

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE OAXACA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

DEPARTAMENTO DE QUIMICA Y BIOQUIMICA

TESINA

ELABORACIÓN DE UN ADSORBEDOR A BASE DE ZEOLITAS PARA DERRAMES DE ACEITES LUBRICANTES

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

OSMAYDA CARMONA GARCÍA

ASESOR:

M en C. MINERVA DONAJI MÉNDEZ LÓPEZ

COMISIÓN REVISORA:

M EN C. JORGE MIGUEL MARTÍNEZ CANSECO

ING. FLOR DE BELÉN PÉREZ CHÁVEZ

ING. JOSÉ LÓPEZ MATADAMAS

OAXACA DE JUÁREZ, OAXACA

09 MARZO 2023

AGRADECIMIENTOS

Esta tesina ha sido realizada bajo la dirección de la M en C. Minerva Donaji Méndez López y el M en C. Jorge Miguel Martínez Canseco Catedráticos del INSTITUTO TECNOLÓGICO DE OAXACA.

Quisiera extender mi gratitud a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica por la colaboración prestada durante mi tiempo de estudiante, en especial a Mariela Rivera Cervantes gran pilar de tan bello departamento.

Agradezco infinitamente a mis padres Dolores García castillo y Leoncio Carmona Martínez por su invaluable apoyo, a mi hermana Alethya Carmona García por ser mi otra mitad, a mi hijo Osvaldo Raúl Alvarado Carmona quien inicio esta aventura conmigo desde su llegada.

Gracias a todos.

RESUMEN

Los aceites lubricantes tienen la particularidad de poseer una demanda significativa en el mercado actual, debido a su potencial uso en la industria, en la actualidad su uso incontrolado y derrames provocados o accidentales lo cual sucede en talleres mecánicos y en negocios de lavado de autos ha generado un impacto ambiental considerable.

Normalmente para solucionar estos derrames accidentales son utilizados materiales adsorbentes para recoger volúmenes y películas de aceites lubricantes, como lo son el aserrín, arena, estopa, etc. Son muy recurrentes para solucionar los derrames, pero el manejo de estos genera una problemática en su deposición.

En este trabajo se propone utilizar zeolitas naturales como las que conforman las denominadas canteras, que existen en grandes cantidades en el estado de Oaxaca

INDICE

RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN	5
JUSTIFICACIÓN	6
OBJETIVO GENERAL	7
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	8
1.1 ZEOLITA	8
1.1.1 ESTRUCTURA	10
1.2 POROS, CANALES, CAVIDADES	13
1.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS	14
1.4 AGENTES DESHIDRATANTES	14
1.5 ZEOLITAS COMO ADSORBENTES	15
1.6 APLICACIONES DE LA ZEOLITA	16
1.7 DEPOSITOS DE MINERALES ZEOLITICOS EN OAXACA	18
1.7.1 CLINOPTILOLITA	19
CAPÍTULO 2	20
2.1 ACEITES LUBRICANTES	20
2.2 PROPIEDADES DE LOS LUBRICANTES	20
2.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS	21
2.2.1.1 UNIDADES DE LA VISCOSIDAD	21
2.2.3 PROPIEDADES QUÍMICAS	22
2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEITES LUBRICANTES POR SU ORIGEN 23	
2.3.1 ACEITES MINERALES	23
2.3.2 ACEITES SINTÉTICOS	23
2.4 DEFINICIÓN Y MECANISMO	26
2.5 INFLUENCIA DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	26
2.5.1 DENSIDAD	26
2.5.2 SELECTIVIDAD	27
2.5.3 RETENCIÓN	27
2.6 FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN	29
2.7 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	30

2.8 ECUACIÓN DE ISOTERMA DE LANGMUIR	32
2.9 TEORÍA DE DUBININ-STOECKLI.....	34
2.10 ISOTERMAS DE SOLUCIÓN.....	35
CAPÍTULO 3 MÉTODO EXPERIMENTAL	37
3.1 DESCRIPCIÓN DE REACTIVOS.....	37
3.2 MATERIAL Y EQUIPO	37
3.3 OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA	37
3.3.1 PURIFICACIÓN DE LA ZEOLITA	38
3.3.2 DETERMINACIÓN DE POROSIDAD.....	39
3.4. OBTENCIÓN DE LA CASCARA DE NARANJA	39
3.5 OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES.....	41
CAPÍTULO 4 RESULTADOS	42
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA.....	42
4.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS	42
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARA DE NARANJA.....	43
4.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS	43
CONCLUSIONES	44
FUENTES DE INFORMACIÓN	45

INTRODUCCIÓN

Los aceites lubricantes son sustancias de uso extendido en la industria, donde se emplean ya sea cumpliendo funciones de lubricación, transferencia de calor, transferencia de energía o como materia prima para la elaboración de productos. En los hogares se emplea de manera cotidiana en diferentes aparatos de uso domestico y como libricantes en medios de transporte, la Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993 incluye dentro de las listas de residuos peligrosos distintos tipos de aceites, por lo cual estos residuos deberan de manejarse de acuerdo a lo establecido en la legislacion ambiental aplicable a los residuos peligrosos (CANAPRED,1998).

Este tipo de sustancia se contamina, durante su utilización, con productos orgánicos de oxidación, con otros materiales como carbón, con productos provenientes del desgaste de los metales y con otros sólidos. Cuando los aditivos se degradan, el aceite pierde sus propiedades, generándose los aceites lubricantes usados, los cuales deben ser almacenados, transportados, reciclados, reprocesados o eliminados evitando la contaminación del ambiente y la afectación a todo ser vivo.

En México la fuente principal de energia para la realización de actividades mecánicas en la sociedad están basadas en el uso de hidrocarburos de esta manera la probabilidad de ocurrencia de derrames y/o descargas accidentales en el ambiente y el escape de control de quienes lo manipulan. El control de este es una medida de seguridad para evitar estos accidentes que pueden causar deterioro al ambiente.

Los materiales adsorbentes permiten retirar hidrocarburos en situaciones que no resultan adecuadas para otras técnicas y por lo tanto pueden proporcionar un recurso útil en la respuesta a un derrame de hidrocarburos. Sin embargo, los adsorbentes deben emplearse con moderación para minimizar los problemas secundarios. Así el desarrollo de un adsorbente eficiente conlleva a la disminución de la contaminación por el derrame.

La zeolita es un material que presenta buenas propiedades de adsorción, cuya existencia en forma natural se encuentra en el estado de Oaxaca, donde en varias localidades se encuentra en forma de cantera, por lo cual la obtención no es de gran dificultad.

JUSTIFICACIÓN

Los aceites lubricantes son productos difícilmente degradables, que en pequeñas proporciones son capaces de contaminar grandes cantidades de agua (Un litro de aceite es suficiente para contaminar un millón de litros de agua), es necesario implementar técnicas para atenuar el daño de derrames y así reducir el riesgo de contaminación.

La elaboración de este proyecto se debe a que las técnicas usadas para la limpieza de los derrames no son las más adecuadas, ya que los materiales como arena y aserrín son usados comúnmente para esto produciendo residuos peligrosos y en vez de generar una solución se convierte en parte del problema ya que llegan a ser residuos con un grado de inflamabilidad y si esto se encuentra en un lugar no adecuado se estaría hablando de otro tipo de problemas.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un adsorbedor a base de zeolitas naturales para remediar derrames de aceites lubricantes.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Tener un inventario de fugas o derrames de aceites lubricantes a nivel regional.
- Conocer los sistemas de retención para estos accidentes usados a nivel nacional.
- Conocer las propiedades de adsorción de zeolita natural (*clinoptilolita*)
- Comparar el adsorbedor formulado con los materiales tradicionales usados para este fin.
- Evaluar la eficiencia del adsorbedor diseñado.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 ZEOLITA

En 1756, el mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt descubrió la zeolita. El termino deriva de los vocablos griegos *zein* (hervir) y *lithos* (piedra), que quiere decir “piedra que hierve”

La Zeolita es una roca compuesta de aluminio, silicio, y oxígeno. Se halla en una variedad de regiones del mundo donde la actividad volcánica prehistórica ocurrió cerca del agua, o donde el agua ha estado presente por milenios desde las erupciones.

Desde un punto de vista geológico, las zeolitas son minerales de origen volcánico, formados a partir de la deposición de ceniza volcánica en lagos de aguas de contenido alcalino. La interacción de la ceniza volcánica con las sales presentes en el agua de los lagos da lugar a las distintas zeolitas de origen natural.

Desde un punto de vista químico, las zeolitas son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto aniónico rígido, con cavidades, canales y poros bien definidos. Las zeolitas tienen aluminio, silicio y oxígeno en su armazón estructural; y en los poros encontramos cationes metálicos y moléculas de agua. Esta agua presente en los poros es la que se desprende de las zeolitas al aumentar la temperatura.

Los átomos de aluminio y silicio que forman la estructura de las zeolitas tienen una coordinación tetraédrica entre ellos, a través de átomos de oxígeno compartidos por ambos. Las zeolitas tienen una composición similar a la de las arcillas, que también son aluminosilicatos porosos, pero existe una gran diferencia en su estructura cristalina, ya que las arcillas presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones, oxígeno e hidroxilos, en la que los grupos tetraédricos se unen, compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita, que constituyen la unidad fundamental.

Las zeolitas, todas ellas tienen una fórmula general que viene dada por $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$. La unidad primaria de construcción de estas estructuras, son los tetraedros $[SiO_4]^{-4}$ y $[AlO_4]^{-5}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros que forma el silicio con el oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí formando estructuras tridimensionales, como ocurre en el cuarzo.

Los tetraedros pueden combinarse compartiendo dos, tres o cuatro (todos) de sus vértices, dando lugar, así, a muchas estructuras diferentes. La unión de dos tetraedros mediante puente de oxígeno se representa con una línea recta, de manera que la unión de seis tetraedros se representa mediante un hexágono, formando lo que se conoce como anillo-6, ver fig.2 En cada vértice de un anillo-6 se encuentra un átomo de silicio o aluminio coordinado tetraédricamente, como se observa en la fig.1

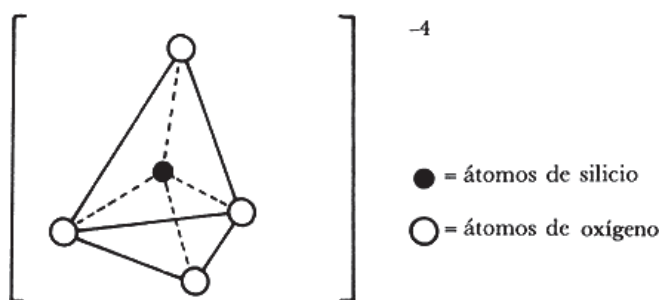


Fig. 1.1 Tetraedro de silicio y oxígeno

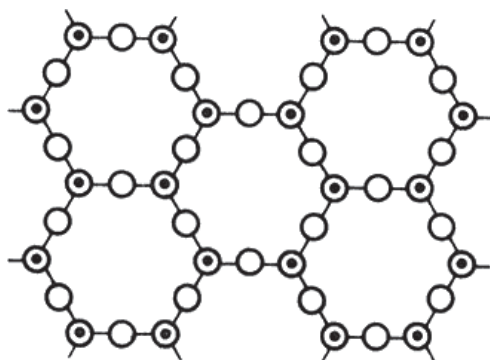


Fig. 1.2 Agrupación de anillos-6¹

Dejando atrás ya las unidades de construcción primarias, muchas zeolitas basan su estructura en una unidad de construcción más amplia, que consiste en 24 tetraedros de silicio y aluminio unidos entre sí. Aquí encontramos una estructura llamada octaedro truncado.

¹ Figuras 1, 2 y 3 obtenidas de http://www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_3.html (28/02/2009).

Esta denominación se debe a que es la estructura resultante al hacer pasar un plano perpendicular que corte a cada uno de los vértices de dicho octaedro, dando lugar a un cuerpo geométrico con 6 caras cuadradas y 8 caras hexagonales (anillo-6), y en el que las caras cuadradas no comparten vértices entre Si₂.

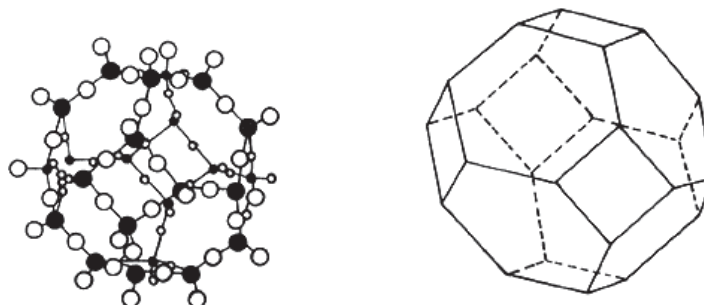


Fig. 1,3 Unidad sodalita o jaula b

Esta unidad secundaria de construcción se conoce como unidad sodalita o jaula b, y muchas de las estructuras más importantes de las zeolitas están basadas en esta clase de unidad secundaria. El propio mineral sodalita está formado por estas unidades, cada una de ellas compartiendo sus caras cuadradas con otra unidad sodalita vecina. Además, varias zeolitas de origen sintético también están formadas por este tipo de estructura.

1.1.1 ESTRUCTURA

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:

$(Na \text{ } _2 \text{ } K_2, Ca) [(Al, Si) O_2] n \times H_2O$, Alguna de ellas se muestra en la tabla 1,1

Tabla 1.1 Tipos de zeolita

ESPECIE MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	SISTEMA CRISTALINA	D g/sm ³	RELACIÓN Si/Al	POROSIDAD (%)	CANALES PRINCIPALES Å
Clinoptilolita	Na ₂ (Al ₂ Si ₇ O ₁₈) 6H ₂ O	Monoclínico	2.16	5	39	10
Mordenita	Na (AlSi ₅ O ₁₂) 3H ₂ O	Ortorómbico	2.13	5	28	6-7
Chabasita	Na(AlSi ₂ O ₆) 3H ₂ O	Trigonal	2.1	2	47	3.6-3.7
Filipsita	KCa(Al ₃ Si ₅ O ₁₆) 6H ₂ O	Monoclínico	2.15	3	31	4.2-4.4
Erionita	KCa(Al ₃ Si ₉ O ₂₄) 9H ₂ O	Hexagonal	2.0	3	35	3.6-5.2

La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta $[\text{SiO}_2]$ y $[\text{AlO}_2]$ y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales.

La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 , con los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T), y los oxígenos (O) en los vértices (figura 1.1). Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias (figura 1.2). Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas (figura 1.3).

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas (figura 1.4). En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, y que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes.

Cada átomo de aluminio que sustituye isométricamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

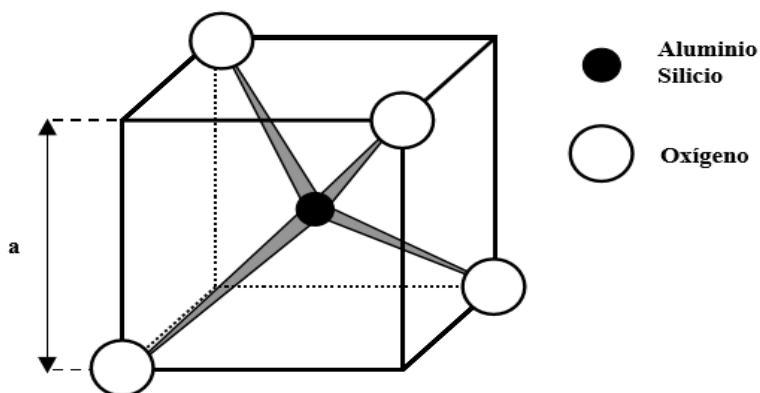


Figura 1.4 Unidad estructural primaria

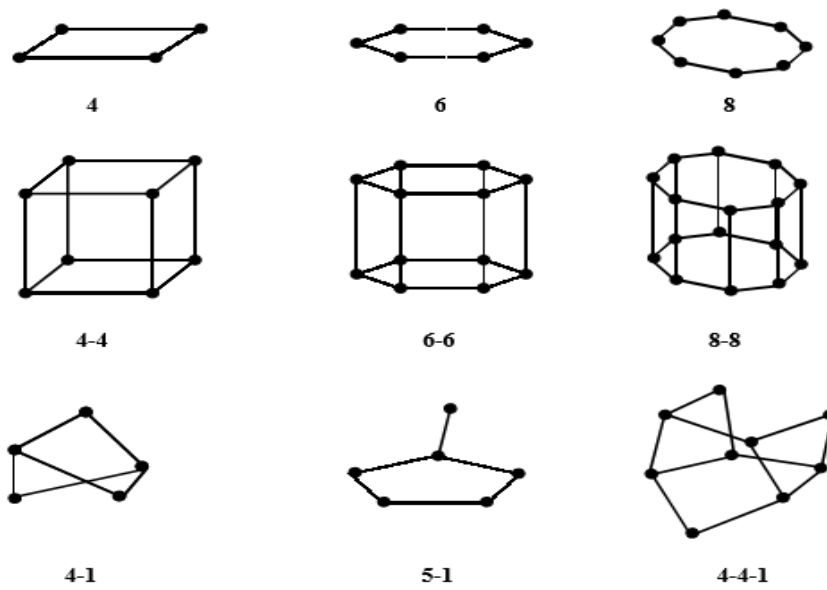


Figura 1.5 Unidades estructurales secundarias

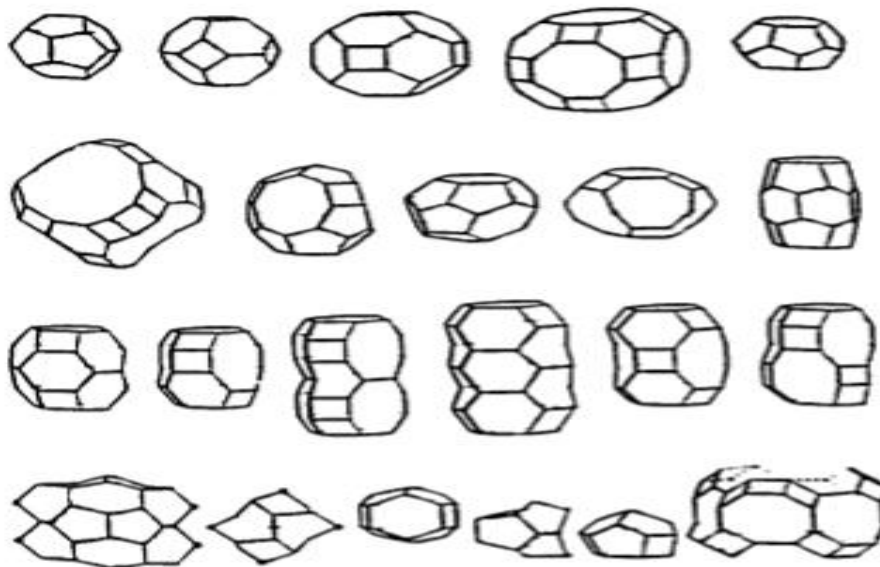


Figura 1.6 Unidades estructurales terciarias

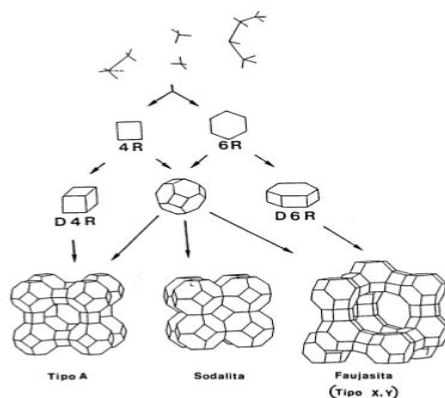


Figura 1.7 Ejemplo del proceso de formacion de la estructura de una zeolita

1.2 POROS, CANALES, CAVIDADES

Cuando hablamos de poros, canales o cavidades, estamos haciendo referencia a la propiedad más determinante de una zeolita en cuanto a su destino para diferentes aplicaciones. La estructura zeolítica tiene una red de cavidades de tamaño molecular, formando un sistema de canales a lo largo de toda la estructura. Estas redes son las que posibilitan la adsorción de moléculas huéspedes por parte de las zeolitas. El factor que determina si una molécula puede o no ser adsorbida por una zeolita es el tamaño o apertura de poro hacia el interior.

Todas las zeolitas son microporosas, con un tamaño de poro³ del orden de Ángstroms, como se muestra en la tabla 1.2.

Zeolita	Diámetro de la ventana (pm)	Diámetro de la cavidad (pm)
Sodalita	260	
Linde A	410	1140
Erionita A	360 x 520	
ZSM-5	510 x 550	
	540 x 560	
Faujasita	740	1180
Modernita	670 x 700	
	290 x 570	

Tabla 1.2. Tamaño de cavidad y ventana de algunas zeolitas

Las ventanas o poros hacia el interior forman así un tamiz molecular tridimensional, que confiere a las zeolitas unas áreas superficiales⁴ internas muy grandes que les hacen ser adsorbentes muy potentes de moléculas que sean lo suficiente- mente pequeñas para pasar a través de los poros hacia el interior de las cavidades.

Según la posición de los canales de la estructura, las zeolitas pueden clasificarse en distintos grupos. El factor que determina la pertenencia a un grupo u otro es el paralelismo de los canales con las direcciones cristalográficas.

1.3 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Las zeolitas pueden sintetizarse a partir de disoluciones que contengan silicatos de sodio y aluminatos, a alto pH. Estas soluciones se consiguen utilizando un hidróxido alcalino, una base orgánica o ambas cosas. El proceso comienza con una copolimerización de los iones silicato y aluminato que da lugar a un gel⁵. Este gel se calienta inmediatamente en un recipiente cerrado hasta alcanzar una temperatura entre 60 °C y 100 °C durante dos días. Este proceso da lugar a una zeolita condensada.

El producto obtenido puede variar dependiendo de las condiciones de nuestra síntesis; es decir, modificaciones en el pH de la disolución, la temperatura, el sometimiento del recipiente a cierto movimiento y el tiempo que hayamos mantenido la disolución en el recipiente, pueden variar el producto obtenido. También influye en el producto obtenido el hecho de utilizar o no una base orgánica en el proceso de síntesis ya que, si la hemos utilizado, obtendremos una zeolita rica en silicio (alta relación Si/Al).

La obtención de zeolitas ricas en silicio se ve facilitada por el uso de determinadas plantillas, como los cationes grandes de amonio cuaternario en lugar de cationes de sodio. El armazón del aluminosilicatos se estructura alrededor de estos grandes cationes, eliminables después por descomposición térmica o química. El proceso se basa en que sólo un número determinado de cationes de gran tamaño es hospedable dentro del armazón de una zeolita. Así que se reduce sensiblemente la cantidad de tetraedros de aluminio que puede haber, obteniéndose entonces una estructura rica en silicio.

1.4 AGENTES DESHIDRATANTES

Como ya se explicó anteriormente, las zeolitas tienen moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables de su estructura. Estas moléculas de agua se desprenden con facilidad si se somete la estructura a un calentamiento al vacío. Al deshidratarse, los cationes cambian de posición hacia posiciones con menor número de coordinación.

Las zeolitas que han perdido agua actúan como agentes desecantes de manera muy efectiva, ya que tienden a adsorber agua para volver a su punto inicial, una situación que es más favorable, en la que los cationes ocupan posiciones con mayor número de coordinación.

1.5 ZEOLITAS COMO ADSORBENTES

Las zeolitas deshidratadas tienen estructuras porosas muy abiertas, poseen áreas superficiales internas extensas y son capaces de adsorber grandes cantidades de sustancias aparte de agua. Los tamaños de anillo de las ventanas que conducen al interior de las cavidades determinan el tamaño de las moléculas que pueden ser adsorbidas. Una zeolita individual tiene una capacidad de tamizado altamente específica que puede ser aprovechada para la purificación o la separación.

Esto se observó por primera vez en 1932 en la Chabazita, cuando se vio que adsorbía y retenía moléculas pequeñas como el ácido fórmico y el metanol, pero no adsorbía benceno ni moléculas más grandes. La Chabazita ha sido utilizada comercialmente para adsorber emisiones contaminantes de SO_2 de las Chimeneas.

Las zeolitas útiles como tamices moleculares no muestran un cambio apreciable en la estructura básica del armazón cuando se deshidratan, si bien los cationes se mueven a posiciones de coordinación más baja. Después de su uso, las zeolitas se regeneran por calentamiento, evacuación o purga con gases puros.

Las zeolitas que han perdido agua tienen estructuras porosas muy abiertas, con áreas superficiales internas muy extensas. Estas zeolitas deshidratadas tienen la capacidad de adsorber muchas otras sustancias en gran cantidad, aparte del agua que han perdido. Como ya se ha explicado, es el tamaño de las ventanas o poros el que determina qué clase de sustancias son las que van a poder ser adsorbidas por cada zeolita. Cada zeolita posee una capacidad de tamizado muy específica y selectiva, que se aprovecha para la separación, secado y purificación de sustancias.

Después de su uso, las zeolitas pueden regenerarse mediante calentamiento, purga con gases puros o evacuación.

Las zeolitas que son útiles como tamices moleculares no presentan un gran cambio estructural en su armazón a la hora de perder agua, pero los cationes permutan de posición como se explicó anteriormente. Algunas zeolitas se mantienen estables tras la deshidratación y son resistentes a temperaturas elevadas (hasta más de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las cavidades de estas zeolitas deshidratadas constituyen, así, una gran parte del volumen total del cristal, como en el caso de la zeolita Linde A

deshidratada, en cuyo caso estas cavidades constituyen aproximadamente la mitad del volumen total de la estructura.

es posible adecuar hasta cierto punto las propiedades de la zeolita para diferentes necesidades. Por ejemplo, cambiando cationes de Na^+ por cationes de Ca^{2+} en la zeolita Linde A hasta una tercera parte de los mismos, podemos lograr que esta zeolita adsorba toda clase de alcanos lineales, dejando excluidos el resto de hidrocarburos (de cadena ramificada, cíclicos y aromáticos) debido a su tamaño. Este hecho es muy útil en la mejora de las gasolinas ya que estos alcanos de cadena lineal presentes en la gasolina son responsables de pequeñas detonaciones que dañan los mecanismos de propulsión de los vehículos.

Otro método para ajustar el tamaño de poro de las zeolitas es cambiar la relación Si/Al , ya que un aumento en la proporción de Si produce una reducción en el tamaño de las celdas unitarias que constituyen las zeolitas, y por tanto una reducción de las cavidades. A su vez, este aumento en la proporción de Si, provoca que los canales queden libres de cationes y pasen a estar completamente desocupados, con lo que aumentaría la capacidad de absorción de la zeolita. Y, por último, un aumento en la proporción de Si, como ya se explicó anteriormente, hace que la zeolita evite la aceptación de moléculas de agua del exterior, lo que hace que estas zeolitas ricas en Si sean útiles para la eliminación selectiva de ciertas sustancias, como el alcohol en la fabricación de bebidas no alcohólicas o la cafeína en la fabricación de cafés descafeinados.

1.6 APLICACIONES DE LA ZEOLITA

Entendiendo la forma en que sus características particulares pueden aprovecharse comercialmente, se ha logrado el descubrimiento de varias aplicaciones de zeolitas. Sus usos principales están en la industria como filtros moleculares y catalizadores. Estos usos han sido casi exclusivos de zeolitas sintéticas porque éstas son fabricadas con las propiedades deseadas para una aplicación específica. Adicionalmente, las zeolitas sintéticas no tienen los diversos cationes presentes en sus contrapartes naturales que podrían contaminar los productos finales. Una faujasita sintética es esencial como un catalizador de gasolina y la zeolita sintética A es usada en detergentes en lugar de fosfatos que podrían producir deterioros biológicos en lagos (Tschernich,1992).

Sin embargo, la importancia de las zeolitas naturales se incrementa gradualmente como lo indica las cifras reportadas por Holmes (1994) acerca de la producción anual de aproximadamente un millón de toneladas en el mundo. Japón es frecuentemente citado como el primer país en hacer uso masivo de las zeolitas y también como un líder en su exportación. Una revisión extensiva de estas

aplicaciones es ofrecida por Torri (1978) quien reporto que hasta 4,000 ton de este material son usadas mensualmente como aditivos en papel, otras 1,400 ton mensuales se utilizan en alimentación de peces, suplementos dietéticos en animales, mejoradores de suelos y otros usos industriales.

Desde un punto de vista práctico en nuestro entorno, las zeolitas pueden adaptarse a una gran variedad de usos. En agricultura, podemos utilizar las zeolitas como controladoras de olores, reductoras de emisiones de vapores e incluso para mejorar los alimentos destinados al ganado. En Europa del Este, Japón y Cuba, las zeolitas se han utilizado tradicionalmente para estos fines. La NASA también ha utilizado zeolitas, pero en este caso como fertilizantes.

Las zeolitas también pueden ser utilizadas para la purificación del agua en piscifactorías, pues la gran población de especies acuáticas en un espacio reducido deriva en una rápida contaminación del agua y un aumento de la concentración de sustancias tóxicas en ella. Las zeolitas pueden participar en varios pasos del proceso de purificación del agua: como una segunda unidad de filtrado tras una primera purificación del agua, como un tamiz para eliminar iones no deseados o sólidos suspendidos en el agua y, por último, como un material de apoyo para las bacterias encargadas de purificar el agua.

Por último, en la vida doméstica, las zeolitas pueden ser también de gran utilidad. Principalmente, son útiles sus propiedades como absorbentes de ciertos gases y líquidos. En los EEUU, se añaden zeolitas a los filtros de aire para absorber determinados gases y reducir posibles problemas alérgicos.

También pueden ser utilizadas para secar calzado deportivo, reducir la humedad en todo tipo de instalaciones y más comúnmente para eliminar los olores producidos por el humo del tabaco. Forman parte de potentes detergentes y limpiadores y también se utilizan para reducir el exceso de grasa en braseros y parrillas. Como se puede adivinar, las zeolitas son un grupo de compuestos con infinidad de aplicaciones y usos, tanto a escala doméstica, como a escala industrial o de investigación. Sus propiedades características las hacen ser unos materiales muy versátiles en cuanto a la finalidad de su uso.

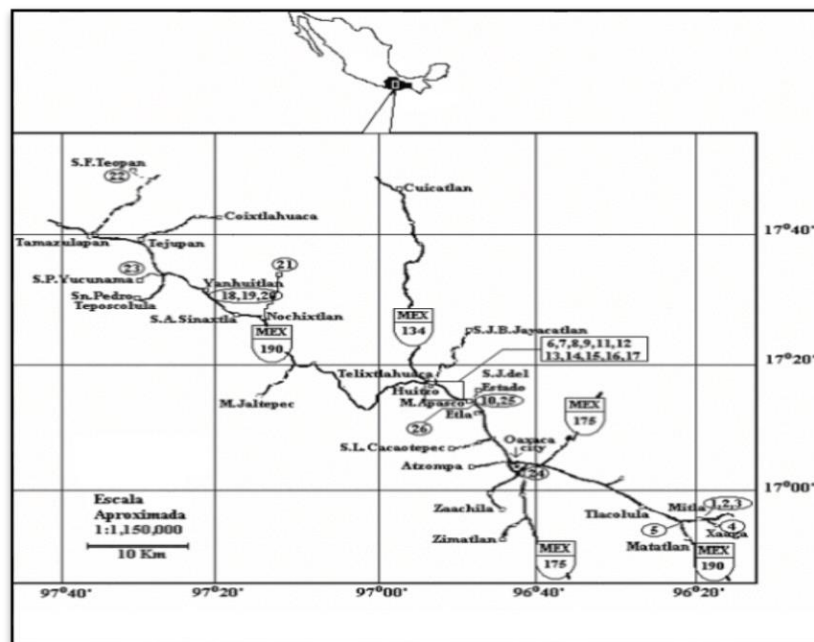
Sus propiedades químicas y su estructura única les hacen ser unos compuestos que despiertan gran interés en la química contemporánea. Este hecho hace que nunca se deje de investigar para formar y descubrir nuevas estructuras zeolíticas, que consigan adaptarse a todas las necesidades que puedan surgir en un laboratorio o en la propia vida.

En definitiva, las zeolitas constituyen un grupo fascinante, sobre el que nunca se dejarán de descubrir nuevas y únicas cualidades y el cual seguirá fielmente sirviendo a los investigadores, en los laboratorios de todo el mundo.

1.7 DEPOSITOS DE MINERALES ZEOLITICOS EN OAXACA

En el estado de Oaxaca existen cuatro regiones estudiadas en las que hay presencia de zeolita son:

- San miguel tulancingo
- Mitla
- Santiago laollaga
- Etla



Existe un gran numero de zeolitas naturales de las cuales solamente un grupo reducido de esta sobresale por su bajo costo, cantidad, pureza, accesibilidad y disponibilidad para aplicarlas en distintos procesos para la industria contemporanea, en te grupo se incluyen:

- Mordenita (MOR)
- Clinoptilolita (HEU)
- Chabazita (SH)
- Erionita (ERI)
- Filipsita (PHI)

1.7.1 CLINOPTILOLITA

La clinoptilolita es una zeolita de origen natural, perteneciente al grupo de la heulandita. La zeolita clinoptilolita está formada por aluminosilicatos cristalinos, donde su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 , con los átomos de silicio y aluminio en el centro, y los oxígenos en los vértices. Estos tetraedros (unidad fundamental).

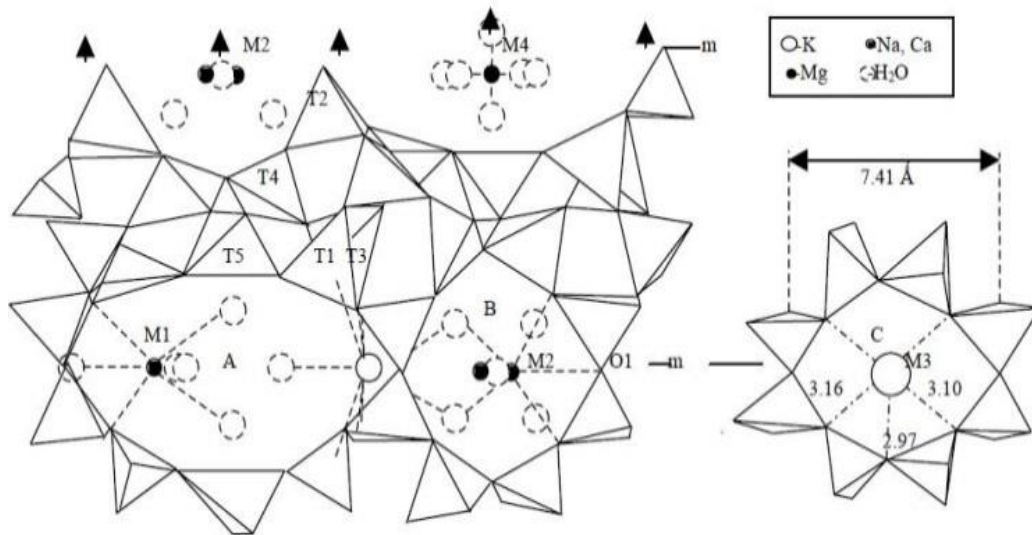


Fig.1.8 Estructura de la clinoptilolita.

CAPÍTULO 2

2.1 ACEITES LUBRICANTES

En general son mezcla de aceites básicos parafínicos y aditivos, los polímeros dan el carácter de multigrado al aceite y los aditivos son los que aportan propiedades astringentes sin esta el aceite no tendría durabilidad.

La contaminación del aceite puede ser determinada cuantificando en una muestra de lubricante, la cantidad de: partículas metálicas de desgaste, combustible, agua, materias carbónicas e insolubles.

La degradación puede ser evaluada midiendo las siguientes propiedades del aceite: viscosidad, detergentes, basicidad, constante dieléctrica.

Debe destacarse que la contaminación y la degradación no son fenómenos independientes, visto que la contaminación es causa de la degradación y esta última propicia un aumento de la contaminación

El análisis estadístico de los datos del proceso brinda informaciones valiosas sobre indicadores de desempeño de los mismos y en aspectos importantes como la calidad de materias primas y productos.

Para iniciar la descripción de los lubricantes y su uso es importante definir el concepto de lubricante, sus propiedades físicas y químicas y también su clasificación por su origen. De este último punto veremos que existe una evolución y un ciclo de los mismos.

Los lubricantes son sustancias que facilitan el deslizamiento y disminuyen, por tanto, el rozamiento entre partes de piezas de máquinas o mecanismos en movimiento relativo. En la más amplia acepción del vocablo, un lubricante puede ser un sólido, un líquido o un gas. (Albarracín, 2006).

Los lubricantes líquidos son los que más se aplican, por la variedad de sustancias disponibles, por la comodidad y eficacia de su uso y por la posibilidad de mejorar o modificar sus características mediante aditivos.

2.2 PROPIEDADES DE LOS LUBRICANTES

El uso de los lubricantes es tan común que no nos damos cuenta que sus propiedades físicas y químicas hacen la diferencia en el desempeño de cualquier máquina, por eso es necesario destacarlas y dar una visión de la necesidad de aprovecharlos en la operación. Aquí mencionaremos sólo las propiedades físicas y químicas más destacadas (Santo, 1992), en cuanto a propiedades físicas se describe densidad, viscosidad, untuosidad, los puntos de inflamación, combustión

y congelación y el color y las propiedades químicas, acidez, índice de basicidad y oxidación.

2.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Densidad: entendida como la relación entre la masa de un volumen dado de aceite y un volumen igual de agua, que para los lubricantes normalmente se indica a 15 °C de temperatura. La densidad está relacionada con la naturaleza del crudo de origen y grado de refino.

Viscosidad: es la resistencia de un líquido a fluir. Esta resistencia es provocada por las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido. Se entiende como índice de viscosidad, el valor que indica la variación de viscosidad del aceite con la temperatura. Siempre que se calienta un aceite, éste se vuelve más fluido, su viscosidad disminuye; por el contrario, cuando el aceite se somete a temperaturas cada vez más bajas, éste se vuelve más espeso o sea su viscosidad aumenta.

2.2.1.1 UNIDADES DE LA VISCOSIDAD

Las unidades de la viscosidad más utilizadas son los pascas y milipascas por segundo ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) ($\text{mPa} \cdot \text{s}$). Además, sigue en uso la unidad de centipoises (cP), como se observa en la figura 2.1.

Untuosidad: representa la mayor o menor adherencia de los aceites a las superficies metálicas a lubricar y se manifiesta cuando el espesor de la película de aceite se reduce al mínimo, sin llegar a la lubricación límite.

Cuando tenemos una gran untuosidad podemos darnos cuenta que tan bien cubre la superficie. También la fuerza de la capa que hace que aguante los rozamientos bruscos.

Punto de inflamación: el punto de inflamación de un aceite, lo determina la temperatura mínima a la cual los vapores desprendidos se inflaman en presencia de una llama. Un punto de inflamación alto es signo de calidad en el aceite. En los aceites industriales el punto está entre 80°C - 232 °C y en automoción entre 260°C - 354°C.

Punto de combustión: si se prolonga el ensayo de calentamiento del punto de inflamación, notaremos que el aceite se incendia de un modo más o menos permanente, ardiendo durante unos segundos, entonces es cuando se ha conseguido el punto de combustión. Es importante siempre tomarlo en cuenta para que no provoquemos incendios. El punto de combustión suele estar entre 30 y 60 grados arribadel punto de inflamación.

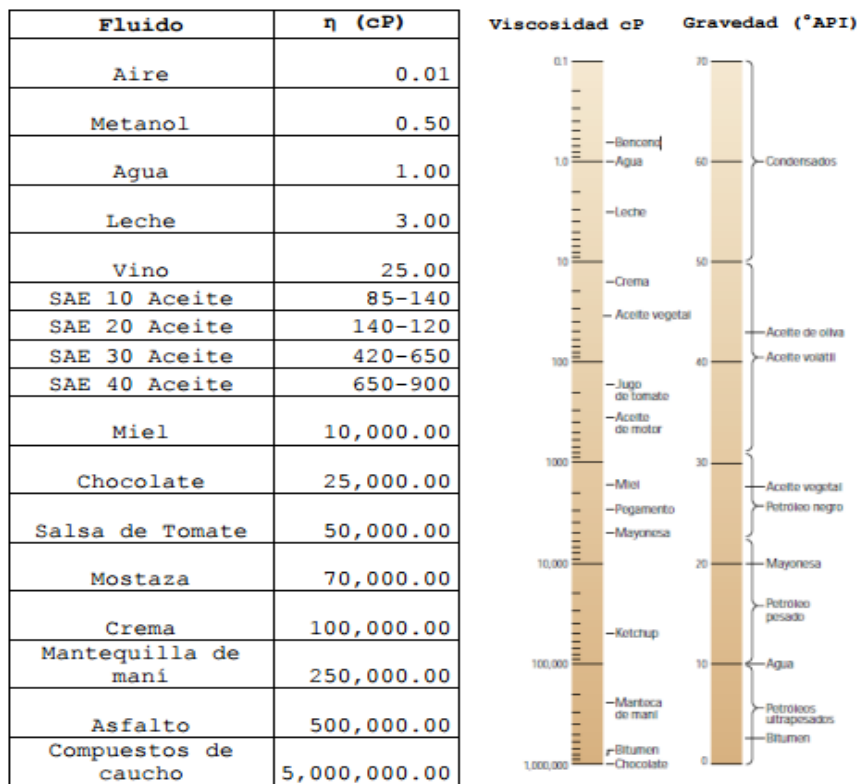


Fig.2.1Valores de viscosidad para diversos fluidos

Punto de congelación: es la temperatura a partir de la cual el aceite pierde sus características de fluido para comportarse como una sustancia sólida. Es una característica importante en aquellos aceites que operan a muy bajas temperaturas ambientales.

Color: el color del aceite dice muy poco por sus características, ya que es fácilmente modificable por aditivos. Hasta hace poco se le daba gran importancia como grado de refinado. Para determinar el color de un aceite se compara el color de un aceite para una serie de vidrios patrón de distintos colores, ordenados en sentido creciente de 0 a 8.

2.2.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

Acidez: los diferentes productos terminados, obtenidos del petróleo bruto pueden presentar una reacción ácida o alcalina. En un aceite lubricante, una reacción ácida excesiva puede ser motivo de un refinado en malas condiciones. A esta acidez se le llama acidez mineral.

Índice de basicidad. Número de Base Total (también conocido como T.B.N): es la propiedad que tiene el aceite de neutralizar los ácidos formados por la combustión

en los motores. El T.B.N. Indica la capacidad básica que tiene el aceite; pues si se analiza un aceite usado, el T.B.N residual puede indicar el tiempo (en horas) que se puede prolongar el cambio de aceite en ese motor.

Oxidación: consiste básicamente en la reacción con oxígeno de las moléculas presentes en nuestro lubricante haciendo que estas pierdan su estructura original y con ello las propiedades y prestaciones originales. La oxidación es la principal causa de degradación de nuestro aceite y en general de cualquier compuesto orgánico. La oxidación se ve favorecida por la luz el calor y los contaminantes presentes y los que posteriormente vayan apareciendo.

2.3 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEITES LUBRICANTES POR SU ORIGEN

Hay muchas maneras en las que se puede clasificar a los lubricantes, por ejemplo, por normas de calidad, por proceso o por su procedencia. La que más interesante es en este caso es su origen, para observar qué tan difícil es la fabricación de éstos.

2.3.1 ACEITES MINERALES

Los aceites minerales proceden del Petróleo, y son elaborados del mismo después de múltiples procesos en sus plantas de producción, en las Refinarías. El petróleo bruto tiene diferentes componentes que lo hace indicado para distintos tipos de producto final, siendo el más adecuado para obtener Aceites el Crudo Paranífico.

Los aceites base de tipo mineral están constituidos por tres tipos de compuestos: paraníficos, naftalenos y aromáticos, siendo los primeros los que se encuentran en mayor proporción (60 a 70%), por tener las mejores propiedades lubricantes, pero hay compuestos naftalenos y aromáticos que aportan propiedades que no tienen las parafinas como el buen comportamiento a bajas temperaturas y el poder disolvente, entre otros (García, 2011).

2.3.2 ACEITES SINTÉTICOS

Los Aceites Sintéticos no tienen su origen directo del Crudo o petróleo, sino que son creados de Sub-productos petrolíferos combinados en procesos de laboratorio. Al ser más largo y complejo su elaboración, resultan más caros que los aceites minerales.

Dentro de los aceites Sintéticos, estos se pueden clasificar en:

- **OLIGOMEROS OLEFINICOS**
- **ESTERES ORGANICO**
- **POLIGLICOLES**
- **FOSFATO ESTERES**

no tienen su origen directo del crudo o petróleo, sino que son creados de subproductos petrolíferos combinados en procesos de laboratorio. Al ser más larga y compleja su elaboración, resultan más caros que los aceites minerales. (García, 2011)

En general, los lubricantes sintéticos tienen las siguientes propiedades:

- **Mejores propiedades lubricantes**
- **Mayor índice de viscosidad**
- **Mayor fluidez a baja temperatura**
- **Mayor estabilidad térmica y a la oxidación**
- **Menor volatilidad**

Existen dos bases químicas para producir lubricantes sintéticos. Los Polietilenos Alfa-Olefinicos (PAO) y los Ésteres. Los primeros, tienen su origen en la química de los hidrocarburos. Los segundos, en alcoholes y grasas naturales. Son de mayor calidad y gracias a sus características biodegradables, más compatibles con el medio ambiente.

Los aceites semisintéticos son los resultantes de mezclar o combinar minerales y sintéticos. No más de un 30% de sintéticos y el restante de mineral.

Gracias a esta combinación se obtienen buenas ventajas de ambos aparte que son más baratos que los sintéticos.

Las características superiores de un aceite semisintéticos son:

- Mayor índice de viscosidad (Soporta mejor las temperaturas extremas).
- Extiende los intervalos de cambios de aceite, por que soporta más la oxidación que los aceites sintéticos.
- Mejora la lubricación el lubricante semisintético con ayuda de otro sintético.
- El aceite semisintético es mas amigable con la ecología
- Se obtienen ciertos beneficios que brindan los aceites sintéticos sin llegar a tener que invertirtanto en el aceite.

Los biolubricantes son sustancias grasas de origen animal o vegetal. (Biermann y Schneider, 2000). Algunos biolubricantes (Booser 2010) se describen a continuación:

- Grasas animales, como el sebo extraído del tejido adiposo de bovinos y ovinos, grasa de cerdo.
- Aceites animales, entre los que se encuentran los provenientes de peces como sardinas y salmones, del hígado del tiburón y del bacalao, o de mamíferos marinos como el delfín o la ballena; de las patas de vacunos, equinos y ovinos se extraen también aceites usados como lubricantes e impermeabilizantes.
- Aceites vegetales, el grupo más numeroso; por sus usos pueden ser clasificados en alimenticios, como los de girasol, algodón, maní, oliva, uva, maíz y no alimenticios, como los de lino y coco.

El término biolubricante engloba aceites y grasas lubricantes, aceites para motores de dos tiempos, fluidos hidráulicos y aceites para cadenas que no son tóxicos para la vida humana o la vida acuática y que pueden degradarse mediante la acción de microorganismos en un periodo de tiempo relativamente breve. (Aranzabe y Malaga, 2004)

Los biolubricantes tienen varias ventajas en comparación con los lubricantes basados en aceites minerales:

- Alto grado de biodegradabilidad Baja toxicidad para el ser humano y organismos acuáticos
 - Buenas propiedades de lubricación
 - Alto índice de viscosidad
 - Punto de inflamación elevado
 - Buena adhesión a las superficies metálicas

Los aspectos menos positivos que hay que tener en cuenta al cambiar de lubricante convencionales a biolubricantes no siempre es una simple cuestión de sustituir un tipo de lubricante por otro. Además, tampoco todos los biolubricantes tienen las mismas prestaciones. Para que el cambio tenga un resultado satisfactorio se debe prestar especial atención a las características que se menciona a continuación

- **Estabilidad ante la oxidación y estabilidad térmica**
- **Comportamiento a baja temperatura Estabilidad hidrolítica**
- **Compatibilidad con los componentes del sistema**
- **Formación de espuma**

2.4 DEFINICIÓN Y MECANISMO

El termino adsorción, propuesto por Bois-Reymond, llega a la bibliografía en 1881 de la mano de Kayser [37, 38]. Proceso físico o químico por el cual átomos, iones son atrapados o retenidos en la superficie de otra fase (solida).

La adsorción ha ganado una aplicación relativamente amplia, debido a la existencia de varios tipos de adsorbentes que se utilizan comúnmente, que incluye la arcilla, carbón activado, zeolita y gel de sílice y los adsorbentes agrícolas como cascara de café, Cascaras de maní, cascara de naranja.³⁸

Para mejorar la lucha contra los derrames de aceite, los adsorbentes deben ser oleofilicos e hidrofóbicos. Existen varios estudios de diferentes sorbentes naturales, minerales y sintéticas. Algunos sorbentes pueden ser utilizados como el único método de limpieza de derrames pequeños, que son los más utilizados para eliminar los restos de aceite o en áreas que no se pueden llegar. Una vez que los sorbentes se han utilizado para recuperar el aceite, deben ser retirados del agua y dispuestos adecuadamente en la tierra o limpiarse para su reutilización.
37

La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como adsorbato.

La adsorción en ingeniería química se considera como una operación de separación gas-sólido o líquido-sólido. A escala industrial se lleva a cabo en lechos adsorbentes, normalmente en lechos fijos.

2.5 INFLUENCIA DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Varios factores importantes que influyen en la capacidad de adsorción de los adsorbentes son la densidad la selectividad y la retención ⁴⁰

2.5.1 DENSIDAD

Hay dos tipos de densidad relativa a la adsorción la densidad real y densidad aparente.

Densidad real es una medida de solamente los sólidos, a pesar de los vacíos internos o áreas

Intersticiales, y una vez determinado, se puede considerar constante para un determinado material. El volumen puede ser determinado por inmersión de una

masa conocida de material en un recipiente de volumen conocido de un líquido humectante. El líquido se debe permitir que penetre completamente el material y desplazar con el vacío o la agitación. La densidad real se puede determinar mediante la siguiente formula.

$$D_s = D_L (M_s / M_1 + M_s - M_2)$$

Donde

D_s= Densidad Del Solido

D_L= Densidad Del Líquido Humectante

M_s= Masa Del Solido

M₁= Masa Del Liquido

M₂= Masa Del Liquido

M_s= Masa Del Contenedor

A primera vista, la porosidad puede parecer ser un indicador de la capacidad de la adsorción. De hecho, es una medida de la capacidad de un sistema único en condiciones ideales, en la práctica la capacidad de un adsorbente es a menudo inferior a su porosidad.

Materiales fibrosos con frecuencia tienen porosidades del 90-95 %, mientras que los materiales granulares su porosidad es a menudo menos del 40%. La porosidad es también a menudo como la relación de vacíos.

2.5.2 SELECTIVIDAD

La selectividad es la capacidad de un material adsorbente para adsorber preferentemente un material sobre otro, el grado de selectividad es influenciada por el tamaño de los poros del adsorbente, la mojabilidad y la presión capilar.

2.5.3 RETENCIÓN

La retención es la capacidad de un material saturado de adsorción a retener liquido cuando las condiciones son conductoras, la retención es importante porque en la práctica los adsorbentes se utilizan a menudo en un solo lugar y transportado a otro para su eliminación o eliminación de líquidos. Un adsorbente con alto grado de retención será capaz de transportar más fluidos. Los niveles de retención se basan a gran medida de las condiciones relacionadas con el capilar. Por lo general, en equilibrio un adsorbente saturado contiene más líquido luego del drenaje que un adsorbente insaturado.

El uso de los sólidos para eliminar sustancias cualesquiera ya sea gases o líquidos en soluciones ha sido ampliamente utilizado desde tiempos antiguos. Este proceso, conocido como adsorción, implica la preferencia de sustancias particionadas procedentes de la fase líquida o gaseosa para la superficie de un sustrato sólido [Ferreira 2000].

Al día de hoy hay sólidos microporosos con miles de aplicaciones, el fenómeno de adsorción se ha convertido en una herramienta útil para la purificación y separación. Los fenómenos de adsorción son naturales en la mayoría de los sistemas físicos, biológicos y químicos [Suzuky 1990].

En procesos de adsorción se emplean sólidos, como carbón activado y resinas sintéticas; se utilizan ampliamente en aplicaciones industriales y para la purificación de aguas y tratamiento de aguas residuales. El proceso de desorción consiste en la separación de una sustancia de una fase acompañada por su acumulación o concentración en la superficie de otro. La adsorción es diferente de la absorción, siendo este último un proceso en el que el material transferido de una fase a otra (por ejemplo, líquido) interpenetra la segunda fase para formar una "solución". Los adsorbentes se caracterizan en primer lugar por las propiedades de la superficie, tales como área de superficie y polaridad. Una gran superficie específica es preferible para proporcionar una gran capacidad de adsorción, pero la creación de una gran superficie interna en un volumen limitado inevitablemente da lugar a un gran número de poros de tamaño pequeño entre las superficies de adsorción. El tamaño de los microporos determina la accesibilidad de las moléculas del adsorbato a la superficie interior de adsorción, por lo que la distribución de tamaño de poro o microporo es otra propiedad importante para la caracterización de la adsorptividad de los adsorbentes, especialmente materiales como zeolitas y tamices moleculares de carbono que pueden ser específicamente diseñados con precisión y fabricados con distribuciones de tamaño de poro.

La polaridad de la superficie corresponde a la afinidad con las sustancias polares como el agua o los alcoholes. Están los adsorbentes polares o "hidrofílicos", tales como zeolitas, alúmina porosa, sílica gel, sílice-alúmina, o aluminosílicatos.

Por otra parte, adsorbentes no-polares son generalmente "hidrofóbicos" como los adsorbentes de carbono, polímeros y adsorbentes sílicalite son típicos adsorbentes no-polares. Estos adsorbentes tienen más afinidad para los hidrocarburos de petróleo que para el agua [IAS 2009].

2.6 FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN

El fenómeno de la adsorción implica el enriquecimiento de un componente en la región intermedia de dos fases definidas, en la mayoría de los casos una fase sólida (superficie de la zeolita activada) y una fase fluida (líquida o gaseosa).

Para que una molécula perteneciente a una corriente fluida se dirija hacia la superficie de un sólido poroso, es necesario que se presenten cuatro fenómenos separados: Transporte desde el seno del fluido, transporte en la superficie del sólido, interacción intraparticular (puede ser difusión en los poros o en la superficie externa del sólido) y ligamiento por fuerzas (pueden ser fuerzas de tipo físico o químico) [Ref 5, Pág. 479]

Cuando se ponen en contacto las fases, se presentan una serie de interacciones entre las moléculas de la superficie del sólido y las moléculas de la fase fluida y dependiendo del tipo de fuerzas que predominen, se presentan dos fenómenos diferentes de adsorción: La quimisorción y la fisisorción.

⚙ Quimisorción: Se caracteriza por el requerimiento de un alto grado de afinidad entre las moléculas a ser adsorbidas y la superficie del sólido. Como las moléculas que se adsorben se unen a partes reactivas y específicas de la superficie del sólido, la adsorción se caracteriza por ser de tipo monocapa. Las moléculas pierden su identidad al ser adsorbidas y no se pueden recuperar por desorción. Se asocia una energía de activación con este proceso y en muchos casos si las condiciones de temperatura no son favorables, el equilibrio no se alcanza y se detiene el proceso.

⚙ Fisisorción: Una de las principales características de este tipo de adsorción es su bajo grado de especificidad. Los sistemas en los que prevalece este tipo de adsorción tienden a alcanzar el equilibrio más rápido que los de quimisorción; las moléculas fisisorbidas mantienen su identidad, de tal manera que cuando regresan al seno del fluido por desorción vuelven en su estado original.

Cerca de la superficie del sólido se experimentan, por una parte, una serie de fuerzas de tipo intermolecular entre el adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato que poco a poco se equilibran. Este tipo de fuerzas de dispersión-repulsión se han caracterizado adecuadamente mediante el potencial de Lennard-Jonnes [Ref 2, Pág 22].

Por otra parte, existen unas fuerzas electrostáticas que se presentan por las moléculas o grupo de ellas que presentan un momento eléctrico dipolo o una carga eléctrica neta [Ref 4, Pág 16-11].

2.7 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Mediante una isoterma de adsorción se puede encontrar la relación de equilibrio entre la concentración de la fase fluida, sea líquida o gaseosa y la concentración de las partículas de adsorbato a una temperatura determinada. Si se están trabajando con gases, las concentraciones se expresan en términos de presiones parciales, mientras que, para los líquidos, la concentración esta dada en mg/L o ppm. En el eje x de las isotermas se ubica la concentración del adsorbato en ppm o en presión parcial (p/p_o); el eje y indica la razón de masa adsorbida entre la masa original (c/c_o).

En términos prácticos la interpretación de las isotermas siempre se ha caracterizado por el análisis de la concavidad o convexidad de las curvas respecto al eje x, siendo éstas favorables y desfavorables respectivamente.

Las isotermas resultantes de los procesos de adsorción física, se han clasificado bajo 6 tipos según la IUPAC.

➤ Tipo I: Su forma es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p_o) y alcanza rápidamente una meseta estable. La rapidez con que alcanza la meseta es un factor que se relaciona con un limitado rango de tamaño de poros y la consecución de dicha meseta indica un área superficial externa pequeña.

En este tipo de isoterma, la adsorción en los Microporos se puede dar a bajas presiones relativas en los poros primarios (primary micropore filling theory) o a altas presiones parciales en poros más amplios.

➤ Tipo II: Su forma es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p_o) pero de forma lineal en casi todo el rango de presiones. Al final del eje se hace convexa. La forma lineal de la curva indica la formación de una capa adsorbida sobre la superficie que progresivamente aumenta de espesor. Este tipo de isotermas se puede encontrar en sólidos no-porosos, macroporos o incluso en microporosos.

En este tipo de isoterma se analiza el punto B, pues es en este punto, donde se ha completado la monocapa en toda la superficie e inicia la formación de la multicapa.

El valor de B en la ordenada indicará un estimado de la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir una unidad de masa del sólido con una monocapa de moléculas. Si el valor de B es fácil de reconocer se puede sugerir la formación de una monocapa bien definida mientras que un punto indistinguible, sugiere el sobre cruzamiento de la monocapa y la multicapa.

☞ Tipo III: Su forma es convexa respecto a la totalidad del eje de presión relativa (p/p_0) y por lo tanto no se puede identificar el punto B de la de tipo

II. Su forma indica interacciones débiles entre el adsorbato-adsorbente e interacciones relativamente fuertes entre adsorbato-adsorbato.

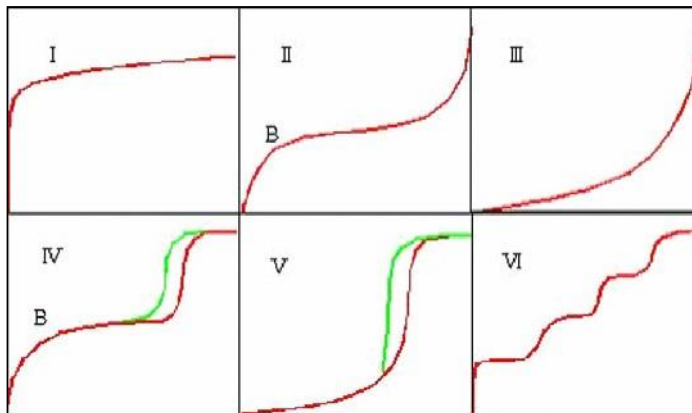
Se ha determinado también, que la adsorción no se da de forma uniforme en toda la superficie, encontrando una mayor densidad de moléculas en las zonas más activas del sólido. A medida que aumenta la presión, en las zonas de alta densidad las moléculas se conglomeran obstruyendo el paso de nuevas moléculas a los sitios libres aún, haciendo que la forma convexa permanezca a lo largo de toda la curva

☞ Tipo IV: La primera parte de la curva se asemeja a la de tipo II y a altas presiones relativas se eleva de forma considerable. Presenta el fenómeno de histéresis a presiones relativas (P/P_0) altas. El brazo inferior indica la constante adición del gas a ser adsorbido y el brazo superior el retiro progresivo de éste. Este fenómeno de histéresis se relaciona con el llenado y vaciado de los mesoporos del sólido por fenómenos de condensación capilar.

☞ Tipo V: Inicialmente es convexa respecto al eje de presión relativa (p/p_0) y se eleva a presiones parciales elevadas. Su forma convexa es nuevamente indicio de interacciones débiles y el fenómeno de histéresis se relaciona con el llenado y vaciado de los poros. Este tipo de isoterma es bastante raro de encontrar.

☞ Tipo VI: Su forma escalonada está relacionada con un proceso de adsorción capa por capa. El tipo de escalón estará relacionado con la temperatura y la naturaleza del sistema, observándose con más frecuencia en la adsorción de moléculas no-polares sobre superficies uniformes.

Figura 3: Clasificación Isotermas según la IUPAC



Además, existen dos ecuaciones que permiten el ajuste de isothermas dependiendo de las condiciones bajo las cuales se está llevando a cabo el proceso que son la ecuación de Langmuir y la ecuación de Freundlich. Estas son ecuaciones de dos parámetros, es decir, además de utilizar los valores de q (masa de ión adsorbido/gr de adsorbente) y C_e (concentración del ión en el equilibrio frente al adsorbente), existen otros dos parámetros que permitirán realizar el ajuste de los datos a una isoterma. Estas dos ecuaciones se usan en la descripción del proceso de adsorción de solutos sobre CA por el buen ajuste que presentan [Ref 9, Pág 42].

2.8 ECUACIÓN DE ISOTERMA DE LANGMUIR

Cuando un fluido se pone en contacto con un carbón a una temperatura determinada y se le da tiempo suficiente, se alcanza el equilibrio entre la superficie del carbón y las partículas de la fase fluida. En el equilibrio se presume que la velocidad con que las moléculas están entrando en los poros, es la misma a la que se están liberando o desorbiendo. La isoterma de Langmuir se desarrolló teniendo en cuenta ciertos supuestos que son:

➤ La adsorción se realiza solo en lugares específicos y cada uno de ellos sólo acomoda una partícula, creando un fenómeno conocido como adsorción en monocapa. Langmuir asumió que la energía de adsorción dentro de la primera capa de moléculas que se forma es muchísimo mayor que la correspondiente para la segunda y subsiguientes capas de moléculas, por lo que el fenómeno de multicapa, sólo se presentaría a presiones más elevadas que la necesaria para la formación de monocapa. En la actualidad esta opinión se admite para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas.

La superficie es homogénea, es decir que la fuerza con que se unen las especies adsorbidas a la superficie es exactamente igual en cada sitio de adsorción, por lo que no hay sitios preferenciales.

➤ No existe fuerzas de interacción entre moléculas continuas adsorbidas [Ref 2, Pág 98].

Se presume que la rata de desorción de las moléculas en los poros es proporcional a la concentración del soluto en el fluido a tratar (C_e) y a la fracción de área superficial del carbón que aún se encuentra vacante conocida como $(1-\theta)$ donde θ es la fracción del área superficial del carbón cubierta. Sabiendo esto se puede escribir:

$$\text{Rata de adsorción} = kC_e (1-\theta)$$

$$\text{(Ecuación No 1)}$$

En esta ecuación el valor de k es una constante que se mantiene fija para todos los sitios de adsorción. Es obvio que en el momento en que θ asuma el valor de 1 el proceso de adsorción finalizará pues todos los sitios disponibles sobre la superficie para retener las moléculas, habrán sido ocupados.

La ruta de desorción es proporcional a la cantidad de soluto existente esta vez sobre la superficie del carbón por lo que se obtiene:

$$\text{Ruta de desorción} = k' \theta \quad \text{Ecuación No 2}$$

Donde k' es otra constante. El poder darle tiempo al fluido con el carbón, permite suponer que se alcanza cierto equilibrio entre las moléculas de la corriente y la superficie del adsorbente, por lo que una derivación cinética en la que se igualan las velocidades de adsorción y desorción significa:

$$kCe(1-\theta) = k' \theta \quad \text{Ecuación No 3}$$

Y despejando el valor de la fracción de área superficial se obtiene:

$$\theta = \frac{KCe}{K' + KCe} = \frac{bCe}{(1 + bCe)} \quad \text{Ecuación No 4}$$

Donde $\theta = \frac{K}{K'}$. Sin embargo, es común trabajar en vez de θ con la cantidad q , que indica la cantidad de adsorbato atrapado por unidad de masa del CA. Como θ y q son proporcionales, se puede escribir de forma similar la ecuación No 4, añadiendo un término adicional q_m que corrija la expresión hasta obtener:

$$q = \frac{bq_m Ce}{(1 + bCe)} \quad \text{Ecuación No 5}$$

El término q_m indica la concentración de especies que han sido adsorbidas en la superficie cuando se ha completado una capa monomolecular completa de moléculas adsorbidas. [Ref 9, Pág 43].

Estos parámetros b y q_m a nivel experimental se pueden obtener mediante los valores obtenidos en isotermas ya que la anterior ecuación se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(bq_m Ce)} \quad \text{Ecuación No 6}$$

Por lo que una gráfica de los valores de $1/q_m$ y $1/C_e$ conformará una recta de pendiente $1/bq_m$ y con intercepto $1/q_m$. El mejor ajuste a una recta se realiza mediante un procedimiento de linealización por mínimos cuadrados.

Aunque varias modificaciones se han realizado a este modelo en las que se tienen en cuenta la interacción entre las moléculas adsorbato-adsorbato, los resultados en términos prácticos no reportan mayores ventajas comparado con la teoría original. Se ha encontrado que aplicar Langmuir a datos experimentales de adsorción de gases en sólidos es bastante acertado y mejor que Freundlich. [Ref 9, Pág 47].

2.9 TEORÍA DE DUBININ-STOECKLI

Durante este trabajo las isothermas de adsorción de CO₂ sobre los carbones permite obtener parámetros de la estructura física de éstos, mediante la teoría de Dubinin-Stoeckli, quienes fueron los pioneros en el concepto de llenado de microporos. Esta teoría se fundamenta en los supuestos de Polanyi [Ref. 2, Pág 110]. Ellos elaboraron la curva resultante característica, en términos de la fracción de llenado V/V_o , del volumen de microporo, de la siguiente manera.

$$\frac{V}{V_o} = \exp - \frac{A}{(E_o)} \quad \text{Ecuación No 7}$$

En donde E_o es la Energía característica y A es la constante de “Adsorción potencial”, que indica la afinidad de adsorción del sistema:

$$A = -RT \ln \frac{P}{(P_o)} \quad \text{Ecuación No 8}$$

Por lo tanto, la ecuación de la isoterma con la introducción de un factor de escala quedará de la siguiente manera:

$$\frac{V}{V_o} = \exp \left(-RT \ln \left(\frac{\frac{P}{P_o}}{(\beta E_o)^2} \right) \right) \quad \text{Ecuación No 9}$$

Otro parámetro estructural está definido como

$$\beta = 5.304 \left(\frac{R}{E_o} \right)^2 \quad \text{Ecuación No 10}$$

Reorganizando la ecuación en la forma más usual

$$D = 0.434 B \left(\frac{T}{\beta} \right) \quad \text{Ecuación No 11}$$

$$\text{Log10} \left(\frac{V}{V_o} \right) = - D \text{Log10} \left(\frac{P_o}{P} \right)$$

Ecuación No 12

Esta forma lineal de la ecuación debe ser obtenida entre $\log_{10}(n)$ y el $\log_{10}(P_o/P)$. Por lo tanto, a esta ecuación se debe llegar para caracterizar la estructura del carbón, tal como se describe en la sección.

2.10 ISOTERMAS DE SOLUCIÓN

Los datos provenientes de adsorción en solución se han usado durante mucho tiempo en la obtención de información concerniente al área superficial del material poroso. Estos sistemas han presentado el comportamiento típico de una Isoterma de tipo I siendo adecuada la aplicación del modelo de Langmuir. Sin embargo, el que exista una similitud en el tipo de Isotermas, no quiere decir que se puedan igualar los fenómenos que se presentan en la adsorción de gases y en la de líquidos, pues existen comportamientos diferentes para cada uno de ellos.

Una de las principales diferencias que existe entre los dos procesos, radica en la influencia que tienen las interacciones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del sólido, que llega a ser mucho mayor en sistemas líquidos que en sistemas gaseosos [Ref 2, Pág 180].

Además, se debe tener en cuenta que, en la mayoría de los casos, las superficies del sólido poroso son de tipo heterogéneo debido a la naturaleza química de la superficie expuesta a las moléculas de adsorbato.

Existe un modelo que se conoce como la Ecuación de Isoterma de Freundlich, que se basa en ciertas presunciones bajo las cuales se desarrolla este modelo que consisten básicamente en lo siguiente:

⌚ La adsorción no se realiza en monocapa, es decir se aprueba la no existencia de un límite en la cobertura de la superficie con las moléculas del adsorbato. A medida que la C_e crece dicha capa también lo hace, hecho que se evidencia en la forma logarítmica de la ecuación de la isoterma, sin embargo, este fenómeno es físicamente imposible debido al fenómeno de saturación del CA y por lo tanto este modelo no se ajusta a datos experimentales con concentraciones muy elevadas.

⌚ La ecuación de este modelo indica también que la distribución de energía para los sitios de adsorción es de forma exponencial y no uniforme de la manera que lo

había asumido Langmuir. La experimentación ha demostrado que este supuesto es bastante acertado y a pesar de que no se ha establecido completamente que el comportamiento sea de tipo exponencial, el modelo si responde a la no uniformidad de la energía. Siendo así, las ratas de adsorción y desorción variarían con la fuerza o energía del sitio.

A menudo se encuentra que los datos de adsorción desde soluciones se ajustan adecuadamente a la ecuación de la isoterma de Freundlich que tiene la forma

CAPÍTULO 3 MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPCIÓN DE REACTIVOS

Formula	Nombre	Procedencia
$(\text{Na}_2 \text{ K}_2, \text{Ca}) [(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2] n \times \text{H}_2\text{O}$	Zeolita	Municipio de Oaxaca de Juárez, Oaxaca
$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3$	Cascara de naranja	Puesto de jugo Calzada madero
H_2O + pureza	Agua destilada	Instituto tecnológico de Oaxaca
	Aceite lubricante	Industria automotriz
HCl	Ácido clorhídrico	Instituto tecnológico de Oaxaca

3.2 MATERIAL Y EQUIPO

Vasos de precipitado 50, 250, 500 y 1000 ml

Soporte universal

Anillo de hierro

Espátula

Tela pellón 1 metro

Hilo/ aguja

Trituradora de mandíbulas

Balanza analítica

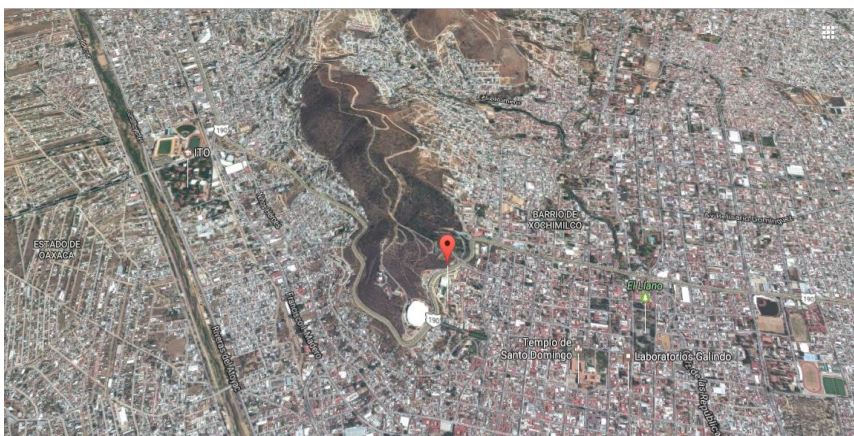
Estufa indelab

Serie de tamices

Tamizador

3.3 OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA

La zeolita utilizada en este proyecto se estrago de la antigua del fortín de la ciudad de Oaxaca de Juárez.

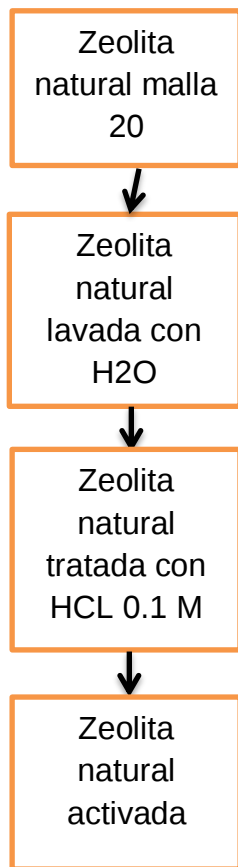


Como ya se ha escrito, en el estado de Oaxaca se encuentra de forma natural

3.3.1 PURIFICACIÓN DE LA ZEOLITA

La muestra de zeolita se redujo de tamaño, primero con un martillo de ahí se llevó a una trituradora de mandíbulas y por último se tamizo con una serie de tamices para las futuras pruebas.

Las muestras de zeolita, fueron sometidas a un proceso de purificación, esquematizado de la siguiente manera.



Esquema 1 proceso de purificación de la zeolita

En el proceso, la muestra de zeolita natural fue cribada con malla 20. Como segundo paso, se agregaron 1000 ml de agua destilada a una muestra de 500G de la zeolita y la mezcla fue calentada por 20 min sin ebullición. Posteriormente se filtró a través de un embudo Buchner con papel filtro y la ayuda de la bomba de vacío y se obtuvo una fracción líquida y la fracción sólida esta última se secó a 120° C por un tiempo de 3 horas, en el tercer paso se agregaron 1000 ml de una solución de HCL de una concentración de 0,1 mol/l, por un tiempo de 24 horas, enjuagándose con agua destilada por 5 ocasiones y secándose a temperatura ambiente

3.3.2 DETERMINACIÓN DE POROSIDAD

Se pesaron 50 g de zeolita a un tamaño de 20 malla y se colocaron en vaso de precipitado de 250 ml se agregó agua hasta cubrirla completamente, se hirvió por un espacio de 10 min para desplazar el aire de los poros. Después se vació la muestra zeolita, se secó superficialmente y se dejó airear por 8 min, se pesó nuevamente y el aumento de peso se dividió entre la densidad del agua es el volumen de los poros por gramo de mineral. Con la siguiente ecuación se calculó la porosidad del mineral (Díaz y Aguayo, 1999; Smith 1998).

$$E_p = V_g P_p$$

Dónde:

V_g = volumen de espacios vacíos por gramo de mineral

P_p = densidad del mineral

E_p = porosidad del mineral o fracción de espacios vacíos

3.4. OBTENCIÓN DE LA CASCARA DE NARANJA

La cascara de naranja se obtuvo a media cuadra del tecnológico de Oaxaca en un establecimiento de jugos donde para ellos era ya un desecho o forraje para ganado.



El material bioadsorbente, recolectado en cantidad suficiente fue sometido a través de las siguientes etapas a su adecuación y tratamiento para proceder a su adecuada caracterización:

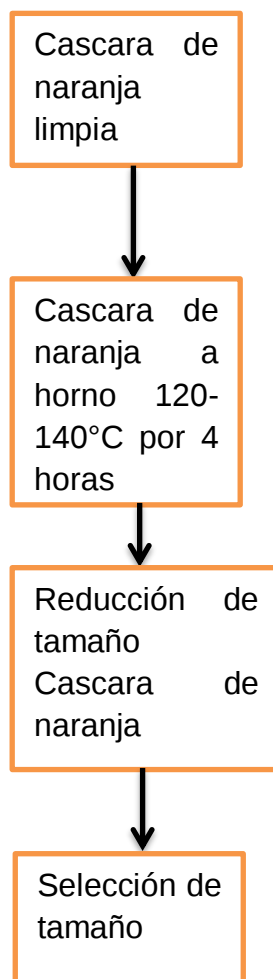
Selección: esta operación se hizo teniendo en cuenta el mejor estado de las mismas, para evitar su pronta descomposición y garantizar una operación de secado adecuada.

Limpieza: el material se sometió a lavado con abundante agua para eliminar impurezas.

Operación de secado: una vez limpias las cáscaras de naranja, estas se secaron en una estufa a una temperatura de 120-140° c durante 4 horas por 2 días hasta peso constante.

Operación de reducción y clasificación por tamaños: para la reducción de tamaño del material es sometido a la operación de trituración en una trituradora de mandíbulas. La clasificación se realizó mediante una serie de tamices, donde se seleccionaron las siguientes mallas # 6, 12, 20, 30, 40.

Las muestras de cáscara de naranja, se esquematizó de la siguiente manera.



Esquema 2 proceso de obtención de la cáscara de naranja

3.5 OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES

Tipos de variables	Variable	Definición	Unidades
Dependientes	Cantidad de aceite adsorbido	Cantidad de unidades de la sustancia o agente que hay	g/l
Independientes	Tamaño de partícula 20	Conjunto de dimensiones de una partícula que define su volumen en el espacio. pasado por un tamiz	Mm
	Cantidad de zeolita	Cantidad de mineral utilizada	G
	Cantidad de cascara de naranja	Cantidad de biomasa utilizada	g
Intervinientes	Tiempo	Magnitud física que mide la duración o separación de un suceso	Min
	Temperatura	Contenido de la energía interna de las moléculas	°C
	Ph	Nivel de acidez o alcalinidad	Unidad de pH
	Volumen de la muestra	Cantidad de espacio ocupado por la muestra	ml

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA

La zeolita utilizada en este estudio es procedente de la ciudad de Oaxaca de Juárez, se le retiraron suciedades, para garantizar la calidad del material, también se llevó bajo proceso para su activación.



4.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Olor: sin olor característico

Color: azul verde

Brillo: opaco

Poros: ligeramente visibles

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARA DE NARANJA

La cascara de naranja que se utilizó para este estudio es procedente de la ciudad de Oaxaca de Juárez, se le retiraron suciedades para garantizar la calidad del material.



4.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS

Olor: cítrico seco

Color: Marrón

Brillo: opaco

Poros: ligeramente visibles

CONCLUSIONES

Se determinó que el rendimiento del porcentaje de remoción incrementa a medida que el tamaño de partícula va disminuyendo.

Evaluando el rendimiento de la zeolita y la cascara de naranja, conociendo sus características, se puede realizar estudios económicos, analizando la factibilidad a escala piloto, adaptables a diferentes industrias contaminados con aceites lubricantes para la disminución de la contaminación.

Además de que este material no es inflamable como los comunes utilizados para este proceso.

El material bioadsorbente objeto de esta investigación, en las condiciones de reducción y clasificación por tamaños establecidos puede ser utilizado como material adsorbente de aceite lubricante, este material constituye una buena alternativa.

FUENTES DE INFORMACIÓN

1. Arroyo, M. Quesada R. aplicaciones de sistema de biorremediación de suelos y aguas contaminadas por hidrocarburos Geocisa. Div. Protección Ambiental de suelos 2008.
2. Moodley K. Singh R, T Musapatika, Onyango M and Ochieng A. Removal of nickel from wastewater using an agricultural adsorbent. Water SA.
3. Heidemann, R. A., Jeje, A. A. and Mohtadi, M. F. 1987. An Introduction to the Properties of Fluids and Solids. University of Calgary Press.
4. Barthomeuf, D.; basic zeolites: characterization and uses in adsorption and catalysis" catalysis reviews; vol 38, n° 4,521(1996).
5. Feng. D y Aldrich c. (2004). Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Clonotia maxima*. Hydrometallurgy.
6. Meier, W. T. (sin fecha). *El Atlas de los tipos de estructura de la zeolita*. Obtenido de: [http:// www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/ fau. htm/](http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/fau.htm/)
7. Montoro, L. (2004). Contribución al desarrollo y mejora de técnicas para la detección y análisis de partículas metálicas y contaminantes en aceites lubricantes usados. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.
8. Santo E., Lubricación Industrial. Tesis de maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialización en Diseño. Universidad Autónoma de Nuevo León, 1992.
9. Procesos de adsorción. (sin fecha). Tipos de adsorción. Isotermas de adsorción. Intercambio. Modelo de la doble capa. Factores que influyen en la adsorción e intercambio iónico. Efecto del intercambio catiónico. Experiencias de laboratorio. Obtenida el 27 de septiembre de 2011, de <http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf>.
10. TERKIM, *Zeolita*, México, 02 de marzo de 2010, p.2.