,161	0,321	1:1
2	0,227	0,456	0,683	1:2
3	0,176	0,540	0,716	1:3
4	0,167	0,688	0,855	1:4
5	0,181	0,724	0,905	1:5
6	0,230	1,382	1,612	1:6
7	0,177	1,239	1,416	1:7
8	0,191	1,531	1,722	1:8
9	0,187	1,687	1,874	1:9
10	0,158	1,581	1,739	1:10



La adsorción de S2V sobre aceite lubricante usado se inicia al contacto de ambas sustancias, y el aceite se distribuye sobre la superficie del adsorbente generando una adsorción multicapas. Una mezcla mecánica posterior al proceso de adsorción permite obtener un producto sólido que contiene adsorbido sobre su superficie ALU, manipulable como cualquier sólido.

Figura 12. Producto final de adsorción ALU/S2V

3.2.4 ETAPA 4. Caracterización física y química del sólido adsorbente seleccionado

3.2.4.1 Análisis del S2V por Difracción de rayos X

3g de muestra S2V fue molida en un mortero para reducir la granulometría y obtener un sólido fino y homogéneo, todo el proceso fue desarrollado en seco. La muestra es introducida en una celda soporte del equipo de Difracción de Rayos X y nivelada con una lámina plástica para el respectivo barrido por un tiempo de 1,30 min.

3.2.4.2 (S2V) Ulexita observado en microscopio electrónico de barrido

Demostrada la adsorción del S2V con respecto al aceite lubricante usado, y teniendo la opción de verificar el fenómeno a nivel microscópico se obtuvo imágenes 1:1500 de ulexita pura y aceite lubricante usado adsorbido sobre la superficie de la ulexita, para este fin se empleó unos cuantos cristales de ambas especies.

3.2.5 ETAPA 5. Tipos de adsorción del aceite lubricante usado sobre ulexita (S2V)

3.2.5.1 Capilaridad ALU sobre Ulexita

El fenómeno de adsorción del aceite lubricante usado sobre la ulexita, genera a su vez otro fenómeno como la capilaridad. El ALU asciende por los espacios vacíos entre cristales de la ulexita de un abajo hacia arriba, reduciendo la tensión superficial del aceite y distribuyendo las moléculas de este sobre la superficie de la ulexita hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio con la presión atmosférica como se aprecia en la Figura 13.



Figura 13. Fenómeno natural de capilaridad ALU sobre Ulexita

La prueba que demuestra el fenómeno de capilaridad entre el aceite lubricante usado sobre la ulexita incluye el empaque de un tubo de vidrio hueco de 0,5 cm de diámetro por 10cm de alto con ulexita, luego el tubo se coloca sobre aceite lubricante usado evitando el contacto con la base Figura 14. Al transcurrir el tiempo el ALU asciende por la columna hasta alcanzar la altura final de 6,5 cm.

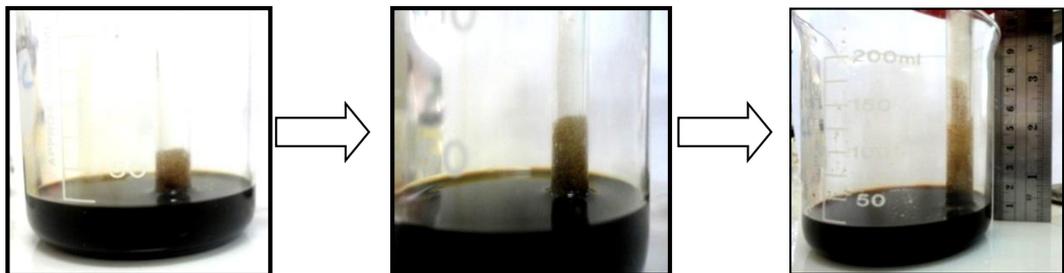
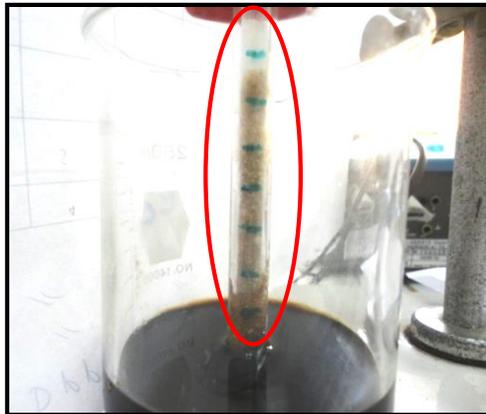


Figura 14. Capilaridad del aceite lubricante usado sobre ulexita

Pruebas utilizando agua y ulexita empacada en el mismo tubo de vidrio hueco de 0,5 cm de diámetro de 10 cm dieron un resultado negativo al fenómeno de capilaridad, esto puede deber a varios factores: a) que el ángulo de la tensión superficial es alto entre el agua la ulexita y el agua; b) no existe reactividad física o química entre el agua y la ulexita; c) la ulexita al ser una molécula hidratada no acepta como parte de su estructura superficial a otras moléculas de agua; d) la ulexita no dispersa a las moléculas del agua sobre su superficie como sucede con las moléculas del aceite lubricante usado; etc

3.2.5.2 Cinética de Adsorción

La cinética de adsorción se mide siguiendo el fenómeno de capilaridad que se genera entre el aceite lubricante usado sobre la Ulexita registrando los datos de tiempo versus altura del aceite y así se determina el comportamiento del fenómeno.



En la Figura. 15 se observa como el aceite lubricante usado asciende a través de los intersticios vacíos de la ulexita en un determinado tiempo hasta alcanzar el equilibrio con la presión atmosférica. Esto se debe a que la ulexita al entrar en contacto con el aceite lubricante usado reduce la tensión superficial de este, dispersando las moléculas y estas ascienden en contra de la presión atmosférica.

Figura 15. Fenómeno de capilaridad con el ALU/Ulexita

En la Figura 16, se presentan los datos de **adsorción versus tiempo** a 0,65 atm y 16°C (condiciones ambientales).

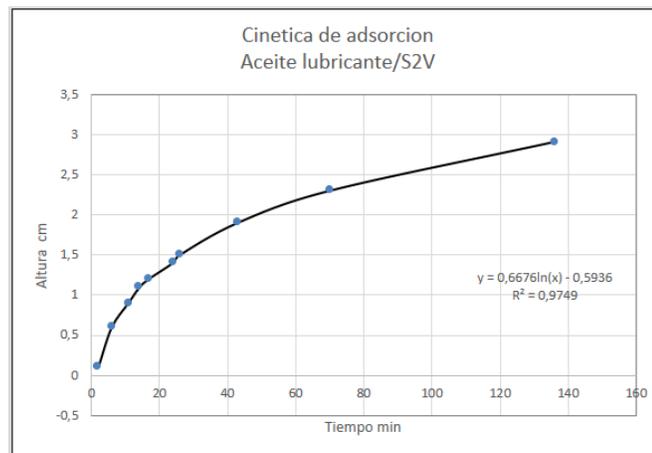


Figura 16. Grafica de la cinética de adsorción de ALU/Ulexita

3.2.5.3 Adsorción ALU sobre S2V observada en microscopio electrónico de barrido

Utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM), se captaron imágenes de la adsorción del aceite lubricante usado sobre la ulexita.

En la Figura. 17 se observa a la izquierda los cristales de ulexita pura y a la derecha la adsorción de Aceite lubricante usado sobre los cristales de ulexita a escala 1:2000.

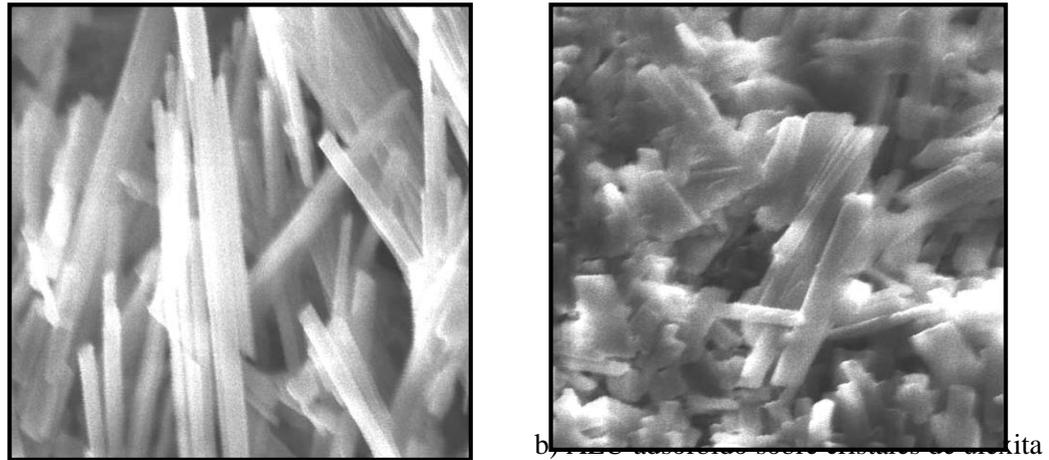


Figura 17. a) Cristales de ulexita b) ALU adsorbido sobre cristales de ulexita 1:1500

3.2.5.4 Adsorción de multicapas y persorción

La Figura 17 presenta la adsorción por persorción que se da porque una cantidad de las moléculas de aceite ocupan los espacios porosos de los cristales equivalentes al tamaño y dimensiones de las moléculas de aceite este hecho es conocido como adsorción por persorción cuyo concepto es la existencia de redes moleculares de un sólido sustituidas u ocupadas por moléculas diferentes, pero de similar tamaño. La adsorción por multicapas se observa por las manchas oscuras presentes en diferentes sectores sobre los cristales de ulexita. La adsorción en general llega a cubrir el 80% del sólido adsorbente.

Los cristales de ulexita son hidratados ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y en el fenómeno de adsorción estas moléculas de agua (superficiales) pueden ser desplazadas por las moléculas de aceite lubricante (fenómeno de persorción). Este fenómeno se confirma midiendo la diferencia de temperaturas ambiente entre la ulexita (22°C) y el aceite lubricante usado (23°C). Como es de esperarse en el contacto la temperatura mayor debe de equilibrarse al menor para alcanzar la estabilidad térmica, es decir reducirse a 22°C , con la respectiva pérdida de moléculas de agua superficiales de la ulexita.

3.2.6 ETAPA 6. Desorción aceite lubricante usado – ulexita (S2V)

3.2.6.1 Desorción por incineración

El proceso de desorción por incineración requiere de energía térmica para volatilizar las moléculas hidrocarbonadas que constituyen el aceite lubricante usado, y así desorber el aceite de la ulexita. La cantidad de energía requerida es proporcional a la cantidad de sustancia tratada. La temperatura de ebullición del aceite lubricante “puro” es de 280°C, este valor puede ser mayor si el aceite contiene impurezas. El punto de fusión de la ulexita es de 950°C. En teoría se espera que al someter una mezcla de aceite lubricante y ulexita a 600°C por un tiempo de 2 horas se volatilice todo el aceite lubricante sin “fundir” la ulexita. Se sometió una muestra de 1g de ALU/Ulexita a 600°C en una mufla por 2 horas, el resultado se observa en la Figura 18. El producto final fue cenizas de aceite lubricante y ulexita, este último no reutilizable en procesos de adsorción posteriores.



Figura 18. Desorción por incineración ALU/Ulexita a 600oC (negativa)

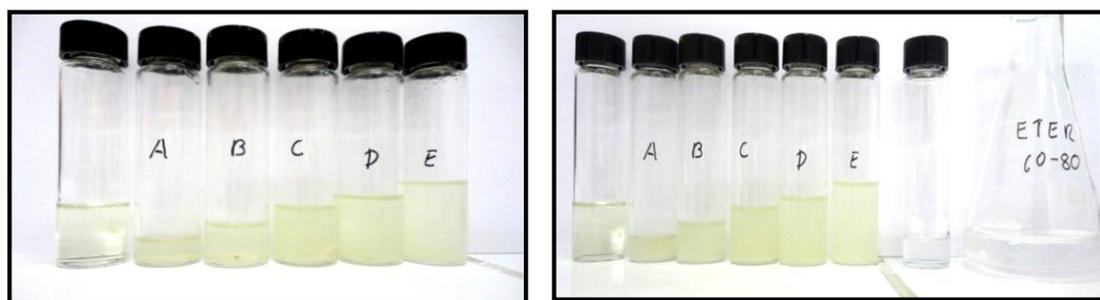
Otra muestra de 1 g de ALU/Ulexita fue sometida a 300°C por 2 horas, en este caso la volatilización del aceite es parcial, la deshidratación de la ulexita es total, y el producto final es una mezcla seca de coloración amarilla pálida no reutilizable en adsorciones posteriores (Figura 19).



Figura 19. Desorción por incineración ALU/Ulexita a 300oC (negativa)

3.2.6.2 Desorción utilizando solventes orgánicos

Una molécula es polar cuando el centro de carga negativa no coincide con el de la positiva, tal molécula constituye un dipolo. Considerando que la mayor parte de las moléculas que componen el ALU son a polares se sometió 0,20 g de una mezcla ALU/Ulexita a un proceso de desorción utilizando solventes orgánicos (no polares) a una temperatura de 16°C y por 24 horas con 1, 2, 3, 4 y 5 mL de gasolina y Éter (60-80) como se aprecia en la Figura 20. La desorción resulto parcial, aspecto que no permite reutilizar la ulexita en adsorciones posteriores.



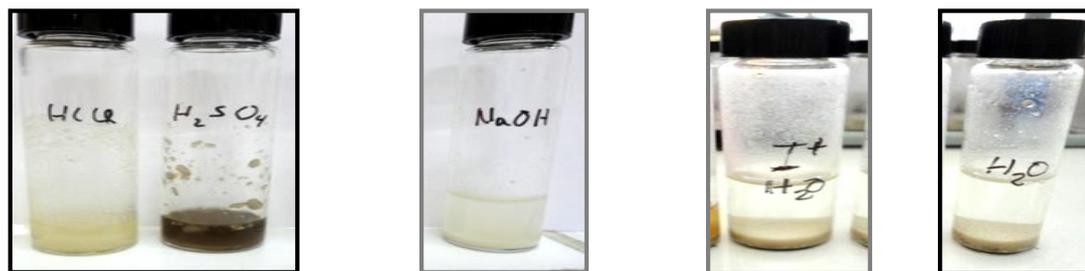
Desorción ALU/Ulexita con gasolina

Desorción ALU/Ulexita con Éter

Figura 20. Desorción con solventes orgánicos ALU/Ulexita (negativa)

3.2.6.3 Desorción utilizando ácidos, bases, agua des ionizada y agua caliente

Se sometió 0,20g de la mezcla ALU/Ulexita a pruebas de desorción con HCl, H₂SO₄, NaOH, H₂O desionizada, y H₂O caliente a 80°C como se detalla en la tabla 15, y las reacciones se observan en la Figura. 21. Con H₂SO₄ se obtuvo la formación de cristales y una solución oscura. Las demás pruebas resultaron negativas a la desorción.



ALU/Ulexita con
HCl, H₂SO₄

ALU/Ulexita con
NaOH

ALU/Ulexita con H₂ O
des ionizada

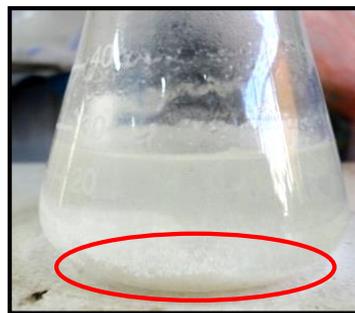
Figura 21. Desorción ALU/Ulexita con ácidos, bases, agua des ionizada (negativa)

Tabla 12. Pruebas de desorción ALU/Ulexita con reactivos químicos

<u>MEZCLA</u>	<u>REACTIVO</u>	<u>PRODUCTO</u>	<u>OBSERVACIONES</u>
ALU/Ulexita	HCl	Dilución amarilla	Desorción nula
ALU/Ulexita	H ₂ SO ₄	Cristales cafés	Desorción nula
ALU/Ulexita	NaOH	Dilución blanca	Desorción nula
ALU/Ulexita	H ₂ O des ionizada	Dilución crema	Desorción nula
ALU/Ulexita	H ₂ O caliente 80°C	Dilución crema	Desorción nula

3.2.6.4 Desorción utilizando H₂O a 80°C de temperatura constante

Desorber el adsorbato de un adsorbente consiste en sustituir una sustancia por otra, o una molécula por otra de igual o mayor afinidad que el primero. En cualquiera de los dos anteriores casos se habla de una tercera molécula o sustancia que interviene para revertir la primera adsorción. Esto significa que la tercera molécula debe poseer mayor energía que le permita reaccionar con el adsorbente y adsorbato y reemplazar al primer adsorbato. Una molécula de alta energía es el H₂O a 80°C y es capaz de desplazar al aceite lubricante adsorbido sobre la ulexita, reemplazando los sitios ocupados por las moléculas de aceite por moléculas de agua (rehidratando la ulexita). En la Figura. 22 se describe paso a paso el proceso de desorción ALU/Ulexita.

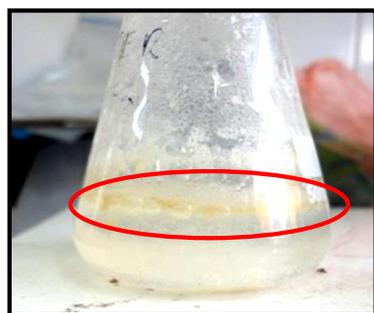


Paso 1. Se colocó una muestra de 0,2g de ALU/Ulexita con agua en un Erlenmeyer sobre una hornilla. Como es lógico y por densidad el sólido se deposita en la base del recipiente.

Se comienza a calentar el agua controlando la temperatura en primera instancia hasta 50°C.



Paso 2. Se calienta la mezcla de ALU/Ulexita hasta 80°C de temperatura controlada y empieza la desorción del aceite lubricante usado de la ulexita tal como se aprecia en la imagen adjunta en círculo donde el aceite es expulsado de la adsorción y es reemplazado por moléculas de H₂O por la diferencia de energía.



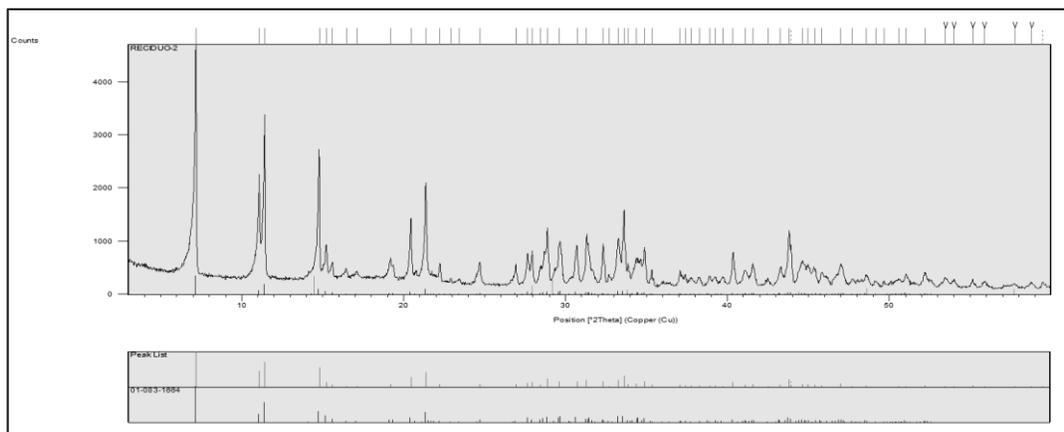
Paso 3. Manteniendo la mezcla de ALU/Ulexita a 80°C de temperatura constante el aceite lubricante producto de desorción se desplaza hacia la parte superior de la solución por diferencia de densidades (H_2O 1g/ml y aceite lubricante 0.92 g/ml) y este es recogido con cualquier instrumento mecánico.



Paso 4. Recogido el aceite lubricante sobrenadante en la solución, la ulexita permanece en la base del recipiente. Debido al desplazamiento de moléculas de aceite lubricante por moléculas de H_2O la ulexita llega a hidratarse y recuperar las moléculas de H_2O perdidas durante la adsorción inicial.

Figura 22. Desorción ALU/Ulexita empleando agua a 80°C constante (positivo)

A continuación, se presenta el análisis por Difracción de Rayos X de la desorción ALU/Ulexita donde la ulexita ha mantenido sus propiedades fisicoquímicas como se puede observar en la Figura 23.



Resultado 2= Ulexite

Na Ca B5 O6 (O H)6 (H2 O)5 100

Figura 23. Espectro de Rayos X de Ulexita después de la desorción

3.2.6.5 Aplicación del método en suelos contaminados por derrames de aceites lubricantes usados

En un tubo de ensayo se introduce 0,3g de suelo, se adiciona 0,1 g ALU, inmediatamente se añade 0,5 g de Ulexita y se espera a que se genere el proceso de capilaridad ALU/Ulexita hasta alcanzar el equilibrio. Se extrae la mezcla ALU/Ulexita y el remanente suelo-ALU-Ulexita es mezclado mecánicamente facilitando el contacto y adsorción del aceite sobre la Ulexita, luego se procede a realizar la desorción con a H₂O a 80°C. En la Figura 24 se explica la descontaminación paso a paso.



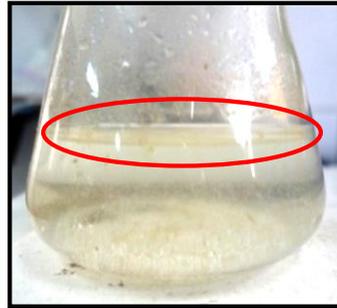
Paso 1. Se coloca una muestra de 0,3g de suelo en un tubo, se adiciona 0,1g de Aceite lubricante usado sobre el suelo a temperatura ambiente de 16°C. Se observa como el aceite contamina el suelo gradualmente y parte queda sobrenadando en parte superior. Simulando así un derrame.



Paso 2. Se adiciona ulexita 0,5 g para tener la relación óptica de 1:5, sobre el suelo contaminado y se deja a que se genere el fenómeno de capilaridad entre el aceite lubricante usado y la ulexita como se aprecia en la imagen adjunta. Se extrae la mezcla ALU/Ulexita.



Paso 3. El remanente de ALU, Ulexita y suelo se mezcla mecánicamente con algún instrumento o varilla para coadyuvar a la adsorción ALU/Ulexita sin adicionar ningún solvente, todo el proceso se lleva a cabo en seco.



Paso 4. Se somete a la desorción tal como se explicó en la Figura. 34, es decir someter a 80°C de temperatura constante en agua para desplazar las moléculas de aceite lubricante usado a la superficie adsorbidos en la ulexita y suelo hacia la parte superior de la solución, tal como se aprecia en la imagen adjunta.



Paso 5. Recogiendo el aceite lubricante usado que ha quedado sobrenadando sobre el agua, en la base del recipiente queda ulexita re hidratada y suelo, mismo que es secado a temperatura ambiente.



Paso 6. Separación de ulexita y suelo por diferencia de tamiz, posteriormente se realizó el pesado cuyos valores son de 0,283 g de suelo y 0,514 g de ulexita, como se observa existió pérdidas por evaporación de componentes del suelo e incremento en el peso de la ulexita por la rehidratación.

Figura 24. Descontaminación de suelos contaminados por derrames de ALU

Cualquier remanente o traza de Ulexita sobre el suelo coadyuva como aporte de micronutrientes favoreciendo la recuperación de materia orgánica de cualquier suelo.

3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para validar la reproducibilidad de los resultados obtenidos en el proceso de adsorción del ALU sobre la S2V, se realizaron 25 pruebas de adsorción como se aprecia la Figura. 37, donde inicialmente se colocó el aceite lubricante para luego adicionar la ulexita en una proporción de peso 1:5.

A fin de permitir el desarrollo completo del fenómeno de capilaridad entre el aceite lubricante usado y la ulexita se dejó en reposo la adsorción natural por 24 horas, transcurrido el tiempo se procedió a realizar una mezcla mecánica con una varilla para homogenizar y completar la adsorción del aceite remanente.

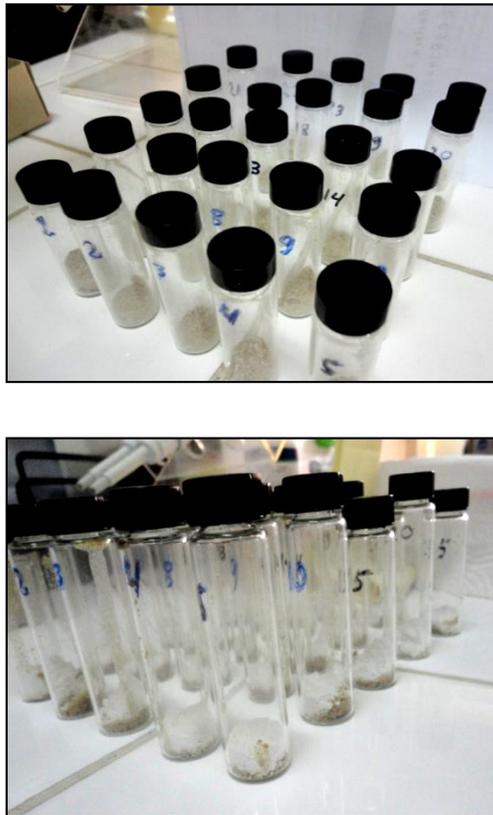


Figura 25. Pruebas de adsorción para diseño experimental

Las masas de aceite lubricante usado (ALU), ulexita, la suma teórica, suma experimental y % de pérdida de masa por sublimación, fueron sometidos a análisis de varianza

Datos de laboratorio de Adsorción ALU/Ulexita

No	ALU (g)	S2V (g)	Suma de masa teórica (g)	Suma de masa experimental (g)	Diferencia teórico – experimental (g)	% pérdida de masa por evaporación
1	0,2148	1,0742	1,2890	1,2601	0,0289	2,24
2	0,1828	0,9144	1,0972	1,0716	0,0256	2,33
3	0,1505	0,7528	0,9033	0,8894	0,0139	1,54
4	0,1508	0,7548	0,9056	0,8884	0,0172	1,90
5	0,1540	0,7713	0,9253	0,9163	0,0090	0,97
6	0,1555	0,7777	0,9332	0,9091	0,0241	2,58
7	0,1378	0,6892	0,8270	0,8113	0,0157	1,90
8	0,1575	0,7876	0,9451	0,9317	0,0134	1,42
9	0,1578	0,7891	0,9469	0,9146	0,0323	3,41
10	0,1479	0,7399	0,8878	0,8699	0,0179	2,02
11	0,1355	0,6780	0,8135	0,7991	0,0144	1,77
12	0,1400	0,7005	0,8405	0,8242	0,0163	1,94
13	0,1424	0,7126	0,8550	0,8440	0,0110	1,29
14	0,1330	0,6658	0,7988	0,7830	0,0158	1,98
15	0,1524	0,7621	0,9145	0,8995	0,0150	1,64
16	0,1402	0,7032	0,8434	0,8300	0,0134	1,59
17	0,1323	0,6628	0,7951	0,7825	0,0126	1,58
18	0,1286	0,9438	1,0724	1,0606	0,0118	1,10
19	0,1383	0,6920	0,8303	0,8167	0,0136	1,64
20	0,1446	0,7243	0,8689	0,8528	0,0161	1,85
21	0,1375	0,6890	0,8265	0,8074	0,0191	2,31
22	0,1546	0,7732	0,9278	0,9116	0,0162	1,75
23	0,1376	0,6878	0,8254	0,8111	0,0143	1,73
24	0,1357	0,6790	0,8147	0,8005	0,0142	1,74
25	0,1562	0,7820	0,9382	0,9249	0,0133	1,42
PROMEDIO						1,83

Como puede observarse existe una diferencia promedio del 1,83% de peso entre la suma teórica y la experimental debido a la pérdida por evaporación de las aguas que forman parte de la ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), cuando se da el fenómeno de adsorción.

A continuación, se presenta un análisis estadístico para los datos obtenidos.

TRATAMIENTO ANOVA

Prueba t para medias de dos muestras emparejadas

	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	0,905016	0,888412
Varianza	0,012283553	0,011662439
Observations	25	25
Coeficiente de correlación de Pearson	0,999049294	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	24	
Estadístico t	14,95562946	
P(T<=t) una cola	5,78995E-14	
Valor crítico de t (una cola)	1,71088208	
P(T<=t) dos colas	1,15799E-13	
Valor crítico de t (dos colas)	2,063898562	

Estadística descriptiva

<i>Parametros estadisticos</i>	<i>masa teorica</i>	<i>masa experimental</i>	<i>Perdida</i>
Media	0,905	0,888	0,017
Error típico	0,022	0,022	0,001
Desviación estándar	0,111	0,108	0,006
Varianza de la muestra	0,012	0,012	3,08E-05
Mínimo	0,795	0,783	0,032
Máximo	1,289	1,260	0,415
Coeficiente de variacion	12,25	12,16	

(*) 5 - 10 Excelente; 11 - 15 Muy bueno; 16 - 20 Bueno: 21 – 25 Regular

Medidas para dos muestras emparejadas

<i>Parametros</i>	<i>Prueba t</i>
Observaciones	25
Grados de libertad	24
Estadístico t	14,956
P(T<=t) una cola	0,000
Valor crítico de t (una cola)	1,7109

3.4. ANÁLISIS ECONÓMICO

Precio de un terreno agrícola en el altiplano boliviano

PRECIO (Bs) 200 m²	PRECIO (\$us) 200 m²	PRECIO m² (\$us)	PRECIO M² (Bs)
35000	5000	25	175

PRECIO DE LA ULEXITA

PRECIO TN (\$us)	PRECIO TN (Bs)	PRECIO Kg (Bs)
300	2100	2,1

100 Kg para 1 m² de terreno implica un costo de Bs 210

Considerando que en un derrame de aceite lubricante usado se da sobre un terreno cuyo costo por m² es de 25 \$us (o Bs 175), la recuperación del mismo dependiendo de la cantidad de aceite derramado estaría en un promedio de 30 \$us (o Bs 210) por m², la relación es 1:1.

En el caso del aceite, considerando una recuperación del 90% el litro de aceite lubricante nuevo promedio cuesta Bs 20 y la relación es 1:5 con ulexita; considerando la densidad de 1 g/mL para ambas sustancias se utilizarían 5 Kg de ulexita (Bs 10,5) por cada kg de aceite. Se invierte aproximadamente el 50% del costo promedio de un aceite lubricante para recuperar el aceite lubricante.

3.5. ANÁLISIS AMBIENTAL

Según el Reglamento Ambiental Para El Sector Hidrocarburos D.S. 24335 en referencia a los aceites lubricantes usados indica en su Artículo 72 inciso h) Prohibir la descarga de combustibles, lubricantes o químicos en los cuerpos de agua, en su Artículo 85 inciso b) Prohibir las descargas de los desechos líquidos sin tratamiento, emergentes de los procesos de industrialización, incluyendo la purga de torres de enfriamiento, glicoles, solventes, ácidos y cáusticos, aceites lubricantes usados y otros desechos de procesos especializados en los rellenos de tierra, en las fosas del lugar, sobre la superficie del

terreno o en los cuerpos de aguas superficiales, intrínsecamente establece que se debe realizar “algún” tratamiento pero no señala de que tipo.

En Ecuador dentro su legislación establece un Acuerdo sobre: “El instructivo para la aplicación de la responsabilidad extendida en la gestión integral de aceites lubricantes usados” establece en su Art. 4.- Son responsabilidades y obligaciones del Productor de aceites lubricantes las siguientes: punto 1. Contar con el permiso ambiental respectivo para la ejecución de sus actividades; en caso de realizar la gestión de aceites lubricantes usados en sus propias instalaciones, ésta actividad debe estar contemplada en su permiso, señalando las fases que corresponda; si la gestión del aceite lubricante usado se la realiza a través de un gestor externo, este deberá contar con el permiso ambiental respectivo para la ejecución de dicha actividad para las fases que corresponda. En su punto 8 Desarrollar, financiar y difundir los programas de capacitación y Plan de Gestión Integral de Aceites Lubricantes Usados. Punto 9. Establecer los mecanismos para la recolección y gestión de los aceites lubricantes usados a través de un Plan de Gestión Integral. Punto 10. Identificar a los integrantes de la gestión del aceite lubricante usado en el Plan de Gestión Integral en las fases que correspondan. Del usuario final y grandes generadores. En su Art. 6.- Son responsabilidades y obligaciones del usuario final y grandes generadores de aceites lubricantes usados las siguientes: punto 1. Retornar los aceites lubricantes usados al distribuidor y/o al centro de almacenamiento temporal autorizado. Que como podrá analizarse resulta inaplicable en varios de sus puntos por que el aceite lubricante una vez utilizado no tiene marca.

En el caso de Venezuela en su ley 55 (2201) y su artículo 6 establece que está prohibido descargar materiales peligrosos en el suelo, subsuelo, cuerpos de agua o aire. Artículo similar a todas las legislaciones, pero sin alternativas puntuales de gestión de aceites lubricante usados. En líneas generales y para nuestro caso particular no existe normativa vigente y aplicable para una gestión ambiental efectiva de lubricantes usados y una propuesta debe responder a datos técnicos y cuantitativos para responder ante contingencias de derrames de este tipo de líquidos viscosos sobre superficies.

CAPÍTULO 4:

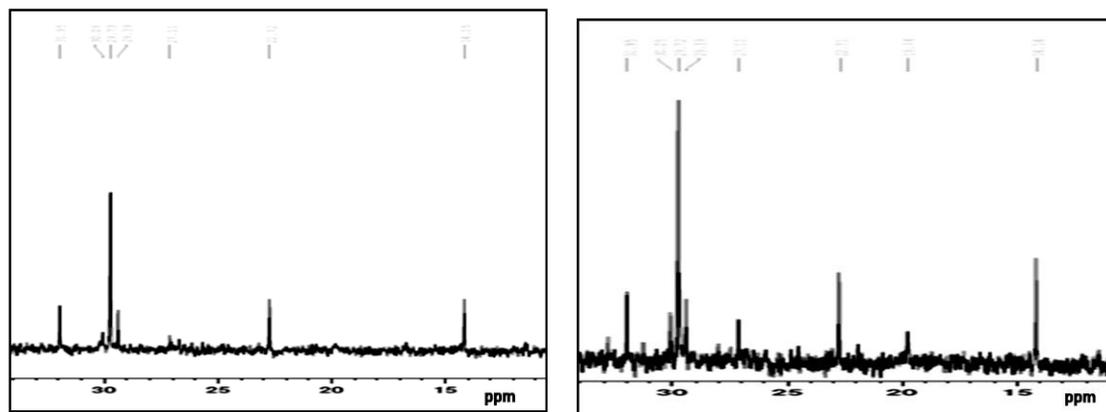
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.1. Caracterización fisicoquímica de un aceite lubricante nuevo y otro usado

Características físicas de aceites lubricantes

Propiedades	Aceite lubricante nuevo	Aceite lubricante usado
Estado	Líquido	Líquido
Color	Naranja rojizo	Café negro
Olor	Aceite mineral	Aceite mineral sucio
Viscosidad	0,0414 poise	0,0402 poise
Solubilidad en agua	No soluble	No soluble
Densidad	0,90 g/cm ³	0,94 g/cm ³
Tensión superficial	0,0253 N/m (20°C)	0,0253 N/m (20°C)

Características químicas de aceites lubricantes



Espectro de ¹³C de Aceite lubricante nuevo

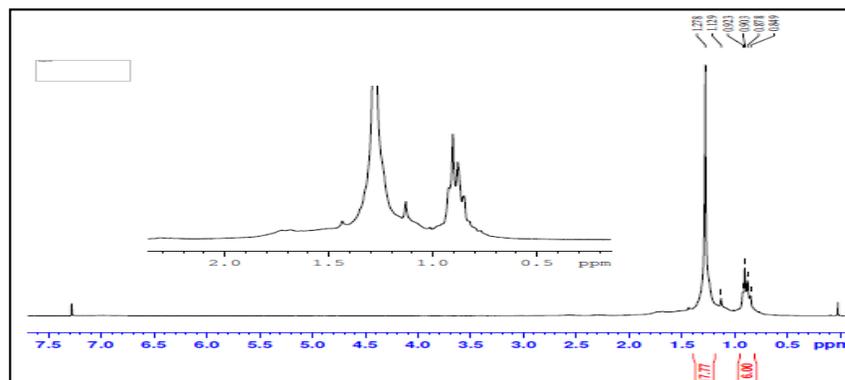
Espectro de ¹³C de Aceite lubricante usado

Figura 26. Espectros de C Aceite lubricante nuevo y usado

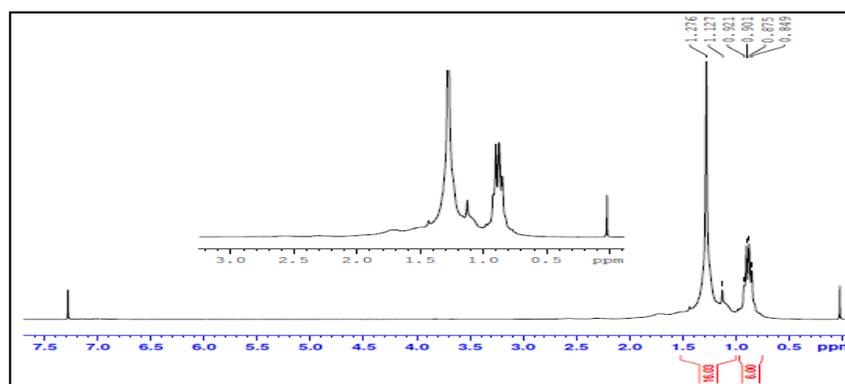
Los espectros de ¹³C obtenidos de los aceites lubricantes nuevos y usados analizados por RMN reportan los siguientes resultados:

Descripción de señales en los espectros de ¹³C

Señal (ppm)	Grupo funcional identificado Aceite nuevo	Grupo funcional identificado Aceite usado
14, 23. 30	Carbones alifáticos CH ₂ , CH ₃ y aromáticos C ₆ H ₅	Carbones alifáticos CH ₂ , CH ₃ y aromáticos C ₆ H ₅
20, 27		Carbones alifáticos CH ₂



Espectro de ^1H de Aceite lubricante nuevo



Espectro de ^1H de Aceite lubricante usado

Figura 27. Espectros de ^1H Aceite lubricante nuevo y usado

Los espectros de ^1H obtenidos de los aceites lubricantes nuevos y usados analizados por RMN reportan los siguientes resultados:

Descripción de señales en los espectros de ^1H

Señal (ppm)	Grupo funcional identificado Aceite nuevo	Grupo funcional identificado Aceite usado
0,9; 1,3	Hidrocarburos alifáticos CH_2 , CH_3	Hidrocarburos alifáticos CH_2 , CH_3
7,3	Hidrocarburos aromáticos C_6H_5	Hidrocarburos aromáticos C_6H_5

El análisis por RMN demuestra que entre el aceite lubricante nuevo y usado la diferencia radica en las señales a 2 y 27 ppm en el espectro de ^{13}C del aceite usado, permaneciendo el resto de las señales inalterables. Esto significa que el aceite usado que fue sometido a

un trabajo de fricción en motores y a temperaturas extremas no sufrió modificación alguna de sus moléculas base y permanecen estables en el tiempo.

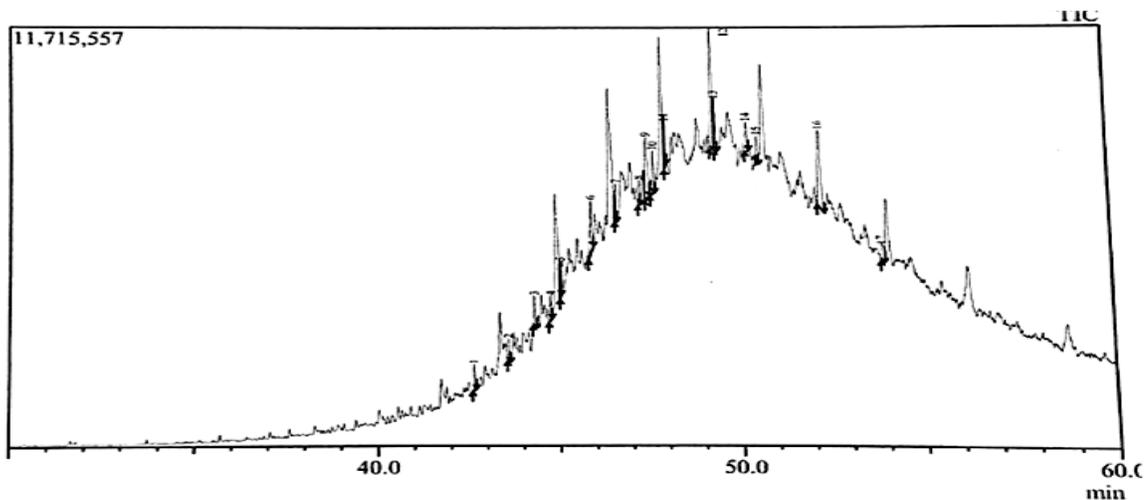


Figura 28. Espectro GC de un Aceite lubricante nuevo

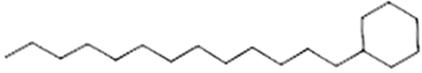
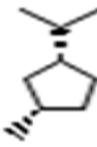
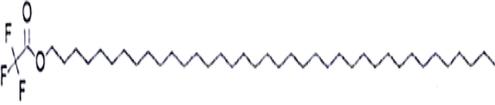
El reporte del análisis otorgado por el CG se encuentra en la Tabla 13 e incluye tiempo de barrido, áreas de picos, porcentaje y nombres de moléculas.

Tabla 13. Resultados del análisis por GC de un aceite lubricante nuevo

Qualitativa analysis Report	04/08/2018
Peak Report TIC	

Peak#	R.Time	Area	%	HeighAH	Name
1	42.630	2.57	3.53	2.81	n-Heptadecylcyclohexane
2	43.591	2.06	3.12	2.55	Dotriacontane, I-iodo-
3	44.306	3.22	4.27	2.91	Dodecylcyclohexane
4	44.760	2.44	3.38	2.79	Dotriacontyl pentafluoropropionate
5	45.045	3.20	4.85	2.54	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl octadecyl ester
6	45.919	7.06	7.14	3.82	n-Tridecylcyclohexane
7	46.619	3.53	5.29	2.57	Heptyl triacontyl ether
8	47.288	2.34	3.43	2.64	Nonyl tetracosyl ether
9	47.489	12.86	8.61	5.75	Tetrapentacontane
10	47.679	6.26	5.98	4.03	Octatriacontyl trifluoroacetate
11	48.025	5.09	6.23	3.15	Oxalic acid, cyclohexylmethiltetradecyl ester
12	49.328	20.06	16.97	4.56	13-Methylheptacosane
13	49.400	4.27	7.08	2.33	Cyclopentane, 1-methyl-3-(1-methylenthyl)
14	50.284	3.78	4.05	3.60	Octacosane, I-iodo-
15	50.566	2.22	2.22	2.70	Dotriacontyl pentafluoropropionate
16	52.268	15.44	15.44	5.57	Tetrapentacontane
17	53.920	3.59	3.59	6.25	Dotriacontyl pentafluoropropionate

Tabla 14. Moléculas orgánicas presentes en un aceite lubricante nuevo

Nombre	Formula empírica	Formula desarrollada
Tetrapentacontano	$C_{54}H_{110}$	
13 Metilheptacosano	$C_{28}H_{57}$	
n-Tridecilciclohexano	$C_{19}H_{38}$	
Ciclopentano, 1 metil-3 (metiletil)	C_9H_{17}	
Octatriacontiltrifluoroacetato	$C_{40}H_{77}F_3 O_2$	
Octacosano 1 Iodo	$C_{28}H_{57}I$	

El espectro CG (Fig. 28) de un aceite lubricante nuevo reporta resultados en la Tabla 12 y el porcentaje de moléculas prioritarias identificadas están en el siguiente cuadro:

<u>No</u>	<u>Tiempo de retencion</u>	<u>Area</u>	<u>%</u>	<u>Peso Area y altura</u>	<u>Nombre</u>	<u>Formula empirica</u>
1	52.268	15.44	24,05	5.57	Tetrapentacontane	C ₅₄ H ₁₁₀
2	49.328	20.06	16.97	4.56	13-Methylheptacosane	C ₂₈ H ₅₇
3	45.919	7.06	7.14	3.82	n-Tridecylciclohexane	C ₁₉ H ₃₂
3	49.400	4.27	7.08	2.33	Cyclopentane, 1-methyl-3-(1-methylethyl)	C ₉ H ₁₇
Totales			55,39			

El 40% de las moléculas que forman parte de un aceite lubricante son alifáticas el resto son moléculas aromáticas y otras alifáticas halogenadas.

4.1.2. Identificación de material sólido adsorbente de aceites lubricantes usados

En las tablas 8, 9 y 10 muestran la lista de sólidos obtenidos en el mercado local, laboratorio y trabajo de campo. Estos sólidos están disponibles y cumplen con las características generales de un adsorbente. Son 15 sólidos de disponibilidad inmediata y que pueden ser encontradas en ingentes cantidades y su uso es irrestricto. Considerando que los cristales de ulexita con pajillas triclinicas, el área superficial aproximado por cristal es de $2,96 \times 10^{-10} \text{ m}^2$. Un cálculo para 10 mil millones de cristales de ulexita representa un área superficial de $2,9 \text{ m}^2$.

4.1.3. Pruebas de adsorción de aceite lubricante usado sobre sólidos

15 sólidos, 15 pruebas de adsorción del aceite lubricante usado sobre los materiales sólidos descritos en la tabla 11.

El sólido 2 procedente de los residuos industriales de la ciudad de Viacha es el mejor solido adsorbente de un aceite lubricante usado. La adsorción del S2V produce cambio de color del aceite lubricante usado por la dispersión del mismo sobre la superficie del sólido y pérdida de masa promedio del 1,83% producto de proceso de adsorción entre ambas sustancias como se aprecia en la siguiente imagen:



Figura 29. Adsorción Aceite lubricante usado sobre ulexita

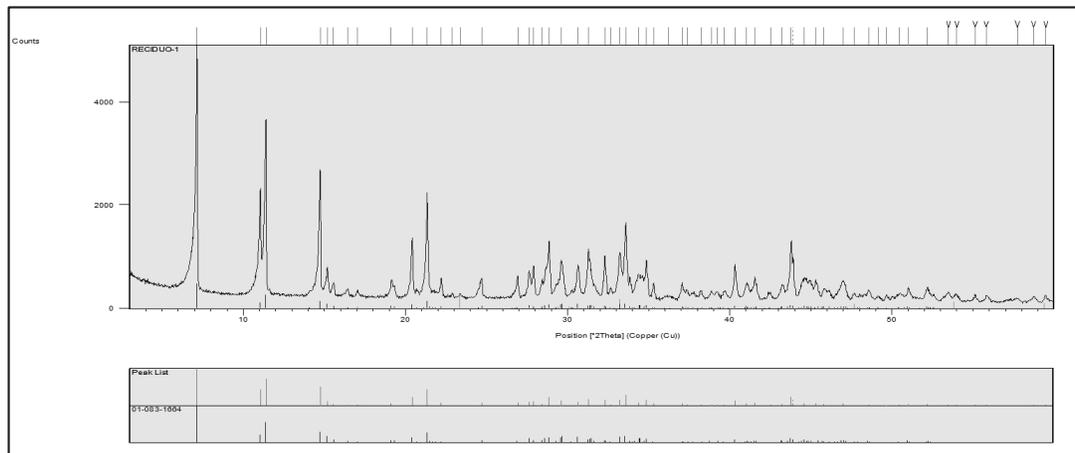
La relación de adsorción óptima entre el ALU sobre el S2V es de 1:5 en masa propuestas en las tablas 12 y 13.

4.1.4 Caracterización física y química del sólido adsorbente seleccionado

El análisis por Difracción de Rayos X del S2V reporta como resultado que este sólido se trata de la ulexita de composición $(\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$

En la Figura. 30 se aprecia el espectro de la muestra (S2V pura) obtenida en la corrida del equipo de Difracción de Rayos X y reporto la composición del S2V igual a $(\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ un borato conocido con el nombre de Ulexita.

MUESTRA (S2V)



Resultado = Ulexite $(\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$

Figura 30. Espectro de Difracción de Rayos X de S2V puro

Imágenes a nivel microscopio electrónico de barrido de la ulexita utilizada demuestra que se trata de una sustancia formada por cristales triclinicos o pequeñas pajillas con una longitud media de 20 micras y que presenta espacios vacíos entre cristales tal como puede apreciarse en la siguiente fotografía.

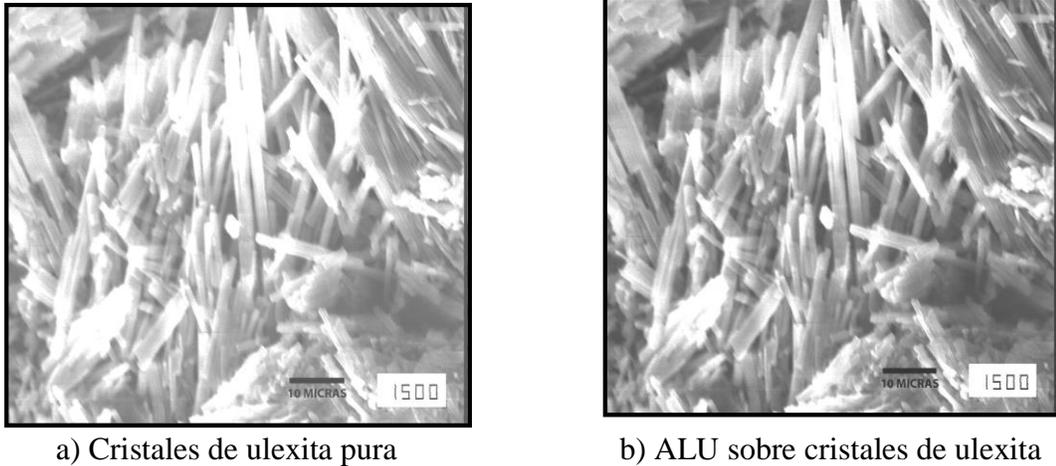


Figura 31. a) Cristales de ulexita b) ALU adsorbido sobre cristales de ulexita 1:1500

4.1.5. Tipos de adsorción del aceite lubricante usado sobre ulexita (S2V)

En las figuras 14 y 15 se observa el fenómeno de capilaridad generado por el aceite lubricante usado sobre los cristales de ulexita donde el lubricante asciende de la base hasta una altura de 6,5 cm por los espacios entre cristales de la ulexita. Este fenómeno en un derrame de aceite lubricante representa una adsorción química dinámica ascendente en contra de la gravedad reduciendo así la aplicación de cualquier acción o trabajo mecánico (o energía) necesario para mezclar ambas sustancias.

Los datos de la figura 16 confirman que el tiempo promedio necesario para concluir la capilaridad es de 5 horas. Posteriormente, con la aplicación de una acción mecánica de mezclado se completa la adsorción del aceite lubricante usado sobre la ulexita y se obtiene “un sólido” manejable que contiene sobre su superficie moléculas de aceite lubricante usado, como se aprecia en las siguientes imágenes de microscopia electrónica de barrido.

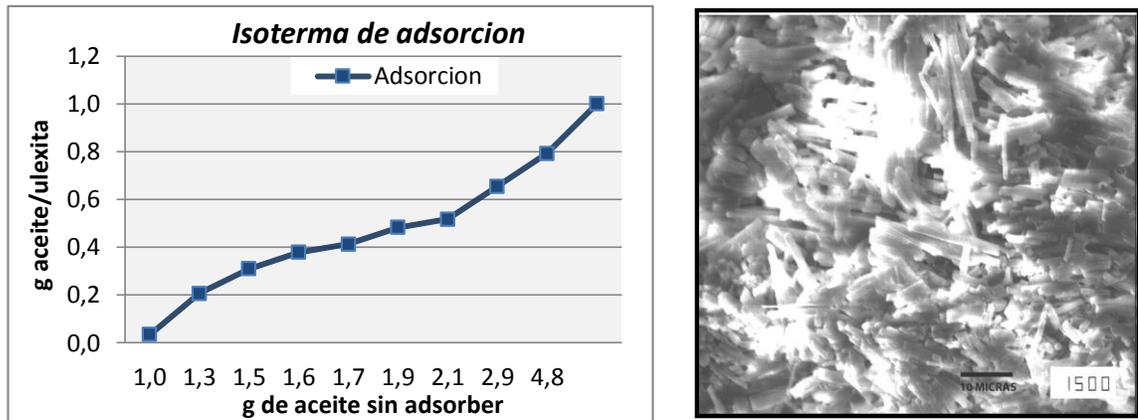


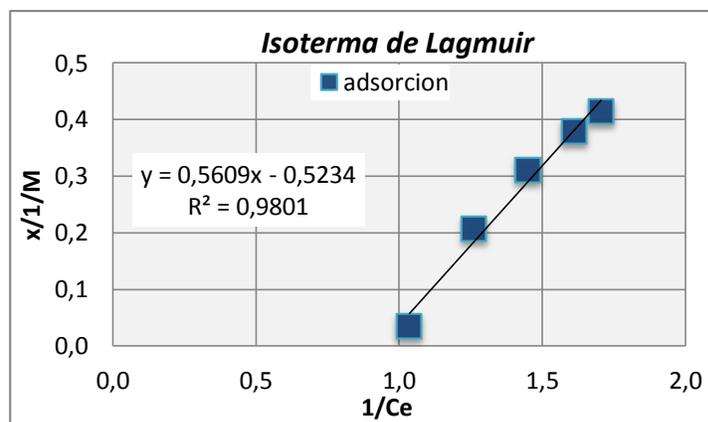
Figura 32. Adsorción por persorción y multicapas

La isoterma de adsorción e imagen obtenida al microscopio permiten confirmar el fenómeno de adsorción por persorción y multicapas (figura 32): la persorción se da inicialmente porque al producirse el fenómeno de adsorción las moléculas del aceite ocupan espacios específicos sobre la superficie de la ulexita y posteriormente las siguientes capas de moléculas de aceite recubren parcial o totalmente la superficie de los cristales de Ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) tal como se aprecia comparando manchas claras y oscuras del aceite sobre la ulexita.

La isoterma de adsorción se construyó midiendo masa de aceite sobre ulexita en determinados tiempos

El análisis para la primera sección de la isoterma donde se forma la monocapa adsorbida aplicando la ecuación de Langmuir proporciona los siguientes datos:

$$\frac{x}{1/M} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} x \frac{1}{C_e}$$



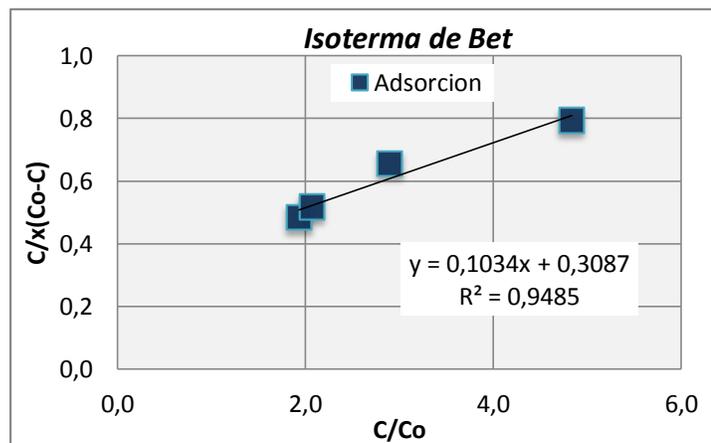
Donde b es la cantidad máxima adsorbida.

En nuestro caso $1/b = 0,523$ despejando $b = 1/0,523 = 1,91 \text{ cm}^3$ es el valor de la monocapa y para la constante a se tiene que $1/ab = 0,560$ despejando y reemplazando b se tiene que $a = 1/0,560 * b$

el valor de a = fuerza de unión, en nuestro caso $a = 0,93$

El análisis para la segunda sección de la isoterma donde se da la formación de las multicapas adsorbidas aplicando la ecuación de BET proporciona los siguientes datos:

$$\frac{c}{X(Co - C)} = \frac{1}{Xmk} + \frac{k-1}{Xmk} x \frac{C}{Co}$$



Donde el Volumen de la multicapa está dado por $V_m = 1/I + m$

Por regresión se determina I y m

$$I = \frac{1}{Xmk} \text{ intersección de la recta} = 0,308$$

$$m = \text{pendiente} \frac{k-1}{Xmk} = 0,103$$

reemplazando valores $V_m = 1/0,308 + 0,103 = 2,43 \text{ cm}^3$ cantidad máxima de adsorción en la multicapa.

$$K = \text{fuerza de adsorción está dado por } K = \frac{1}{Xm.I} \text{ intersección}$$

En nuestro caso para la relación óptima de 1:5 de aceite: ulexita en diferentes proporciones se tiene que:

Para $X_m = 0,2$ g Aceite/5g ulexita = 0,04 implica que $K = 1/(0,04*0,308) = 81$
Para $X_m = 0,4$ g Aceite/5g ulexita = 0,04 implica que $K = 1/(0,08*0,308) = 40,6$
Para $X_m = 0,6$ g Aceite/5g ulexita = 0,04 implica que $K = 1/(0,12*0,308) = 27,05$
Para $X_m = 0,8$ g Aceite/5g ulexita = 0,04 implica que $K = 1/(0,16*0,308) = 20,29$

Significa que a mayor cantidad de Aceite lubricante adsorbido menor fuerza de adsorción.

El área cubierta está dado por $S_g = (V_m N_o/V)\alpha$ donde α es área por molecular en nm^2

El área superficial para el tamaño de muestra está dado por $A_s = S_g/m$ donde $m =$ adsorbente en g.

Si el sistema fuera de un solo componente o una sola molécula reemplazaríamos en las anteriores ecuaciones el área molecular y se obtuviera teóricamente el área cubierta en m^2 y la superficie del adsorbente, sin embargo, esto no es posible porque el aceite lubricante usado es una mezcla de moléculas.

4.1.6. Desorción Aceite lubricante usado de la ulexita (S2V)

Las pruebas de desorción de aceite lubricante sobre Ulexita por incineración (Fig. 18 y 19), extracción con solventes orgánicos (Figura. 20), aplicación de ácidos y bases (Figura. 21) resultaron negativas (Tabla 12). La desorción utilizando agua a temperatura constante de 80°C resulto positiva (Figura. 22). El método no solo produce la desorción Ulexita/ALU sino que rehidratada la Ulexita, reactivando esta sustancia para ser reutilizada como adsorbente las veces que sea necesario, debido a que el espectro de rayos x demuestra que la composición química no ha sufrido alteraciones (Figura. 23).

Descontaminación de Suelos: en la Figura. 24 se tiene la aplicación de ulexita sobre el derrame de aceite lubricante usado en suelos donde la ulexita adsorbe el aceite derramado hasta entrar en con tacto con el suelo. Posteriormente se procede a revertir el proceso de adsorción mediante el método de desorción con agua a 80°C constante. Finalmente es tamizado en una malla de 63 micrometros y se separa la ulexita del suelo residual.

Los suelos que contienen materia orgánica requieren de boratos para su desarrollo, en consecuencia, la existencia de trazas de ulexita sobre estos suelos favorecería el desarrollo de la vegetación y recuperación completa.

4.1.7. Diseño Experimental

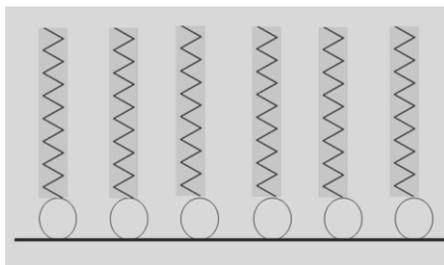
El coeficiente de variación calculado para las 25 pruebas de adsorción es de CV=5,6 valor excelente, por cuanto supera lo muy bueno y los resultados de adsorción son replicables en su totalidad.

Coeficiente de variación $CV = \frac{\sqrt{CME}}{\bar{X}} \times 100$ (*)	= 12,25
---	---------

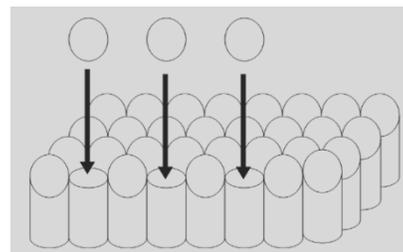
El coeficiente de variación es de 12,25 que entra en el rango de muy bueno, como valores aceptables.

4.1.8. Análisis e interpretación del fenómeno de adsorción

El aceite lubricante usado (sustrato) y la ulexita (adsorbente) forman una adsorción polar:
Sustrato + Adsorbente → Sustrato -- Adsorbente



Adsorción no específica



Adsorción específica o perisorción

Área superficial de Ulexita $\square 3m^2/g$

Potencial de interacción de una superficie y una molécula orgánica es $V \propto 1/r^2$

El potencial de ionización de las moléculas próximas a la superficie alcanza 10 a 20 kcal/mol

-Temperatura ambiente del aceite lubricante usado 23°C

-Temperatura ambiente de la Ulexita 22°C.

$$23^{\circ}\text{C} + 22^{\circ}\text{C} \longrightarrow 22^{\circ}\text{C} - X^{\circ}\text{C}$$

Adsorción es exotérmica con pérdida de calor

La energía libre de Gibbs está dado por $G = H - TS$

$G = \gamma$ en sistemas de un solo componente

$\gamma = 0,0253 \text{ N/m}$ para el aceite lubricante

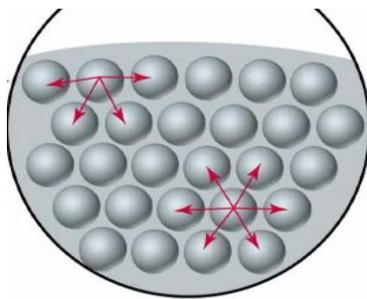
La adsorción crea nuevas superficies transfiriendo dn moles del interior del aceite a la nueva superficie a temperatura y presión constante:

$$dG_{T,P} = \gamma dA - \sum \mu dn_i$$

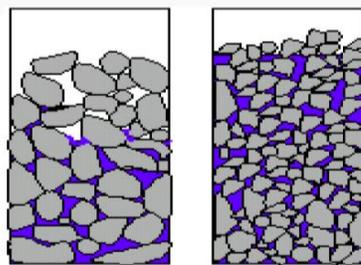
(-) significa la disminución de la concentración del aceite.

La ulexita produce la separación de las uniones intermoleculares del aceite lubricante usado reduciendo el valor de la tensión superficial que aporta cada molécula al sistema.

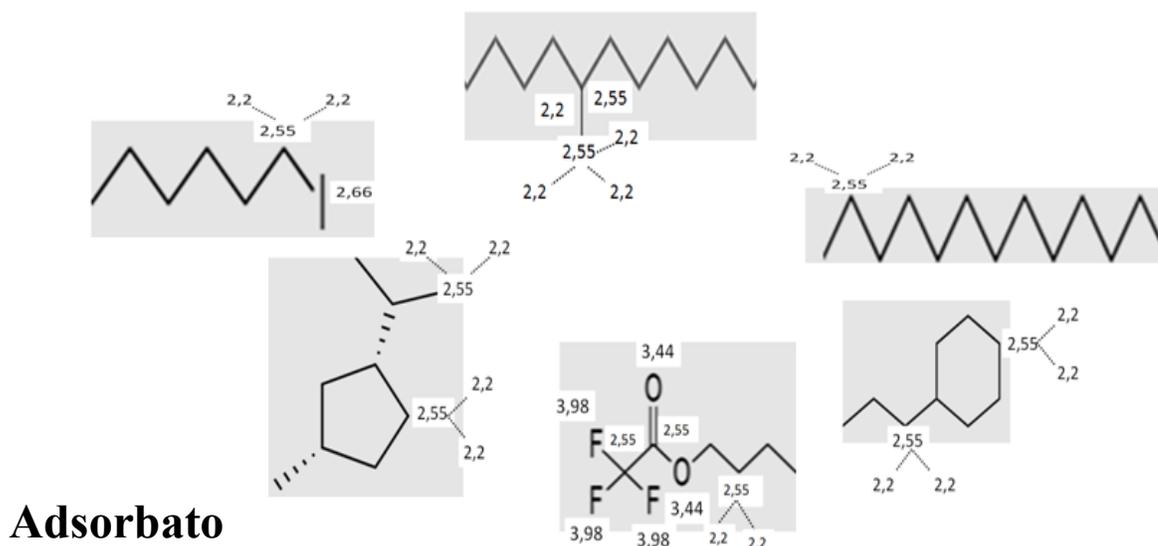
Moléculas de aceite lubricante usado



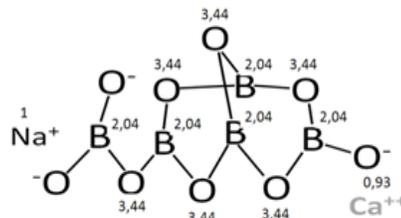
Nuevas superficies de aceite lubricante usado sobre ulexita



Adsorción polar Aceite lubricante usado / Ulexita



Adsorbente



La adsorción se da por la elevada electronegatividad que tienen las moléculas del adsorbente que inicialmente atrae a las moléculas electronegativas como el trifluoroacetato y este a su vez atraen a las demás moléculas “a polares” que contienen enlaces covalentes de C-C e H-H.

CAPÍTULO 5:

5.1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- **Determinar la composición y estabilidad de las moléculas de aceites lubricantes usados en el tiempo.**
 - La composición química de los aceites lubricantes nuevos y usados analizado por RMN y GC establece que contienen el 55% de moléculas de Tetrapentacontano, 13-Metil heptacosano, n-Tridecylciclohexane, Cyclopentane y 1-methyl-3-(1-methylenthy) el resto son moléculas aromáticas y alifáticas halogenadas.
 - La estabilidad de las moléculas del aceite lubricante usado en el tiempo es confirmada comparando un aceite lubricante nuevo y otro usado que ya cumplió su vida útil por análisis de RMN los cuales presentan las mismas señales en los espectros respectivos.
 - La viscosidad del aceite nuevo es de 0,0414 y del aceite lubricante usado de 0,0402 esto significa que el aceite usado se dispersa con mayor rapidez para contaminar una superficie.

- **Investigar en el mercado local un material sólido de fácil accesibilidad en el mercado nacional como adsorbente y desorbente para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados.**
 - Se realizó trabajo de campo y recorrido de mercados locales para identificar 15 sólidos posibles de adsorber aceite lubricante usado sobre su superficie.
 - Se ha identificado e investigado un material solido capaz de adsorber aceite lubricante usado que procede de algún residuo industrial y recolectado en el trabajo de campo.

- **Caracterizar las propiedades fisicoquímicas del material sólido identificado para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados**
 - El sólido capaz de adsorber aceite lubricante usado sobre su superficie es la Ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).
 - La ulexita es un borato de color blanco, no tiene olor y se encuentra en forma de cristales (triclinicas).
 - La conductividad de la ulexita es de 1,687 mS/cm y su pH = 9.3.

- **Establecer la cinética de adsorción del material sólido identificado para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados**
 - La cinética de adsorción del aceite lubricante usado sobre la ulexita produce el fenómeno de capilaridad, porque el aceite asciende por los resquicios de los cristales de ulexita hasta alcanzar el equilibrio con la presión atmosférica y esto ocurre a una altura promedio de 6,5 cm en un tiempo de 5 horas.

- **Plantear un método de adsorción y desorción que permita descontaminar derrames de aceites lubricantes usados sobre superficies sólidas.**
 - El método de adsorción y desorción propuesto implica el uso de Ulexita sobre un derrame de aceite lubricante usado en una proporción 1:5 en peso. La adsorción observada en microscopio electrónico se presenta dos tipos: persorción y multicapas. El producto final de adsorción del aceite lubricante usado sobre la superficie de la ulexita es un “sólido seco” manipulable que puede ser almacenado como cualquier sustancia sólida. Para la desorción o proceso inverso de adsorción de adiciona al “solido seco” agua potable y se eleva a una temperatura constante de 80°C hasta que todo el aceite sea desorbido y suspendido sobre el agua.
 - El método es ambiental porque utiliza solo dos sustancias no nocivas a medio ambiente (ulexita y agua).

- **Demostrar que el material sólido identificado para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados sea asimilable por el medio ambiente.**
 - La ulexita propuesta como sólido adsorbente para la descontaminación de derrames de aceites lubricantes usados es un borato (nutriente) para suelos agrícolas, por lo que su uso, no daña el medio ambiente.
 - Al utilizar agua común en el proceso de desorción la ulexita es rehidratada manteniendo así sus propiedades químicas y con opción a ser utilizada n veces.
 - El análisis estadístico confirma la reproducibilidad de datos de porque reporta un coeficiente de variancia de 5,6, valor por demás aceptable

Recomendaciones

- Es un error considerar que un sólido que tiene una elevada área superficial es un adsorbente nato, se debe considerar otros factores como la afinidad o reactividad con los adsorbatos.
- El uso de reactivos químicos de laboratorio resulta muy efectivo en otros casos de contaminación de áreas reducidas, pero al momento de elegir reactivos para descontaminar áreas extensas se debe emplear aquellos que sean lo menos nocivos para el personal que manipula y el medio ambiente porque pueden quedar remanentes.
- Al descontaminar un factor ambiental tomar en cuenta que no necesariamente se debe revertir el hecho, sino tal vez transformarla en otra de menor impacto con ayuda de material local.
- Importante considerar costos al momento de definir un método de descontaminación, porque los antecedentes indican que en nuestro país el ultimo ítem en el que se invierte es medio ambiente.

CAPÍTULO 6:

6.1 BIBLIOGRAFÍA

Khodadaki et al. (2011). Bioremediation of diesel-contaminated soil using *Bacillus* sp (strain TMY-2) in soil by uniform and non-uniform kinetic technology field. *Journal of toxicology and environmental health sciences*, 3 (15), 376-384.

Pardo et al. (2004). Efecto de la adición de fertilizantes inorgánicos compuestos en la degradación de hidrocarburos en suelos contaminados con petróleo. *NOVA-PUBLICACION CIENTIFICA*, 2 (2), 1-108.

Adams et al. (2006). Biodegradation and detoxification of soil contaminated with heavily weathered hydrocarbons. En I. E. Conference (Ed.), *International Environmental Petroleum Conference* (págs. 16-20). Texas: International Environmental Petroleum Consortium San Antonio.

Albesa, A. G. (2011). *Tesis Doctoral: Adsorción de gases en nanoestructuras de carbono*. La Plata: Universidad Nacional de La Plata.

Alvarez, J. E. (1990). Reciclaje del aceite lubricante quemado por tratamiento ácido-arcilla, para su uso a nivel industrial y en motores de combustión interna. *Revista científica*, 5 (1), 1.

Caballero, J. J. (2009). *Tesis Doctoral, Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado*. Granada: Universidad de Granada.

Castellar Grey, C. B. (2013). Adsorción por lote y en columna de lecho fijo de colorante B39 sobre carbono activado granular. *Prospect*, 11 (1), 66-75.

Coria, D. I. (2007). Remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. *UAIS SUSTENTABILIDAD*, 1-7.

Domenech. (2014). *Fundamentos de química ambiental*. Madrid, España: Síntesis S.A.

Dustin et al. (1999). Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction systems. *Journal of Hazardous Materials*, 69, 81-93.

Glasstone. (1957). *Tratado de Química Física*. Madrid, España: Aguilar.

Gordon. (1977). *Fundamentos de Termodinámica*. México D.F.: Limusa.

Hutchinson. (1965). *Química Física*. Madrid: Alhambra.

- Levine. (1996). *Fisicoquimica*. Madrid: Isabel Capella.
- Martínez et al. (2001). Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso. *Terra Latinoamericana*, 19 (1), 9-17.
- Pecsok. (1977). *Metodos Modernos de Analisis Quimico*. Mexico: Limusa.
- Pons. (1985). *Fisicoquimica*. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Prutton, M. y. (1992). *Fundamentos de Fisicoquimica*. Mexico: Limusa.
- Rabockai, T. (1979). *Fisico Quimica de Superficies*. Washington: Programa Regional de Desarrollo Científico.
- Rodriguez, J. A. (1965). *Quimica Fisica*. Madrid, España: Castilla.
- Stashenko et al. (2014). Aplicación del método de dispersión de matriz en fase sólida al aislamiento de hidrocarburos de rocas bituminosas. *Boletín de Biología*, 36 (1), 29-35.
- T, H. (2013). Recycling of waste engine oils using a new washing agent. *Energies*, 6 (2), 1023-1049.
- Tejero et al. (2013). El método de polarización inducida aplicado en la contaminación de suelos por hidrocarburos. *Boletín de la Sociedad Geología Mexicana*, 65 (1), 1-8.
- Treybal. (1993). *Operaciones de transferencia de masa*. Argentina: AZA.
- Velandia, A. E. (2017). *Mitigación de impacto adverso causado por derrames de crudo en fuentes hídricas*. Bogotá: Universidad Libre.
- Waldyr et al. (2007). Características físico-químicas de aceites usados en motores para su reciclaje. 135-144.
- Waldyr, e. a. (2007). Caracterización físico-química de aceites usados de motores para su reciclaje. *Prospect*, 15 (2), 135-144.
- Yapu. (1985). *Tesis de maestría: Carbono activo de Cáscaras de Lupinus Mutabilis*. Barcelona: Instituto Químico de Sarria.
- Zeballos et al. (2013). Estudio básico para la obtención de ácido bórico a partir de la ulexita y dióxido de carbono. *Instituto de investigación en desarrollo de procesos químicos IIDEPROQ*, 30 (1), 42-39.

ANEXOS

ANEXO 1

MEDICIÓN DE LA VISCOSIDAD

Medición de la viscosidad del Aceite Lubricante usado

La viscosidad es la prueba física experimental que permite determinar la resistencia de un líquido a fluir, y es una propiedad particular de los aceites lubricantes.

El método de Stokes permite determinar la viscosidad utilizando esferas de metal, vidrio u otro material de diferentes dimensiones y pesos tal como se aprecia en la Grafica siguiente, donde básicamente se deja caer la esfera en un tubo lleno del líquido objeto de estudio y se mide el tiempo de caída de un punto a otro.



Aceites lubricantes



Perdigones



Tubo fluorescente

Elementos para medir la viscosidad de un Aceite Lubricante Usado

Aplicando la ecuación Stokes para calcular el índice de viscosidad se tiene:

$$I = \frac{2(\rho_s - \rho_l)g^2}{9\nu}$$

a) Para el aceite lubricante usado $I=0,0402 \text{ poise}$

b) Para el aceite lubricante nuevo $I=0,0414 \text{ poise}$

La diferencia entre el aceite lubricante nuevo y el usado es de 0,0012, esto se debe a las impurezas que este aceite usado contiene.

El coeficiente de viscosidad del agua a 20°C es 0,01008 poise, en comparación, el aceite lubricante tiene 4 veces mayor viscosidad que el agua.

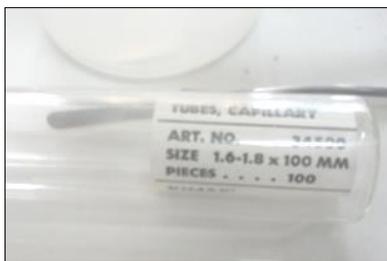
ANEXO 2

TENSIÓN SUPERFICIAL

Tensión superficial de un Aceite Lubricante usado (capilaridad)

La prueba de capilaridad se realizó por comparación entre el agua y el aceite lubricante usado a 17°C t 0,65 atm, (condiciones en el laboratorio de Cota Cota).

Se empleó tubos capilares de 1,6-1,8x100 mm (1,6-1,8x10 cm) en vasos de precipitados y se midió la altura para determinar la capilaridad del aceite lubricante usado con respecto al agua tal como se aprecia en la siguiente grafica.



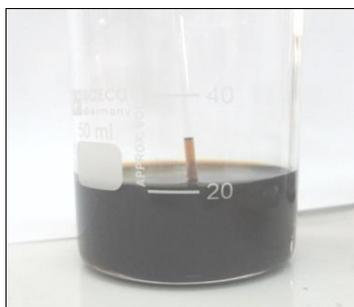
Tubos Capilares 1,8 mm D



Capilaridad del agua



Altura de agua a 17°C



Capilaridad de aceite lubricante



Altura capilar de aceite a 17 °C

Medición de la tensión superficial del agua y aceite lubricante usado

Para calcular la altura se igualan las siguientes fuerzas:

Fuerza arriba = $F_a = 2 \cdot \gamma \cdot r \cdot \cos\theta$ donde γ es la tensión superficial y r = radio del tubo

Fuerza de gravedad = $F_g = m \cdot g = d \cdot v \cdot g = d \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot g$ donde $d = \text{densidad}$

Igualando y despejando $F_a = F_g \Rightarrow h = 2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta / d \cdot g \cdot r$

Para el caso del agua:

$$\gamma = 0,0728 \text{ N/m (20}^\circ\text{C)}$$

$$\theta = 20^\circ$$

$$d = 1000 \text{ kg/m}^3$$

entonces: $h = 1,44 \times 10^{-5} / r$

Por cálculos para el tubo empleado de 0,0008 m de diámetro se esperaba una altura de $h = 1,8$ cm, sin embargo, en la prueba la altura fue de $h = 1,2$ cm a 0,65 atm y 17°C.

Para el caso del aceite lubricante usado:

$$\gamma = 0,0253 \text{ N/m (20}^\circ\text{C)}$$

$$\theta = 20^\circ$$

$$d = 920 \text{ kg/m}^3$$

entonces: $h = 5,21407 \times 10^{-6} / r$

Por cálculos para el tubo empleado de 0,0008 m de diámetro se esperaba una altura de $h = 0,65$ cm, sin embargo, en la prueba la altura fue de $h = 0,9$ cm a 0,65 atm y 17°C.

ANEXO 3

CONDUCTIVIDAD DE LA ULEXITA

Para determinar la conductividad de la ulexita se procedió a preparar una solución del mismo con agua des ionizada y una vez filtrado los sólidos se mide la conductividad utilizando el electrodo de un conductímetro, como se aprecia en la siguiente figura. El valor obtenido fue de 1,687 mS/cm, esto significa 16 veces más alto que el agua de grifo.



Solución del sólido No.15



Filtrado de sólidos



Calibrado de conductímetro



Medición de conductividad

ANEXO 4

pH DE LA ULEXITA

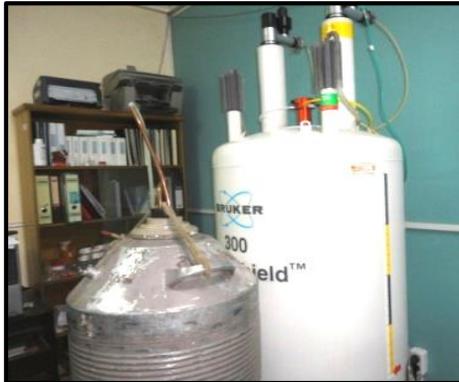
La solución utilizada para medir la conductividad también fue empleando para medir el pH de la ulexita cuyo valor medido fue 9,34 (pH básico).



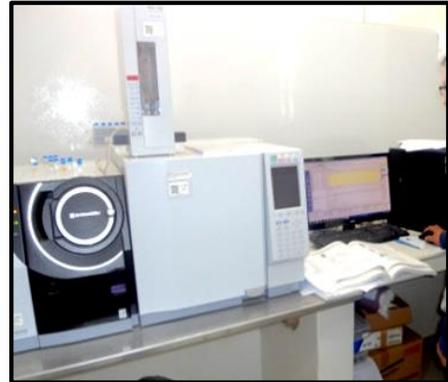
pH =9,34

ANEXO 5

EQUIPOS



RMN BRUKER 300 MHZ



Cromatografo de gases
SHIMADZU OP2010



Equipo de difracción de rayos X(XRD)

Marca Bruker

- Modelo D8 Advance Davinci
- Lámpara de cobre ($k_{\alpha 1}/k_{\alpha 2} = 1.5418 \text{ \AA} = 1.5418 \text{ \AA}$)
- Velocidad 1.2°/min.
- Goniómetro $2\Theta = 10^\circ$ a 120°
- Energía R-X 30 KV – 10 mA.
- Slits $1^\circ - 03 \text{ mm} - 1^\circ$.



Microscopio electrónico de barrido (JEOL) IGEMA

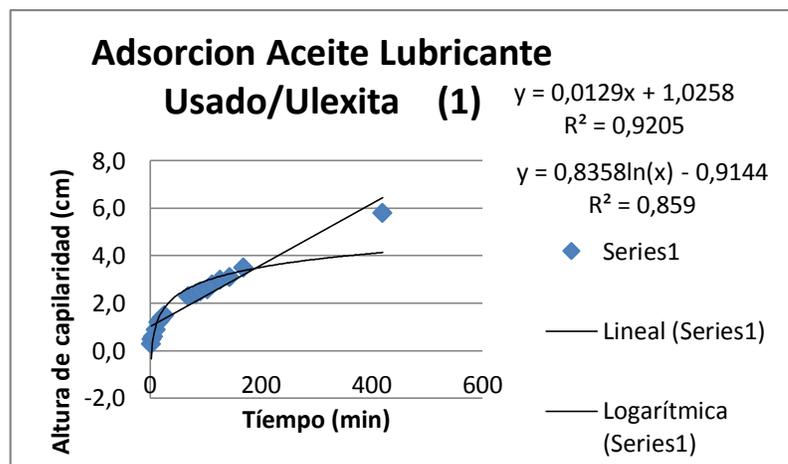
ANEXO 6

CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE ACEITE LUBRICANTE USADO SOBRE ULEXITA

En la Figura 16, se presentan los datos de adsorción versus tiempo y ajuste matemático aplicado en cuatro pruebas a 0,65 atm y 16°C (condiciones ambientales).

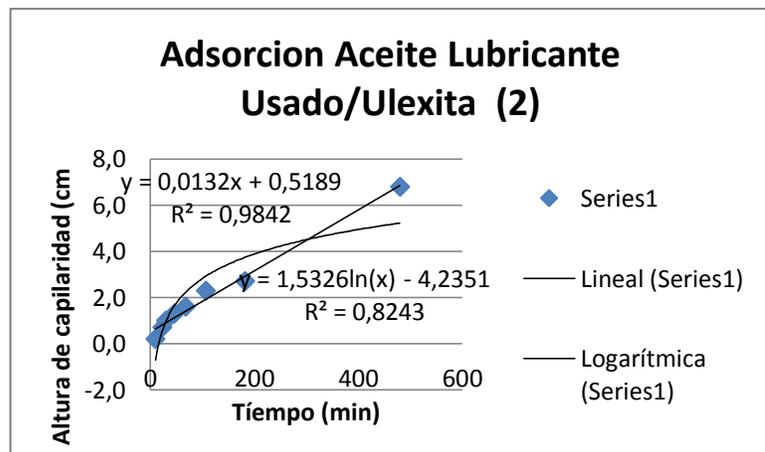
Prueba 1.

Tiempo (min)	Altura (cm)
2	0,3
3	0,5
6	0,6
10	0,9
15	1,2
18	1,3
22	1,4
26	1,5
69	2,3
82	2,4
91	2,5
103	2,6
112	2,8
126	3,0
144	3,1
169	3,5
420	5,8



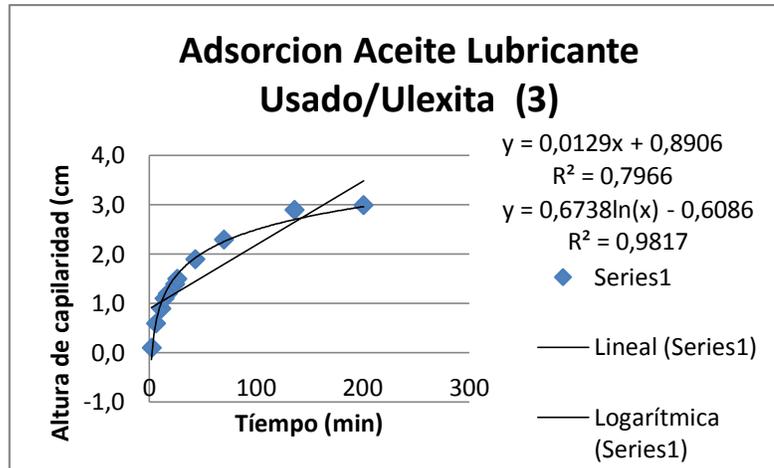
Prueba 2.

Tiempo (min)	Altura (cm)
10	0,2
23	0,7
30	1,0
46	1,3
68	1,6
107	2,3
182	2,7
480	6,8



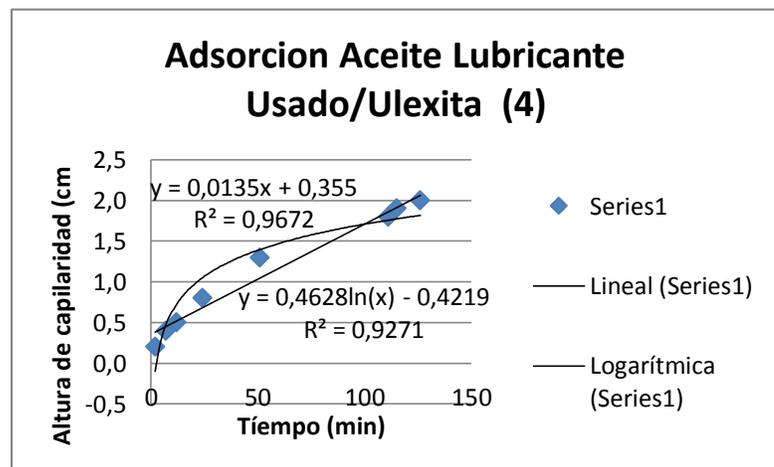
Prueba 3.

Tiempo (min)	Capilaridad Altura (cm)
2	0,1
6	0,6
11	0,9
14	1,1
17	1,2
24	1,4
26	1,5
43	1,9
70	2,3
136	2,9



Prueba 4.

Tiempo (min)	Altura (cm)
2	0,2
7	0,4
12	0,5
24	0,8
51	1,3
111	1,8
115	1,9
126	2,0



Los datos de adsorción de la prueba **3** sometidos a regresión logarítmica representan los valores que más se ajustan al comportamiento real de la cinética de adsorción y responden a la siguiente ecuación:

$$y = 0,673 \ln(x) - 0,608$$

$$\text{con } R^2 = 0,981$$

La adsorción llega a su límite en un tiempo medio de 5 horas, tiempo en el cual se alcanza el equilibrio, es decir, el final del fenómeno de capilaridad.