



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**DEGRADACION OXIDATIVA EN FASE ACUOSA DE
LOS HIDROCARBUROS DE ACEITE LUBRICANTE
DE DESECHO MEDIANTE LA REACCION DE FENTON**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A

KARLA LILIANA GARCIA MOSQUEDA

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente Profa. Ana Adela Sánchez Mendoza

Vocal Prof. Adolfo García Osuna

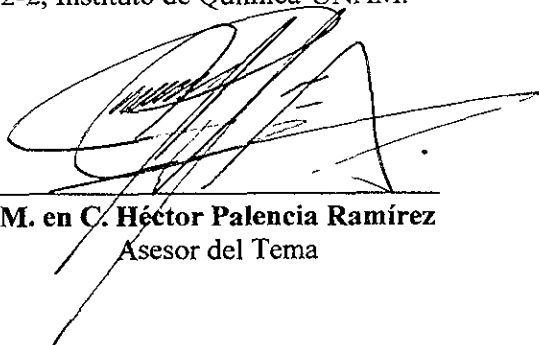
Secretario Prof. Héctor Palencia Ramírez

1er. Suplente Prof. José Gustavo Ávila Zarraga

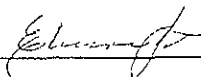
2o. Suplente Profa. María Isabel Gracia Mora

Sitio donde se desarrolló el tema:

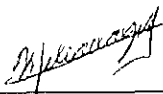
Laboratorio 223, Ed. B, Dpto. Química Orgánica, DEPg., Facultad de Química-UNAM y Laboratorio 2-2, Instituto de Química-UNAM.



M. en C. Héctor Palencia Ramírez
Asesor del Tema



Dra. Elvira Santos Santos
Supervisor Técnico



Karla Liliana García Mosqueda
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

AL M. en C. HÉCTOR PALENCIA RAMÍREZ
LE DOY GRACIAS INFINITAS POR SU PACIENCIA
Y APOYO BRINDADO, EN LA REALIZACIÓN DEL
PRESENTE TRABAJO.

A LOS PROFESORES QUE APORTARON
COMENTARIOS IMPORTANTES Y REVISARÓN AMABLEMENTE
ESTE TRABAJO.

DEDICATORIAS

Papi: te agradezco que estés conmigo en todo momento y gracias a todo tu apoyo he alcanzado parte de los sueños que son importantes para mí.

Mami: te quiero mucho y te agradezco todo lo que haces por mí; gracias por preocuparte tanto por nosotras y buscar siempre nuestro bienestar.

Vero: gracias a tus momentos de alegría y júbilo que siempre me hacen sonreír y ser muy feliz.

Zaby: gracias por apoyarnos en los momentos más difíciles que hemos tenido, pero que siempre nos han unido más como Familia.

Amistás Chata y Rico, las quiero mucho y gracias por sus palabras de aliento que siempre me reconfortan.

*Sueños que algún día lograré,
sueños que algún día los veré
hechos realidad, aunque no estés tú
pero quiero dedicarlos al amor
que nos unió.
(R.) (P.) (P.) (C.)*

ÍNDICE

Resumen.....	1
Objetivos.....	2
• Objetivo general.....	2
• Objetivos particulares.....	2
Capítulo I	
Introducción.....	3
Capítulo II	
Antecedentes.....	5
Capítulo III	
Parte Experimental.....	10
1. Percolación del aceite lubricante de desecho.....	11
2. Reacciones de degradación con el reactivo de Fenton.....	11
3. Separación cromatográfica del aceite lubricante de desecho por cromatografía en columna.....	15
4. Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia.....	18
5. Destilación Simulada de los aceites lubricantes con el método ASTM D-2887-93.....	19
6. Análisis de infrarrojo de las muestras de aceite.....	19

Capítulo IV

Resultados y Discusión.....	21
• Etapa de Caracterización de aceites lubricantes nuevo y de desecho por Cromatografía preparativa, CLAE y Destilación Simulada.....	21
I.1. Separación Cromatográfica de aceite lubricante nuevo y de desecho.....	21
I.2. Análisis de los aceites lubricantes por CLAE y por Destilación Simulada.....	25
I.3. Análisis por Espectroscopia Infrarroja.....	32
• Etapa de Reacciones de degradación del aceite lubricante de desecho y caracterización del aceite degradado.....	36
II.1. Degradación del aceite lubricante de desecho con el sistema H_2O_2 , 10% / Fe^{2+} / ácido acético (pH=3).....	36
II.2. Efectos del cobre en la Reacción de Fenton.....	40
II.3. Degradación del aceite lubricante de desecho con el sistema H_2O_2 , 10% / Fe^{2+} / Cu^{2+}	41
II.4. Degradación del aceite lubricante de desecho con el sistema H_2O_2 , 30% / Fe^{2+} / Cu^{2+}	49
II.5 Reacciones con estabilizante del peróxido de hidrógeno.....	52

Capítulo V

Conclusiones.....	54
Referencias.....	56

RESUMEN

Hasta hace pocas décadas se ha tomado conciencia y preocupación por el ambiente, debido a los daños que ya ha causado la contaminación; por eso existen muchas investigaciones sobre este tema, entre las cuales se encuentran las dirigidas a la remediación de aguas contaminadas por diversas sustancias.

Entre los métodos que se están desarrollando se encuentran los métodos químicos basados en la oxidación del contaminante por diversos sistemas, algunos de los cuales se basan en el reactivo de Fenton.

En este trabajo se propone el empleo del reactivo de Fenton para la aplicación en la remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos de los aceites lubricantes de desecho, por la ventaja que tiene de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos.

El aceite lubricante de desecho se caracterizó para determinar la composición antes y después de la degradación con el objetivo de identificar que compuestos son más rápidos de degradar en este caso en particular.

La adición de cobre como co-catalizador en la reacción de Fenton, es una de las propuestas de este trabajo, ya que con la adición de cobre se observó un aumento en la degradación del 300% en 24 horas, respecto a las degradaciones sin cobre.

En condiciones de mayor concentración de H_2O_2 , se logró obtener un porcentaje de degradación de casi el 80% en presencia de cobre en menos de 18 horas, lo cual es un resultado muy alentador para proponer este método como posible método de remediación de aguas contaminadas con aceites lubricantes de desecho.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Determinación de condiciones experimentales, para la degradación de hidrocarburos en fase acuosa, para sentar las bases para el desarrollo de una metodología de remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos.

Objetivos particulares

- Determinar la composición de aceite lubricante, por familias de compuestos (saturados, aromáticos y polares) en un lote de aceite lubricante nuevo y en uno de desecho.
- Buscar las condiciones adecuadas para la degradación en fase acuosa de los hidrocarburos presentes en los aceites lubricantes de desecho de automóvil por medio del reactivo de Fenton, cuyos resultados sean susceptibles de ser empleados en el tratamiento de aguas contaminadas con este tipo de hidrocarburos.
- Evaluar el perfil de composición del aceite degradado en el laboratorio, por familias de compuestos.
- A partir del objetivo anterior determinar que grupo de compuestos son más fáciles de degradar, en las condiciones establecidas.

Capítulo I

Introducción

Los aceites lubricantes constituyen parte de las fracciones pesadas del petróleo; son una mezcla muy compleja de moléculas que contienen un promedio de 25 a 40 átomos de carbono, con alto punto de ebullición (entre 200 y 500° C); son viscosos y difíciles de analizar y también de degradar, y pueden permanecer por mucho tiempo como contaminantes de los suelos y aguas sin sufrir alteraciones importantes^{1,2}.

Algunos de los hidrocarburos que constituyen a los aceites lubricantes, son peligrosos para los recursos naturales y dado que existe el riesgo de contaminación de mantos freáticos que pudieran ser aprovechados para el consumo humano, se han desarrollado una gran cantidad de métodos físicos, químicos y biológicos, entre los que destacan la biorremediación, el tratamiento térmico y el lavado de suelos³. Estos métodos, sin embargo, presentan algunas desventajas como la lentitud y/o un alto costo del proceso, la eliminación incompleta del contaminante o la eficiencia baja del método en la remoción de los contaminantes (entre ellos los metales y los compuestos orgánicos con un alto contenido de cloro o algunos insecticidas y herbicidas)⁴. Debido a esto, en ocasiones es necesario utilizar combinaciones de varios métodos de remediación, y además se continúa con el desarrollo de métodos más eficientes y económicos, por lo cual diferentes grupos de investigación continúan trabajando en esta área. Dentro de los métodos más prominentes están los tratamientos químicos basados en la reacción de Fenton, los cuales tienen la capacidad de oxidar una amplia variedad de

contaminantes⁵⁻⁸, con la ventaja de poder oxidar compuestos orgánicos hasta CO_2 y H_2O y transformar en sales inorgánicas a otros elementos presentes en el contaminante, como el cloro (mineralización); por ello este método se ha venido aplicando para la eliminación de contaminantes orgánicos en suelos y aguas^{3,9}.

La reacción de Fenton utiliza la combinación de peróxido de hidrógeno u otro tipo de peróxido, junto con compuestos de hierro u otros metales de transición como catalizadores. Existe la controversia de si la reacción ocurre por radicales libres ($\text{HO}\bullet$), o bien, por la transferencia de electrones a través de la formación de complejos de hierro; sin embargo, en el caso de la degradación de estos contaminantes lo que sí está bien establecido es la degradación hasta CO_2 y H_2O del contaminante como ya se había mencionado^{3,10-13}.

La eliminación de los hidrocarburos del medio ambiente es importante por seguridad y protección de los recursos naturales, por salud pública (ya que algunos de los hidrocarburos, como los poliaromáticos y entre ellos el benzo[a]pireno, tienen propiedades cancerígenas), para satisfacer requerimientos reglamentarios y para delimitar futuras responsabilidades en zonas tales como campos de aceite, estaciones de gas, gasoductos, zonas industriales, habitacionales y de recreación, de agricultura, y en caso de derrames¹⁴.

En México, donde existen muchos problemas ambientales por hidrocarburos, sobre todo en estados tales como Veracruz, Tabasco y Chiapas, donde la industria del petróleo es muy intensa, se deben realizar grandes esfuerzos para el desarrollo de este tipo de metodologías dirigidas a la restauración de suelos y aguas contaminados por hidrocarburos, ya que por ejemplo, éstos representan un peligro para la salud y afectan directamente la calidad de los suelos y aguas, destinados para la agricultura.

Capítulo II

Antecedentes

En 1894, H.J.H. Fenton reportó que el ión ferroso promovía fuertemente la oxidación de ácido málico por peróxido de hidrógeno¹⁵. Subsecuentes trabajos han mostrado que la combinación de H_2O_2 y una sal ferrosa o cualquier otra sal de un metal de transición, “el reactivo de Fenton”, es un oxidante muy eficaz para una amplia variedad de sustancias orgánicas^{10-14,16}, y aunque existe la controversia de si la reacción ocurre por radicales libres ($HO\bullet$) o por la transferencia de electrones a través de la formación de complejos de hierro, la reacción ha sido empleada en los años más recientes en la remediación de problemas ambientales debido a su versatilidad, eficiencia y a que los productos de degradación de los contaminantes son CO_2 y H_2O ^{3,5-8}, y diversos proyectos en diferentes países del mundo involucran a la reacción de alguna manera ya sea como el método principal de remediación o como tratamiento complementario de otros procesos¹⁷⁻¹⁹. S. Moreno y su equipo de investigadores de la Universidad de Colombia, están trabajando en la utilización del reactivo de Fenton para lograr la oxidación completa de moléculas orgánicas tales como: polifenoles, catecol, cresoles, guayacol e hidroquinona presentes a baja concentración en agua, con el catalizador metálico (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+}) soportado en una zeolita o arcilla para controlar la dispersión y la estabilización del reactivo, con el fin de utilizar el método en el tratamiento de aguas tanto continentales como marinas que han sido contaminadas por los desechos provenientes de la industria del petróleo y de la agricultura, en este proyecto participan Brasil, Inglaterra, Bélgica y Francia¹⁷

En la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España, Pérez y su equipo han utilizado el reactivo de Fenton como catalizador del proceso de Fotocatálisis, y centran su estudio en familias de compuestos alifáticos y aromáticos con diferentes solubilidades y distribución de carga. La Fotocatálisis es un proceso de oxidación degradativa que emplea la absorción de radiación ultravioleta vía un promotor (TiO_2) que favorece la descomposición de los contaminantes, que se pone en contacto con una solución acuosa lográndose así la oxidación de sustancias orgánicas disueltas; este equipo de investigación ha realizado experimentos de degradación competitiva entre familias de alcoholes alifáticos y compuestos aromáticos en condiciones de fotocatalisis heterogénea con y sin peróxido de hidrógeno como agente oxidante. El incremento de la concentración de radicales hidroxilo producida por la adición del reactivo de Fenton en los procesos de fotocatalisis heterogénea, parece ser más efectiva para la degradación de compuestos aromáticos¹⁸.

En otros casos se desarrollan metodologías basadas en el reactivo de Fenton para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos, por ejemplo; Watts y su equipo desarrollaron condiciones para la degradación de un modelo de contaminante: hexadecano, para ser aplicadas en la remediación de suelos contaminados en la cual utilizaron como variables la concentración de peróxido y hierro, pH y estabilizante del peróxido⁵. En otro trabajo, Watts y su equipo probaron diferentes minerales de hierro en la optimización del tratamiento de suelos contaminados con pentaclorofenol obteniendo resultados favorables con la geotita, un mineral de hierro común en el suelo, encontraron que en este caso en particular, su uso resultaba ventajoso, debido a que estos minerales se encuentran presentes naturalmente en los suelos, lo cual podría proveer una degradación más eficiente de los contaminantes de suelos, promovido por H_2O_2 , comparando con aquellos suelos pobres en hierro y a los cuales

se debe enriquecer con otras sales de hierro para favorecer la oxidación del contaminante, para el tratamiento por peróxido de hidrógeno⁸.

Los resultados de la degradación de contaminantes promovida por el reactivo de Fenton, en aguas y recientemente en suelos, han sido tan prometedores y en la actualidad ya se encuentran en operación equipos de escalamiento, tal como las plantas piloto ubicadas en el estado de Nevada y Carlson City para el tratamiento de suelos contaminados por hidrocarburos, si es exitosa, esta tecnología en un futuro podría ampliarse su uso, para ser utilizada en rehabilitar la tierra en los estados y reducir el impacto ambiental negativo. Con base en los resultados de pruebas iniciales, el costo del tratamiento químico usando el reactivo de Fenton, se ha demostrado que su uso es competitivo con los tratamientos térmico y biológico¹⁴.

Kao y Wu del Institute of Environmental Engineering de Taiwán, están desarrollando un tratamiento químico basado en el reactivo de Fenton en combinación con la técnica de biodegradación para remediar eficientemente suelos contaminados con clorofenoles y clorobencenos. El reactivo de Fenton fue aplicado en un reactor para transformar estos compuestos con una concentración de 96 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de suelo a compuestos más fáciles de biodegradar, en condiciones aeróbicas. Los resultados muestran que el reactivo de Fenton puede oxidar estos compuestos a productos menos tóxicos, promoviendo su biodegradabilidad por comunidades de microorganismos¹⁹.

En un estudio realizado por Le Champion, Giannotti y Ouazzani se probó la degradación de 5-nitro-1,2,4-triazol-3-ona (NTO), el cual es un poderoso explosivo que se encontraba presente en las aguas residuales industriales, esto se realizó por dos métodos:

- a) La degradación fotocatalítica en suspensión acuosa de TiO_2 , y

b) utilizando el reactivo de Fenton.

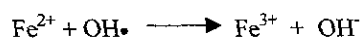
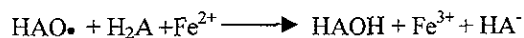
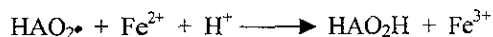
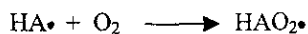
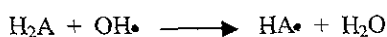
Para seguir la degradación del explosivo, el NTO se marcó con C^{14} y su degradación se siguió durante todo el proceso hasta llegar a la mineralización completa.

Se encontró que la Fotocatálisis degrada el compuesto en una concentración de 5 g/L en una semana hasta nitritos, nitratos y CO_2 , mientras que el reactivo de Fenton ofrece un eficiente método de mejor costo para la remediación de NTO, debido a que es tres veces más rápida que la fotocatálisis para una mineralización de NTO a una concentración de 15 g/L. La oxidación de Fenton da origen a una ruptura oxidativa del anillo del NTO y la subsiguiente eliminación de los dos átomos de carbono como CO_2 , el grupo nitro es completamente transformado en nitratos¹⁶.

Walling realizó experimentos para analizar el efecto de otros minerales en la oxidación de compuestos orgánicos en fase homogénea y observó que otros metales de transición también promueven la oxidación. En el caso del cobre, el proceso es más eficaz ya que favorece la oxidación de radicales sobre la dimerización¹².

Numerosos trabajos en catálisis homogénea muestran que varios metales de transición pueden catalizar la descomposición del H_2O_2 , entre ellos están: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Pt, en sus estados de oxidación más bajos; generalmente el Fe es el más utilizado para activarlo debido a que es más económico y presenta menos problemas de contaminación, comparando con otros metales pesados como Ag y Cr.

El sistema H_2O_2/Fe^{2+} se conoce como "reactivo de Fenton", y si asumimos que la reacción se lleva a cabo por radicales libres, entonces el Fe juega el papel de iniciador de una cadena de reacciones por radicales libres, y en presencia de oxígeno, el proceso en agua sería como se indica a continuación:



donde H_2A es el compuesto orgánico¹⁷.

En el presente trabajo se propone la aplicación de la reacción de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ en presencia de Cu^+ como cocatalizador) y el desarrollo de las condiciones adecuadas para la degradación de los hidrocarburos de aceites lubricantes de desecho en fase acuosa y cuyos resultados sean posibles de ser aplicados a la remediación de aguas contaminadas con este tipo de contaminantes.

Capítulo III

Parte Experimental

El desarrollo de las condiciones propuestas en este trabajo para la remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos de aceites lubricantes de desecho mediante el reactivo de Fenton se realizó en dos etapas:

a) una etapa para establecer las condiciones adecuadas para la degradación del aceite lubricante de desecho, y

b) la otra, con el objetivo de determinar el porcentaje de cada familia de compuestos en los aceites lubricantes antes y después de ser usados, para comparar estos porcentajes con los resultados obtenidos después de la degradación del aceite lubricante de desecho y evaluar el perfil de degradación, confirmando la pureza de las fracciones con CLAE y espectroscopia infrarroja como técnicas auxiliares.

Para la caracterización de los aceites, se utilizó un aceite lubricante comercial para automóvil de color amarillo al cual no se le realizó ningún tratamiento previo, utilizándose directamente del envase (Aceite de alta calidad Móvil^{MR} Heavy Duty SAE 30 (Fórmula SJ) requisitos de calidad APISJ), y un aceite de desecho.

1.- Percolación del aceite lubricante de desecho.

A fin de evitar interferencias en las degradaciones al igual que para la caracterización. 20 g del aceite lubricante de desecho se pasaron por una columna con 2.3 g de celita y 3.5 g de sílica gel por cada gramo de aceite y se eluyó con una mezcla 1:9 de hexano-diclorometano para eliminar los sólidos que contiene después del uso en los motores, así como los compuestos muy polares que le dan alta viscosidad y coloración muy oscura al aceite ; después se evaporó en el rotavapor la mezcla de disolventes. Una vez eliminados los disolventes se determinó el porcentaje de recuperación de aceite por este método, el cual fue del 80% y el 20% restante que no se pudo recuperar correspondía a una mezcla muy oscura con gran cantidad de sólidos y muy retenida por la fase estacionaria, posiblemente hidrocarburos muy polares y partículas de carbón formados durante el uso del aceite en los motores.

El aceite así obtenido se utilizó en las degradaciones y se sometió a la cromatografía preparativa para separar las familias de compuestos y determinar su porcentaje de composición.

2.- Reacciones de degradación del aceite lubricante de desecho mediante el reactivo de Fenton.

El peróxido de hidrógeno (30%) se utilizó como venía comercialmente y también se prepararon disoluciones al 10%, las cuales se titularon para confirmar su concentración, como sugiere la bibliografía³⁶⁻³⁷. Los métodos experimentales se describen a continuación. En un

matraz Erlenmeyer de 50 ml, se pesaron 500 mg de aceite lubricante de desecho percolado por el método antes indicado, 1.11 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (relación $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:15), 50 mg de tritón X-100 (10% p/p respecto al aceite) y 10 mL de H_2O , bajo las condiciones mostradas en la Tabla I.

Una vez que los reactivos se han disuelto en el agua, el H_2O_2 se agregó de forma dosificada utilizando una bomba de adición marca Kd Scientific, debido a que el peróxido se descompone muy rápido, generando con el Fe^{2+} mucha espuma; todo el proceso se mantuvo en agitación para homogenizar el medio de reacción. La reacción fue exotérmica pero no aumento a más de 50°C y no se realizó un enfriamiento adicional. Las reacciones se llevaban a cabo en diferentes tiempos (por ejemplo a 1, 4, 15, 18 o a 20 hrs.) para probar en que tiempos y condiciones había mayor degradación. Una vez que el tiempo determinado transcurrió, a la fase acuosa de cada mezcla de reacción en las condiciones indicadas que se probaron (Tabla I), se le realizaron extracciones sucesivas, primero cuatro extracciones con 5 mL de hexano y posteriormente otras cuatro extracciones con 5 mL de acetato de etilo; las fases orgánicas obtenidas con hexano y acetato de etilo se pasaron por una columna de celita y Na_2SO_4 anhidro para eliminar el agua residual y el precipitado de óxidos de hierro en suspensión que se arrastraban en la extracción; a los extractos orgánicos se les evapora el disolvente en el rotavapor y el residuo se transfirió a viales perfectamente limpios y secos para determinar el porcentaje de degradación por gravimetría.

Una de las variables críticas en la reacción de Fenton es el control de pH^{10} ; pudiendo utilizarse diversos ácidos para mantener un pH lo más cercano posible a 3; sin embargo, en una reacción heterogénea la eficiencia de la reacción se verá incrementada con el uso de sustancias que facilitan la miscibilidad de las dos fases. Con esto en mente, se seleccionó el ácido acético, pues al mismo tiempo que ayudaba en el ajuste del pH , al ser miscible tanto en

la fase orgánica como en la fase acuosa, reduciría la tensión superficial en la eficiencia de la degradación; además se adicionó tritón X-100 como surfactante, con el fin expreso de ayudar a la dispersión del aceite en la fase acuosa, mediante la formación de micelas, aumentando con ello el área de contacto entre las dos fases y por lo tanto la eficiencia de la reacción.

Posteriormente se seleccionó el HCl como acidificante para tener un control de pH más eficaz; de la misma manera se seleccionó al KH_2PO_4 al 5% p/p respecto al peróxido como el estabilizante del peróxido de hidrógeno, para evitar la descomposición en H_2O y O_2 y aumentar la eficiencia²⁰.

La Tabla I muestra un resumen de las condiciones de reacción probadas en este trabajo.

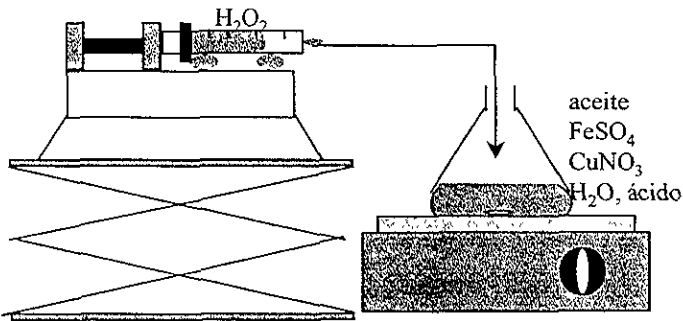


Figura 1. Esquema del sistema utilizado para la reacción de degradación del aceite de desecho

Tabla I Condiciones de reacción empleadas en los sistemas de degradación de aceites lubricantes de desecho a diferentes tiempos.

Condiciones Sistemas	Tritón X-100	FeSO ₄ .7H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (20% mol respecto a Fe)	Acidificante (ác. acético o HCl)	H ₂ O ₂ (10 o 30 %)	Estabilizante KH ₂ PO ₄
H ₂ O ₂ 10% / Fe ²⁺	50 mg	4 mmol	-	Ácido acético (1 mL, 1 M, pH=3)	20 mL, 10%	-
H ₂ O ₂ 10% / Fe ²⁺ / Cu ²⁺	50 mg	4 mmol	0.8 mmol	HCl (1 mL, 1 M, pH=1)	20 mL, 10%	-
H ₂ O ₂ 30% / Fe ²⁺ / Cu ²⁺	50 mg	4 mmol	0.8 mmol	HCl (1 mL, 1 M, pH=1)	20 mL, 30%	-
H ₂ O ₂ 10% / Fe ²⁺ / Cu ²⁺ / estabilizante	50 mg	4 mmol	0.8 mmol	HCl (1 mL, 1 M, pH=1)	20 mL, 10%	5% P/P respecto al H ₂ O ₂

3 - Separación cromatográfica del aceite lubricante con el método modificado ASTM D-2549^{21,22}

Todos los reactivos utilizados se adquirieron grado reactivo de Aldrich o Merck y se utilizaron sin purificación adicional.

Los disolventes como el hexano, etanol y diclorometano utilizados como eluyentes en las columnas preparativas fueron grado técnico y se purificaron por métodos convencionales²³, el benceno utilizado fue grado CLAE suministrado por Aldrich.

Para todas las separaciones cromatográficas se utilizó una columna de 76 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno con bulbo esmerilado de 100 mL de volumen (Figura 2), y se empaquetó aproximadamente tres cuartas partes de la columna con sílica gel grado 923, de malla 100 a 200 (activada durante 4 horas en la estufa a temperatura de 200° C), y se terminó de empaquetar con alúmina activada de malla 100-200, grado estándar

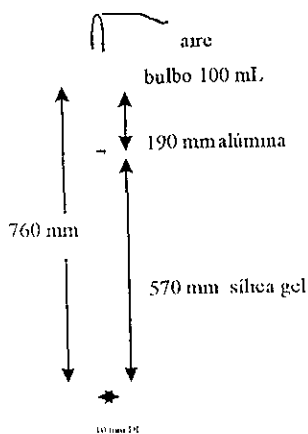


Figura 2 Columna cromatográfica utilizada para la separación de las familias de hidrocarburos

Se prepararon las siguientes mezclas de disolventes para hacer la elución de las diferentes fracciones, cambiando la polaridad y de esta manera permitir que eluyan las diferentes familias de componentes

35 ml de hexano

60 ml de una mezcla de hexano-benceno 9.1 (54 ml-6 ml)

40 ml de cloruro de metileno

100 ml de una mezcla de cloruro de metileno-etanol 7.3 (70 ml-30 ml)

Una vez preparada la columna y las disoluciones, la columna se prehumedeció con 9 ml de hexano y se colocaron aproximadamente 0.5 gramos de muestra pesada por diferencia de pesos, se lavó el bulbo de la columna con 12 ml de hexano, y posteriormente se inicio la elución de la muestra con los disolventes y con presión de aire ($P=7''$ y una velocidad de flujo de 4.2 mL/min), no se permitió que se seicara la columna y se reguló la presión del aire para evitar la ruptura del relleno (sílica y alúmina) de la columna (Figura 2), se colectaron los volúmenes de fracción mostrados en la Tabla II en cada columna realizada

Tabla II. Volúmenes colectados de cada fracción en las columnas cromatográficas

Fracción	Volumen (ml)
1ª	45
2ª	18.5
3ª	45
4'	12.5
5ª	30
6ª	15
7ª	90

A cada fracción así obtenida se le evaporó el disolvente en un rotavapor y cada residuo de las evaporaciones que contenían las fracciones del aceite fueron transferidos a viales (perfectamente limpios, secos y guardados en desecadores), una vez que cada fracción estuvo completamente libre de disolvente, cada vial fue pesado y por diferencia de pesos fueron determinados los porcentajes de cada fracción.

De la separación cromatográfica por columna del aceite se obtienen siete fracciones; la primera que es incolora y poco viscosa corresponde a la fracción de saturados, la cual se presenta en mayor proporción y eluye con sólo hexano. La tercera fracción corresponde a la familia de aromáticos y es de color anaranjado y más viscosa que la primera, esta fracción eluye con una mezcla de hexano-benceno. La quinta fracción es la que corresponde a los polares y es de color más oscuro casi negro y solidifica una vez que se elimina el disolvente, se eluyó con CH_2Cl_2 , y la séptima fracción esta constituida por los compuestos más polares que eluyen al final y son de color negro, esta última fracción eluye con una mezcla de CH_2Cl_2 - Etanol. La segunda, cuarta y sexta fracciones son las mezclas de familias.

El porcentaje de cada fracción se determinó con los pesos, cada fracción fue pesada y al final se sumaron los pesos para compararlo con el peso inicial de muestra, con ello obtuvimos el porcentaje de recuperación, y con base en esta cantidad recuperada se obtuvieron los porcentajes de las siete fracciones, sin embargo, las más importantes son la primera, la tercera, la quinta y la séptima, estas dos últimas se juntan como una sola, pues ambas corresponden a compuestos polares.

4.- Análisis por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAE)²¹.

El análisis por grupos de compuestos, de las fracciones obtenidas por la columna cromatográfica, así como la de muestras completas se realizó mediante CLAE, en un sistema modular de Waters-Millipore, en el Instituto Mexicano del Petróleo; equipado con una bomba modelo 600 E y con detector de índice de refracción (410 nm) utilizando como fase estacionaria una columna de μ -Bondapak-NH₂ (300 mm de longitud por 4.6 mm de diámetro interno), para el análisis de la fracción polar se utilizó una válvula conmutativa de inversión de flujo. Como disolvente de elución se empleó n-heptano filtrado y degasificado, grado CLAE de Aldrich; la celda de referencia se recirculó con n-heptano previo al análisis.

La muestra se disolvió en n-heptano a una concentración aproximada de 0.03 g/mL; en la columna se inyectaron 5 μ L para el análisis por índice de refracción, utilizando un flujo de disolvente de 1 mL/min y con backflush a los 15 minutos para la detección de los compuestos polares. Los estándares que se emplearon para confirmar los tiempos de retención de las diferentes familias de compuestos, se muestran en la Tabla III, los cuales son compuestos saturados (*n*-decano, *n*-dodecano, cicosano) con tiempos de retención alrededor de 3.26 min. y compuestos aromáticos con tiempos de retención alrededor de 5 min. y poliaromáticos con tiempos de retención de hasta 6.5 min.

Tabla III. Estándares utilizados para la obtención de los tiempos de retención en CLAE²¹.

Tipo de compuesto	Tiempo de retención en (min)
Saturados	
(<i>n</i> -decano, <i>n</i> -dodecano, cicosano)	3.26

Tipo de compuesto	Tiempo de retención en (min)
Aromáticos :	
Tolueno	3.908
Naftaleno	4.85
Acenafteno	4.917
Azuleno	5.7
Fluoreno	5.917
Antraceno	6.413
Fenantreno	6.521

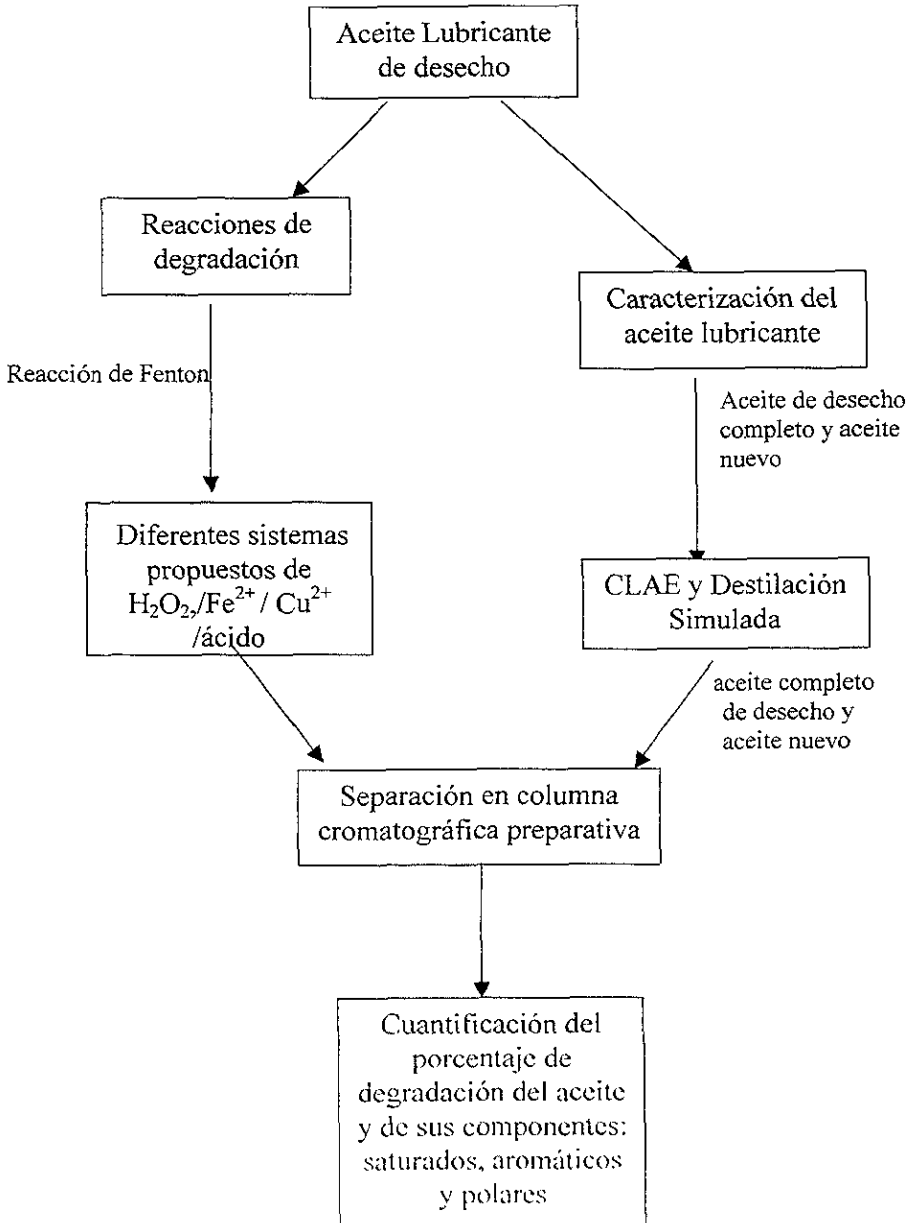
5.- Destilación Simulada de los aceites lubricantes con el método ASTM D-2887-93²⁴.

Los resultados de la destilación simulada de los aceites lubricantes nuevo y de desecho utilizados en este trabajo, fueron realizados y entregados por el Laboratorio Central del IMP, utilizando el método ASTM D 2887-93²⁴. Este método nos determina la distribución de los puntos de ebullición de los productos del petróleo a baja presión atmosférica, para evitar que las moléculas presentes se descompongan antes de alcanzar su punto de ebullición. La distribución de los puntos de ebullición en las fracciones del petróleo nos dan una idea de su composición.

6.- Análisis de Infrarrojo de las muestras de aceite.

Los análisis de infrarrojo de las fracciones y de las muestras completas se realizaron en un equipo Nicolet modelo Magna IR 750 con Transformada de Fourier por película, en el Instituto de Química y algunos otros análisis en el equipo de la USAI de la Facultad de Química

Degradación de aceite lubricante de desecho mediante la reacción de Fenton.



Capítulo IV

Resultados y Discusión

Etapa de Caracterización del aceite lubricante

A fin de tener las referencias de composición de un aceite lubricante de desecho, para compararlas con las del aceite sometido a la degradación, se presentan primero los resultados obtenidos de la caracterización del aceite de desecho. Esta etapa consistió en la separación por cromatografía en columna de los tipos de hidrocarburos presentes en un aceite lubricante comercial antes y después de ser utilizado. La separación se hizo en familias de compuestos: saturados, aromáticos y polares; las muestras se analizaron por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAE) utilizando el detector de índice de refracción y espectroscopia infrarroja.

I.1. Separación Cromatográfica de aceite lubricante nuevo y de desecho.

La separación por familias en columna preparativa se realizó mediante el método modificado ASTM D-2549^{21,22}.

El objetivo de determinar el porcentaje de cada familia de hidrocarburos presentes en el aceite es para conocer cual es la variación de esta composición de un aceite lubricante nuevo, uno de desecho y uno sometido a la reacción de degradación

Se utilizó una muestra de aceite lubricante comercial y por cromatografía preparativa se separaron las familias de hidrocarburos presentes en el aceite. Los resultados más representativos en los cuales se obtuvieron mejores porcentajes de recuperación se muestran en la Tabla IV donde se observan los experimentos realizados de la separación del aceite en siete fracciones.

Tabla IV. Resultados de las separaciones cromatográficas del aceite lubricante comercial con el método modificado ASTM D-2549

Columna	1	2	3	
Fracción	% Fracc	% Fracc	% Fracc	
1ª	66.5	67.7	68.6	saturados
2ª	1.9	1.1	1.5	
3ª	23.2	22.8	20.7	aromáticos
4ª	0.2	0.2	0.6	
5ª	5.8	6.0	5.8	polares
6ª	1.0	0.9	0.8	
7ª	1.4	1.3	2.0	más polares
% recuperación	89.3	92.3	96.9	

Como puede verse en estos resultados los saturados (fracción 1) son la familia que más contiene el aceite lubricante comercial, y los compuestos polares son los que están presentes en menor porcentaje (fracciones 5 y 7).

También se realizaron separaciones por cromatografía en columna a una muestra de aceite lubricante de desecho percolado, los resultados obtenidos con mayores porcentajes de recuperación se muestran en la Tabla V

Tabla V Resultados de las separaciones cromatográficas del aceite lubricante de desecho con el método modificado ASTM D-2549.

Columna	1	2	3
Fracción	% Fracc	% Fracc	% Fracc.
1 ^a	58.2	62.2	58.7
2 ^a	1.8	1.2	2.4
3 ^a	14.7	13.4	12.3
4 ^a	3.0	4.0	3.3
5 ^a	18.3	15	17.2
6 ^a	1.9	1.8	2.1
7 ^a	2.1	2.4	3.9
% recuperación	96.5	87.6	82.3

Al comparar los resultados obtenidos entre un aceite lubricante nuevo y uno de desecho (Tabla VI), se observó que hay una disminución poco significativa de los compuestos saturados en el aceite de desecho respecto al nuevo, pues sólo fue del 6%; en tanto que los aromáticos disminuyeron el 33%. En cuanto a los hidrocarburos polares, estos se incrementaron en casi un 200% en el aceite de desecho con respecto al nuevo. Estos porcentajes se determinaron de la siguiente manera.

(Porcentaje de hidrocarburos saturados en el aceite de desecho – Porcentaje de saturados en el aceite nuevo) / Porcentaje de saturados en el aceite nuevo

En la Tabla VII observamos la relación entre familias de hidrocarburos, y vemos que los hidrocarburos saturados aumentan respecto a los aromáticos en un 40%, mientras que la relación de aromáticos / polares disminuye en casi un 80% y que la relación saturados / polares

en casi un 70%. Cada uno de estos porcentajes se determinó como el cambio de la relación de hidrocarburos entre ambos aceites con respecto a la relación en el aceite nuevo.

Tabla VI. Porcentajes normalizados de cada fracción en la composición de un aceite lubricante y uno de desecho.

Fracciones	Aceite nuevo %	Aceite de desecho %	% de Incremento respecto al nuevo
Saturados	70.6	66.2	-6.2
Aromáticos	23.2	15.5	-33.2
Polares	6.2	18.3	196.6
% recup.	92.8	92.1	-

Estos valores se obtienen a partir del promedio de los porcentajes de las fracciones (1, 3, 5 y 7) (Tablas IV y V) y normalizando los valores posteriormente.

Tabla VII. Cambios ocurridos en un aceite lubricante de automóvil después de su uso.

Relación	Aceite nuevo %	Aceite de desecho %	% de Incremento con respecto al aceite nuevo
Sat./Arom.	3.04	4.27	40.1
Arom./Pol.	3.76	0.85	-77.4
Sat. / Pol.	11.44	3.62	-68.4

Estos resultados muestran que los hidrocarburos saturados resisten las condiciones de trabajo de los motores de combustión interna, con una degradación baja, lo cual no es

sorprendente, puesto que su reactividad química es baja; otro caso diferente lo constituyen los hidrocarburos aromáticos, los cuales disminuyen en una proporción aproximada de 1/3 en el aceite usado (ver Tabla VI) y al mismo tiempo la cantidad de hidrocarburos polares crece considerablemente, lo cual sugiere una transformación de los hidrocarburos saturados y aromáticos en hidrocarburos polares. Esto es concordante con la reactividad química de los hidrocarburos presentes, los hidrocarburos más reactivos son los aromáticos, debido a que poseen posiciones bencílicas, relativamente fáciles de oxidar o de estabilizar radicales generados en las condiciones de trabajo, lo cual podría conducir a compuestos polares^{25,26}.

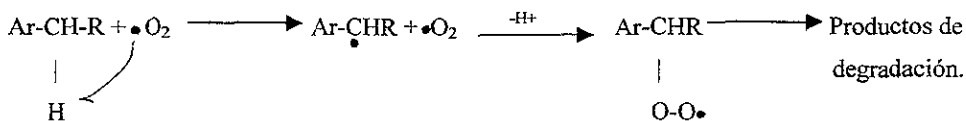


Figura 3. Esquema de oxidación de hidrocarburos aromáticos.

1.2. Análisis de los aceites lubricantes por CLAE y por Destilación Simulada.

Tanto el aceite lubricante nuevo como el de desecho se analizaron por CLAE y el perfil de composición se observa en las Figuras 4 y 5.

Después de la cromatografía en columna utilizada, se verificó la pureza de las fracciones separadas por CLAE para ambos tipos de aceites, en las cuales se observan señales de compuestos saturados en la fracción 1, de aromáticos en la fracción 3 y de polares en la

fracción 5, la identificación de las familias se realizó con la asignación de tiempos de retención con estándares, esto permitió la identificación de los compuestos como saturados, aromáticos y polares los cuales son reconocidos porque son más retenidos en la fase estacionaria.

Además de lo anterior el aceite lubricante nuevo y el de desecho se sometieron a una destilación simulada, utilizando el método ASTM D 2887-93²⁴, estos análisis fueron llevados a cabo por el Laboratorio Central del IMP. Los resultados de este análisis se muestran en la gráfica de la Figura 6.

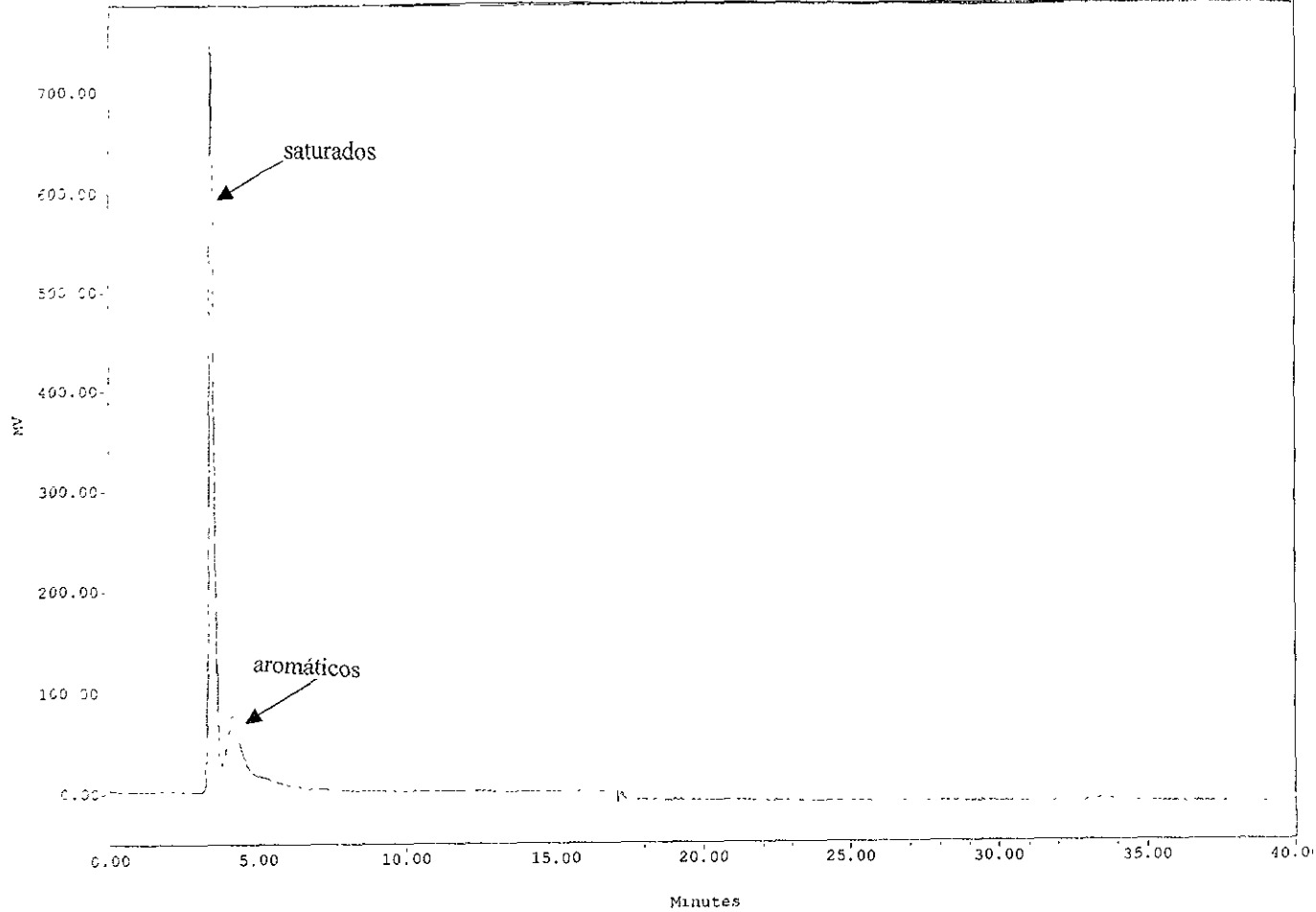


Figura 4. Cromatograma obtenido por CLAE con índice de refracción de un aceite lubricante comercial nuevo.

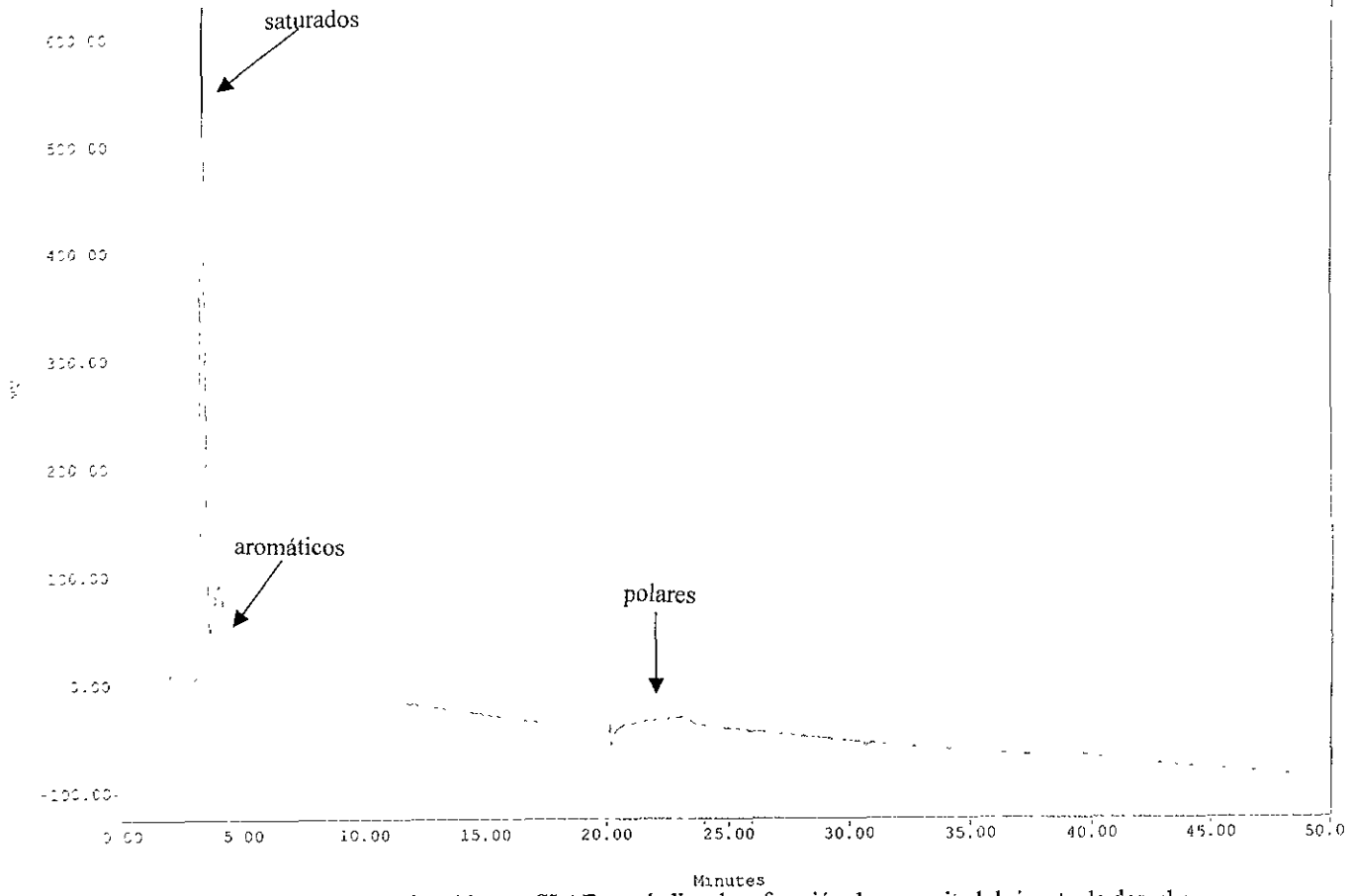


Figura 5. Cromatograma obtenido por CLAE con índice de refracción de un aceite lubricante de desecho.

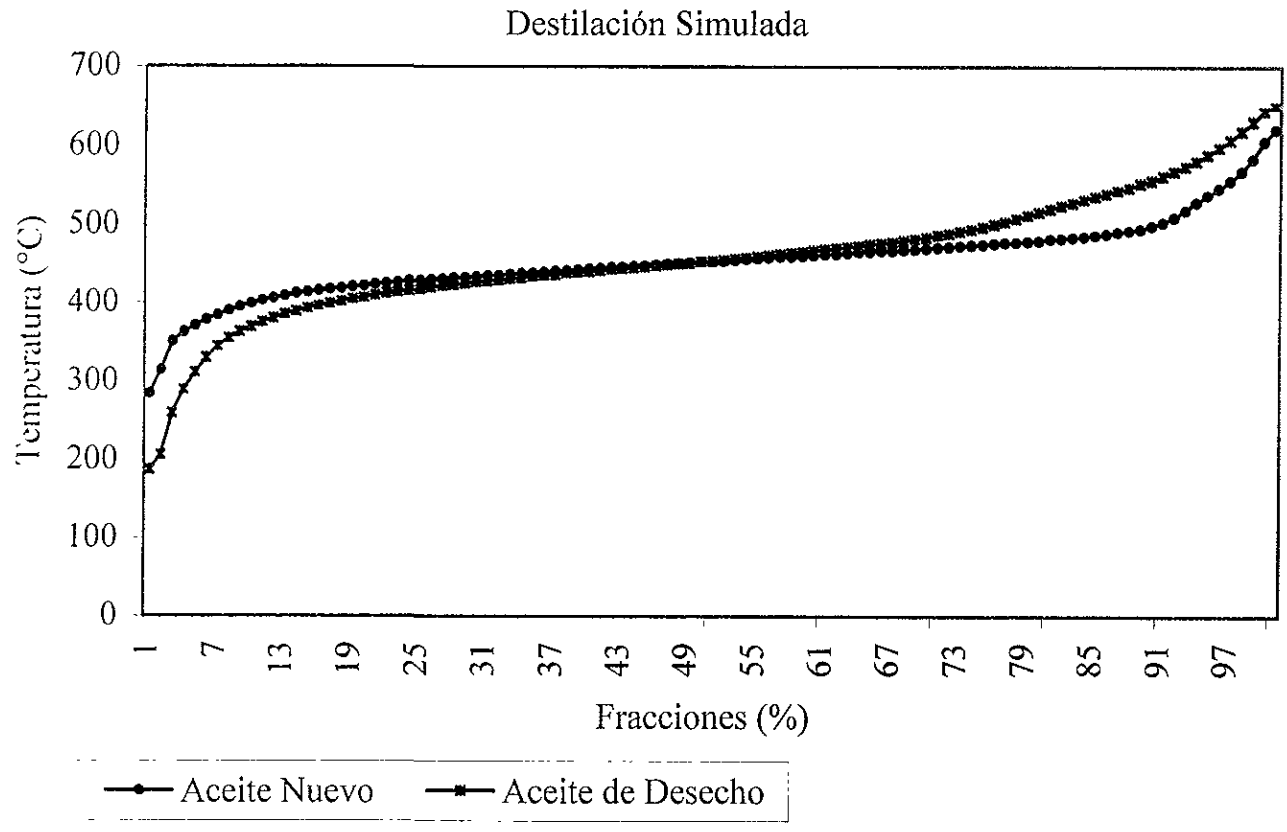


Figura 6. Gráfica de la destilación simulada del aceite lubricante comercial nuevo y usado (método ASTM D-2887-93).

De la gráfica de destilación simulada de la Figura 6, se observa que el aceite de desecho contiene compuestos con menor punto de ebullición y con mayor punto de ebullición, con respecto al aceite nuevo, esto es, fracciones más ligeras y fracciones más pesadas. Una posible explicación a esto la podemos basar en los puntos de ebullición relacionados con los pesos moleculares; en ausencia de grupos polares los puntos de ebullición para series homólogas de hidrocarburos se incrementan con los pesos moleculares, por lo cual fracciones más ligeras corresponderían a fracciones de menor peso molecular, la formación de compuestos más ligeros provendrían de rupturas homolíticas y reacciones de desproporción (Figura 7)²⁷.

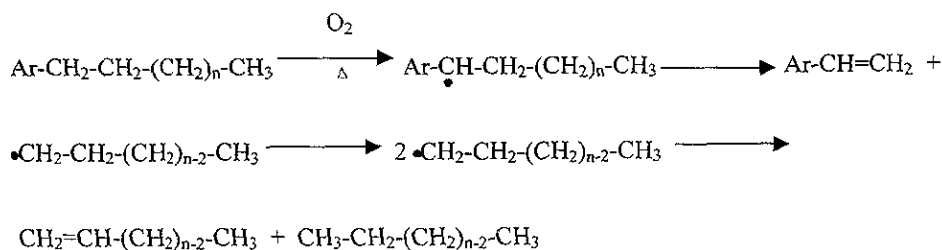


Figura 7. Formación de hidrocarburos ligeros a partir de hidrocarburos aromáticos por ruptura homolítica.

En cuanto a la existencia de una fracción más pesada en el aceite de desecho, esta provendría de la formación de productos polares bajo las condiciones de trabajo del motor. la introducción de grupos hidroxilo y carbonilo en una molécula incrementa los puntos de

ebullición de los hidrocarburos correspondientes. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 8.

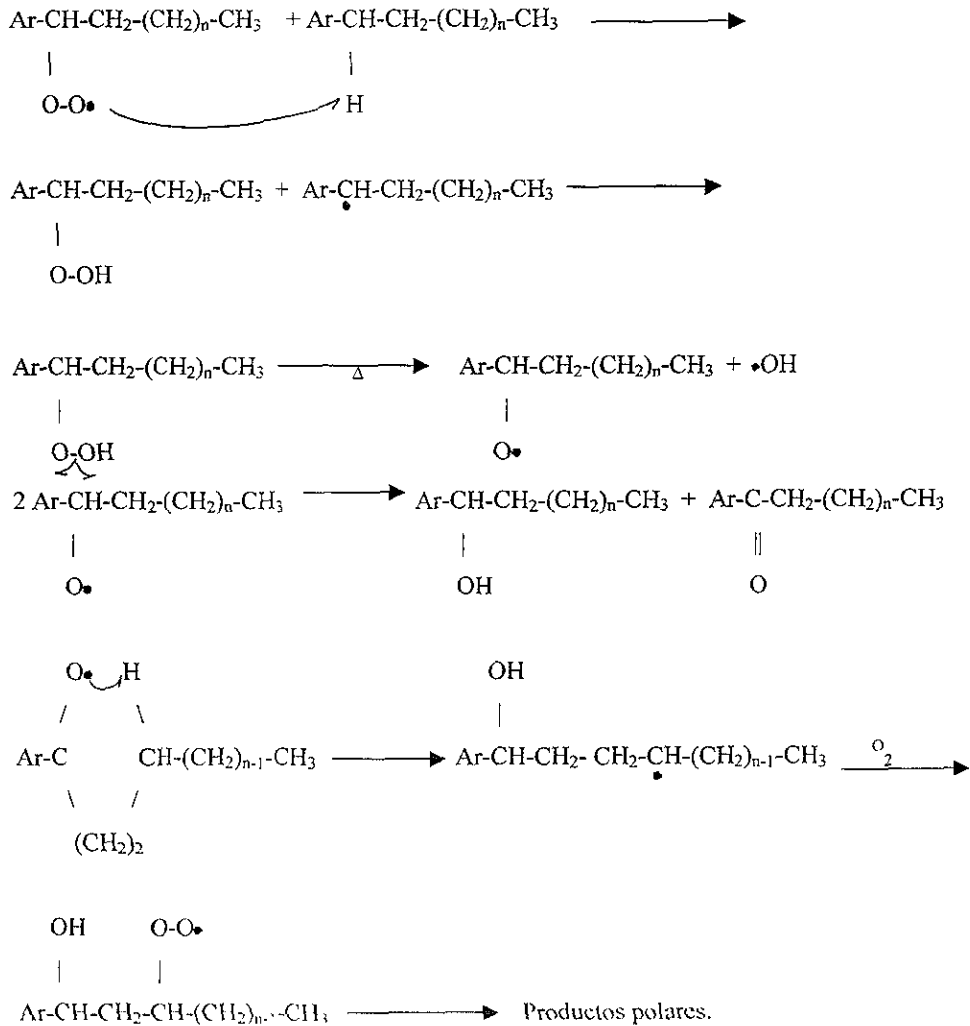


Figura 8. Formación de productos polares con punto de ebullición alto²⁸.

I.3. Análisis por Espectroscopia Infrarroja.

Finalmente las fracciones separadas por cromatografía preparativa, se analizaron por espectroscopia infrarroja, con la finalidad de obtener información adicional sobre los grupos funcionales presentes. En ambas muestras (aceite nuevo y usado) en la fracción de saturados (fracción 1) aparecen bandas características de metilos y metilenos (2860 y 2950 , 1460 y 1376 , y 720 cm^{-1}) (Figura 9). En la fracción de aromáticos (fracción 3) la banda arriba de los 3000 cm^{-1} no se distingue claramente, pero sí aparece la correspondiente a 1605 cm^{-1} , característica de dobles enlaces del anillo aromático o insaturaciones; cabe mencionar que además las señales más fuertes corresponden a las los metilos y metilenos de cadenas alquílicas sustituyentes (Figura 10).

Por último en la fracción polar (fracción 5) además de señales características de metilos y metilenos, se observan bandas características de grupos hidroxilo ($3200 - 3400$ cm^{-1} y $1100 - 1200$ cm^{-1}), así como las de grupos carbonilo (1715 cm^{-1}) (Figura 11).

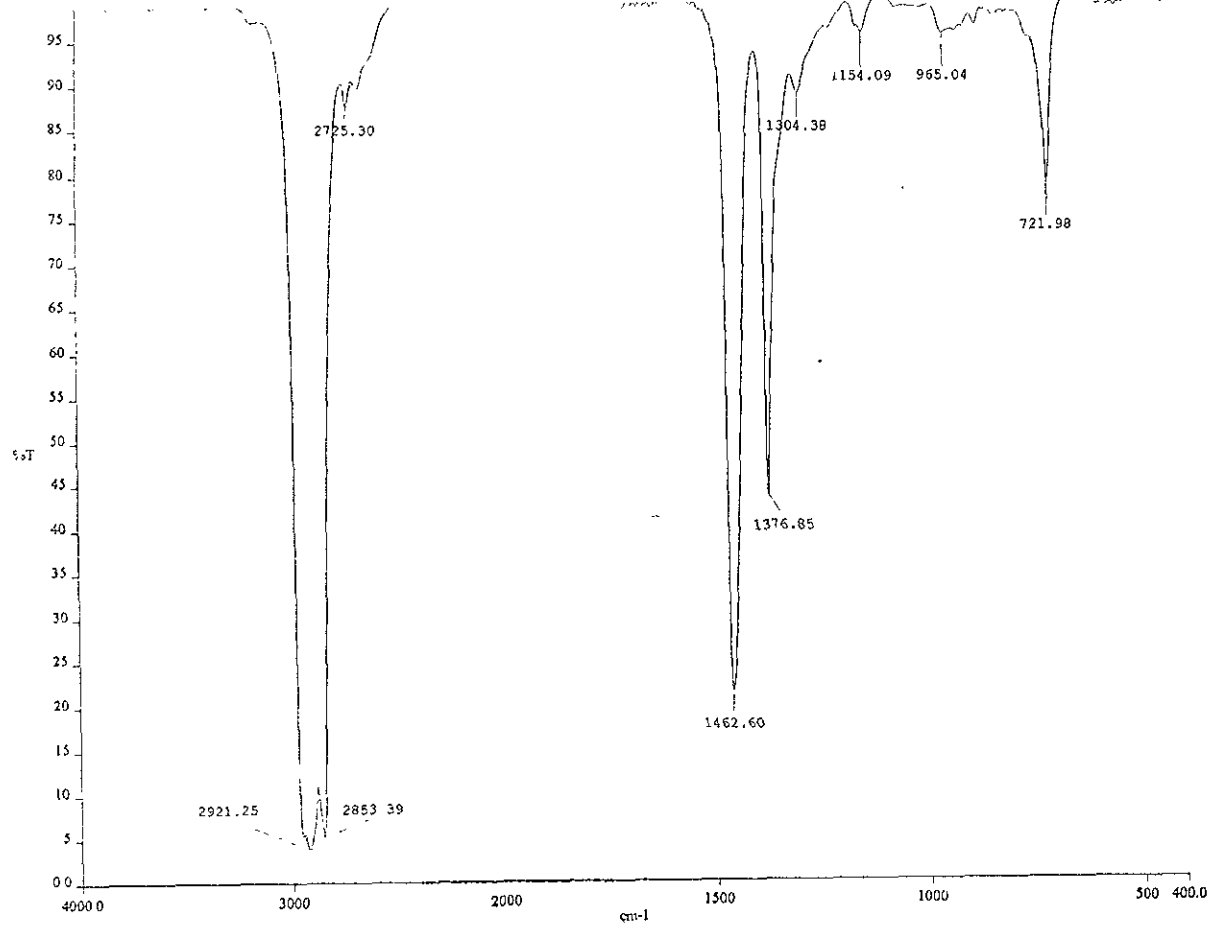


Figura 9. Espectro de infrarrojo de la fracción de saturados de la columna cromatográfica de un aceite lubricante de desecho.

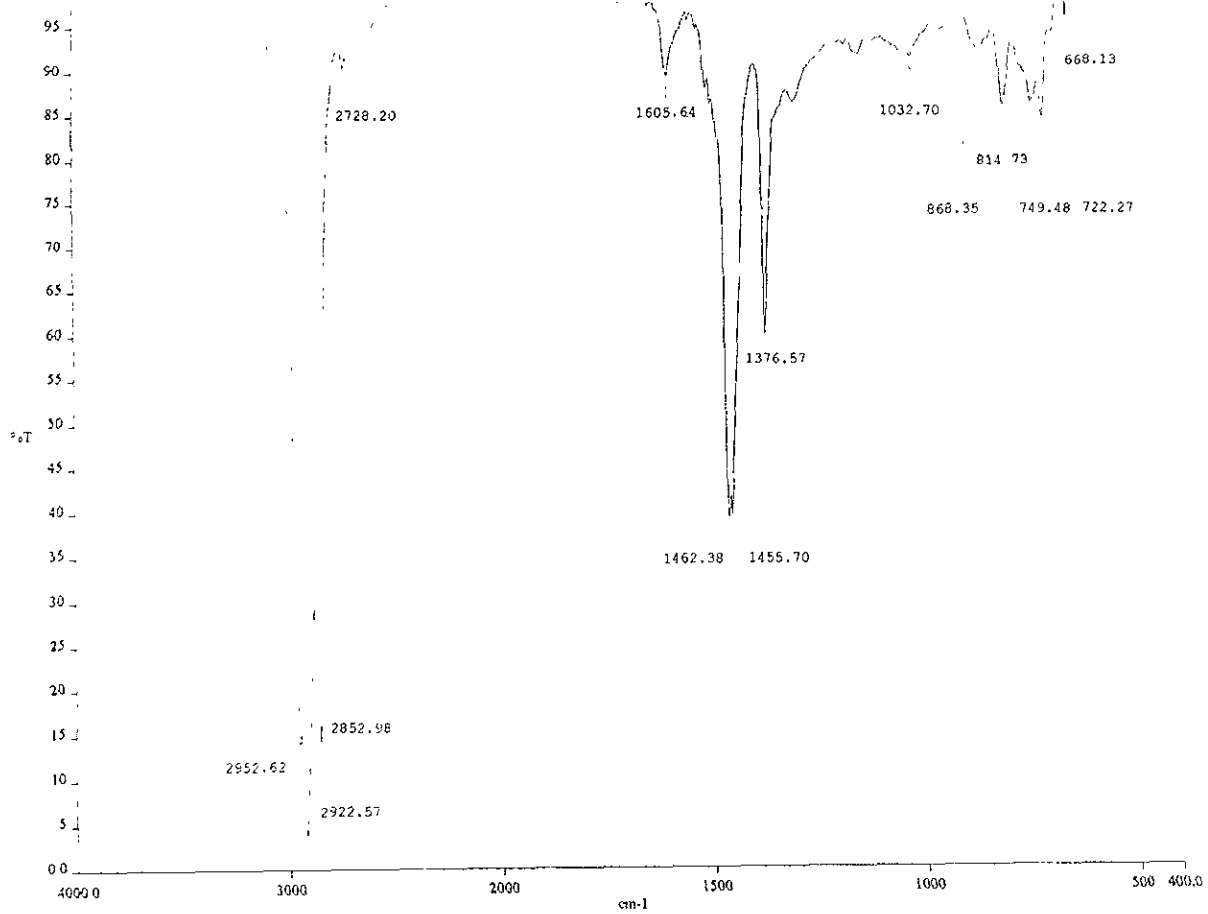


Figura 10. Espectro de infrarrojo de la fracción de aromáticos de la columna cromatográfica de un aceite lubricante de desecho.

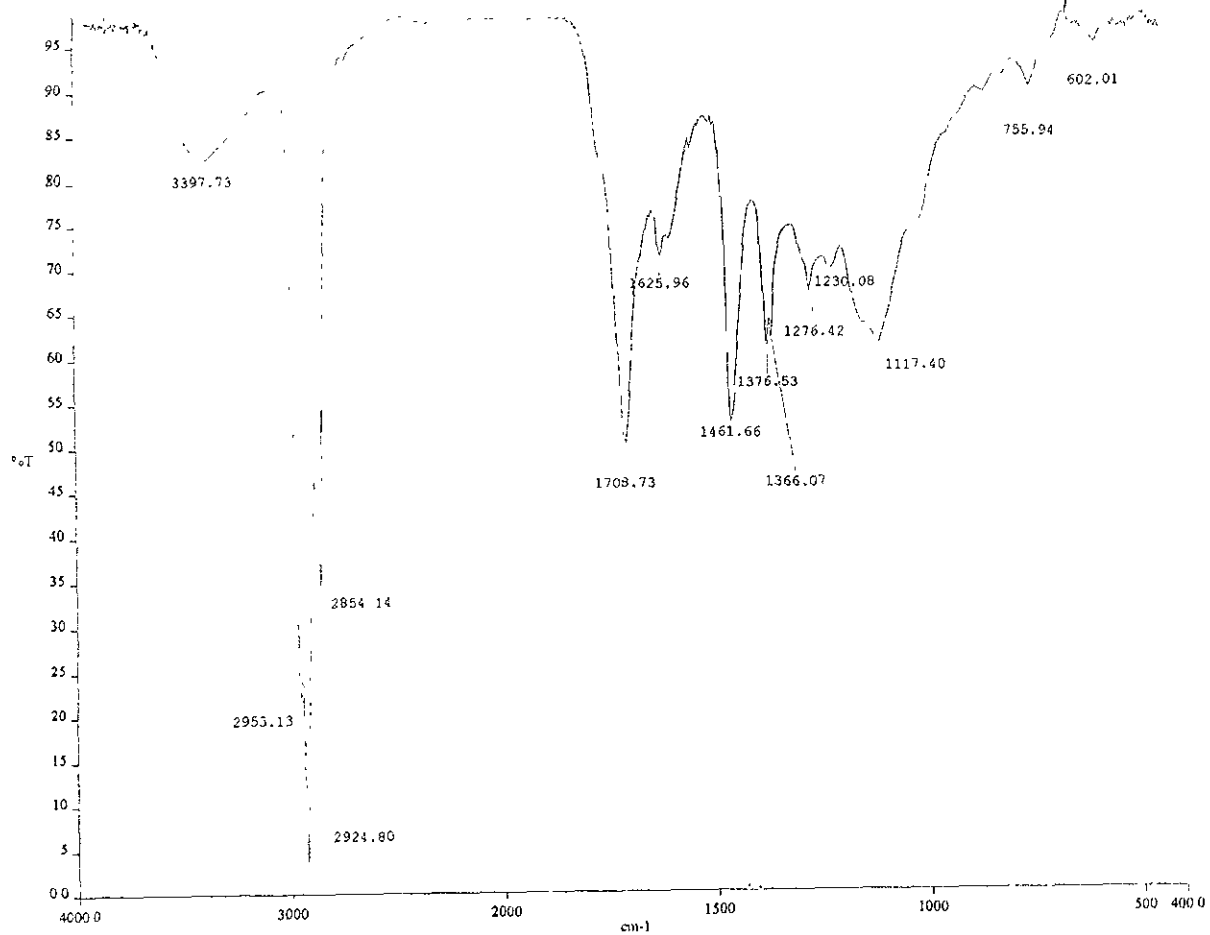


Figura 11. Espectro de infrarrojo de la fracción de polares de la columna cromatográfica de un aceite lubricante de desecho.

Etapa de Degradación del aceite lubricante

Esta etapa consistió en las pruebas de degradación en fase acuosa de aceite lubricante de desecho bajo diferentes condiciones de concentración de H_2O_2 en presencia de Fe^{2+} , con el uso de aditivos para establecer la eficiencia de la degradación.

Los resultados promedio de los experimentos realizados a diferentes tiempos en las condiciones experimentales que se resumen en la Tabla I mostrada en la Parte Experimental de este Trabajo, se presentan a continuación.

II.1. Degradación del aceite lubricante de desecho con el sistema H_2O_2 al 10% / Fe^{2+} / ácido acético (pH=3).

En la fase acuosa junto con el aceite se disolvió la sal de Fe^{2+} ($FeSO_4$), el cual es el catalizador de la descomposición del peróxido de hidrógeno, este último se adicionó de forma controlada, utilizando una bomba de adición y manteniendo el sistema con una agitación continua; la temperatura de la reacción era ligeramente mayor a la temperatura ambiente.

La agitación es importante no sólo para homogenizar el medio, sino debido a que en presencia de oxígeno los radicales generados en la reacción de Fenton pueden formar productos de oxidación¹³, un ejemplo se muestra en el esquema siguiente (Figura 12):

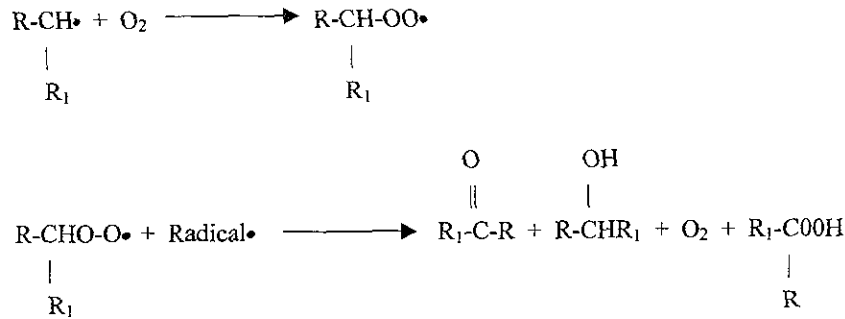


Figura 12. Oxidación de radicales generados en la reacción de Fenton, por el oxígeno.

Los resultados con este sistema de degradación propuesto se observan en la Tabla VIII. Estos resultados se obtienen como se mencionó anteriormente pesando los residuos de los extractos orgánicos y son el promedio de experimentos realizados en cada tiempo seleccionado.

Tabla VIII. Resultados de la degradación del aceite lubricante de desecho en agua con el sistema H_2O_2 10% / Fe^{2+} / ácido acético (pH=3).

Tiempo (h)	% degradación	C.V.
0.5	1.5	1.8
1	6.5	1.3
2	7.6	0.1
3	8.0	2.3
4	8.6	2.8
20	9.2	0.9
24	10.54	3.8

Nota: En las siguientes tablas, los valores dentro de la tercera columna (C.V.) representan los coeficientes de variación entre los experimentos realizados por duplicado, y son el porcentaje de la relación de la desviación estándar con el promedio de los resultados.

Los resultados de la Tabla VIII se muestran de manera gráfica en la Figura 13.

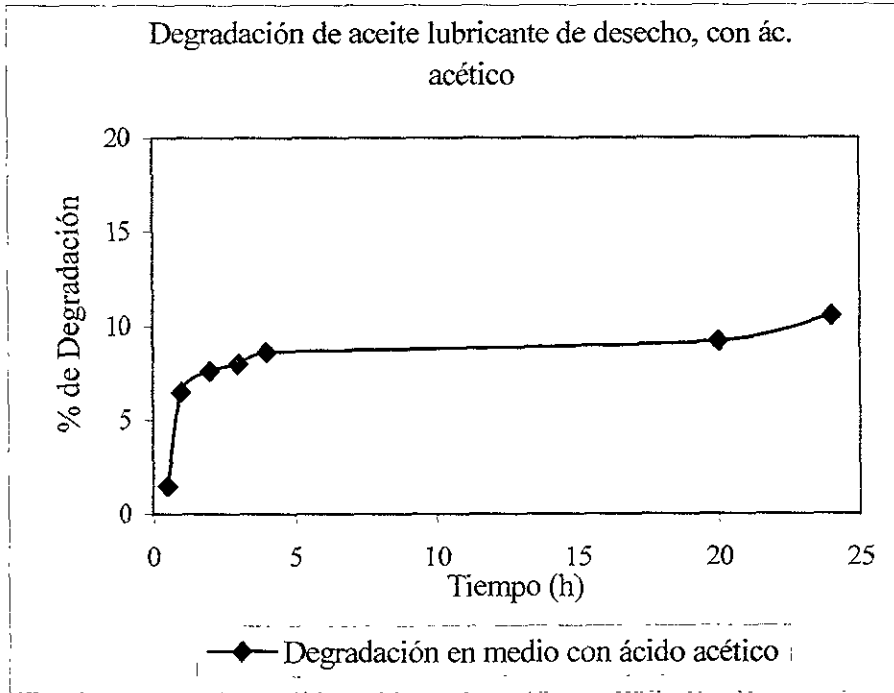


Figura 13. Gráfica de los resultados de la degradación con el sistema H_2O_2 al 10% / Fe^{2+} / ácido acético (pH=3).

Como puede observarse después de 4 horas de degradación, ésta no parece aumentar considerablemente, aún después de 24 horas, posiblemente se debió a que el pH no fue correctamente controlado.

Las fracciones obtenidas con hexano y acetato de etilo después de la degradación se analizaron por CLAE para verificar la composición de cada fracción, la fracción de hexano muestra por índice de refracción señales de saturados y aromáticos (Figura 14).

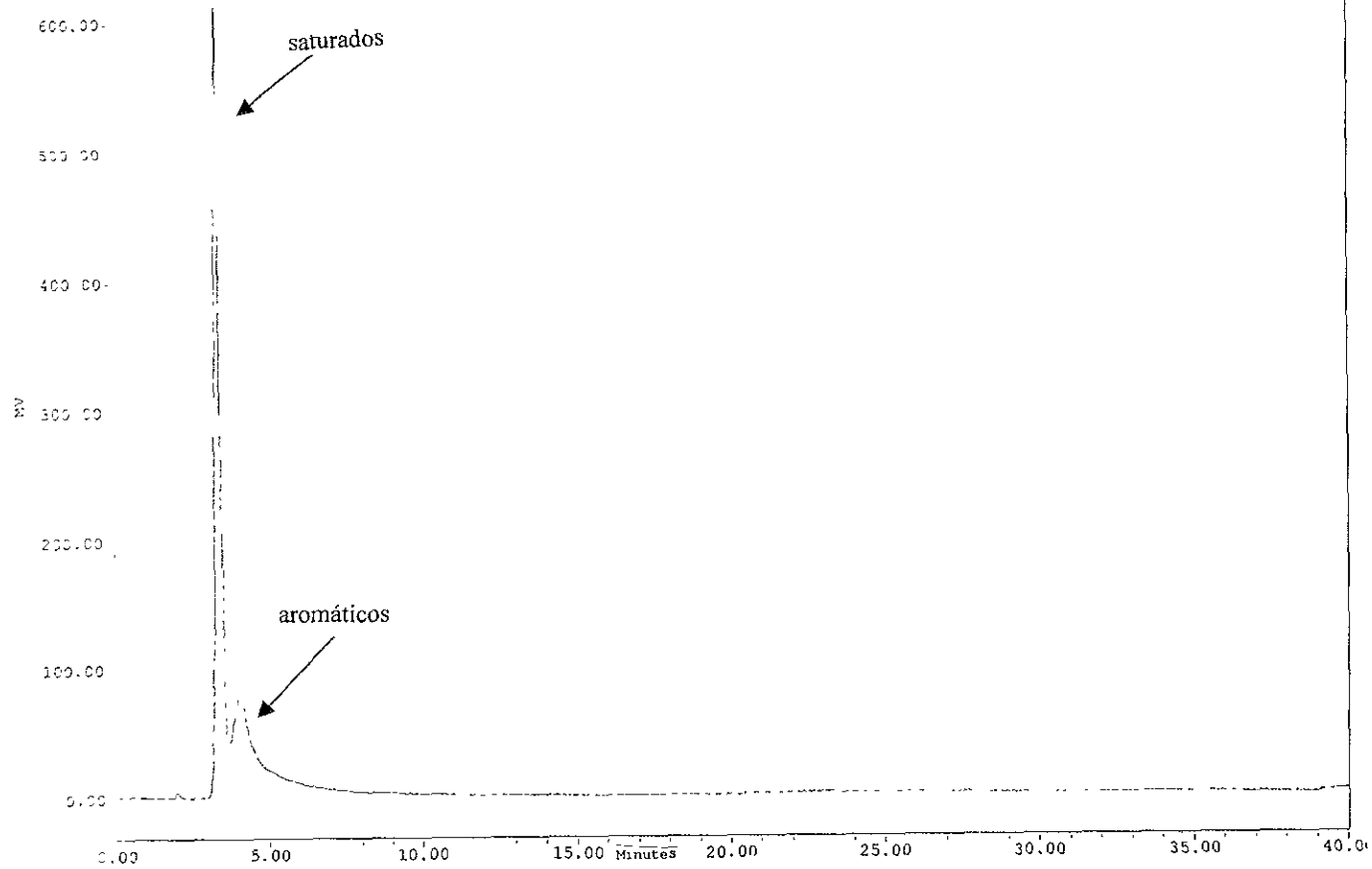


Figura 14. Cromatograma de CLAE con índice de refracción de la fracción de hexano después de dos horas de degradación del aceite lubricante de desecho.

El cobre se encuentra presente en los suelos y aguas al igual que el hierro, aunque en proporciones menores y no presenta los problemas de toxicidad y costo de otros oxidantes de efectividad comparable como la plata. Existe el antecedente de que el cobre (II) puede oxidar radicales libres y la especie reducida de Cu^+ puede reducir al Fe^{3+} que se forma como producto de la oxidación de Fe^{2+} en el reactivo de Fenton:

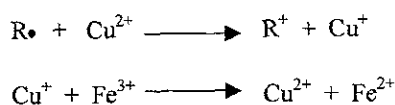


Figura 16. Mecanismo de reacciones con cobre.

II.3. Degradación del aceite lubricante de desecho con el sistema H_2O_2 al 10% / Fe^{2+} / Cu^{2+} .

Por todo lo expuesto se pensó en utilizar cobre (II) como co-catalizador del proceso, y de esta manera incrementar la eficiencia de la degradación del aceite en las condiciones de Fenton.

Otro cambio realizado fue el del ácido, pues debido a que con el ácido acético no se obtuvieron los resultados deseados, se utilizó entonces HCl como acidificante, el cual se perdía en el transcurso de la reacción, por ello periódicamente se debió adicionar más ácido para mantener el pH entre 3 y 1.

Con este nuevo sistema (H_2O_2 / Fe^{2+} / Cu^{2+}), la degradación se incrementó considerablemente, llegándose a alcanzar una degradación cercana al 50% en 24 horas con H_2O_2 (10%). Los resultados para este sistema se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX. Resultados de la degradación con el sistema $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$ (pH=1).

Tiempo (h)	% degradación	C.V.
1	11.8	4.2
5	20	3.6
15	28.3	7.2
24	48	6.3

Gráficamente se tienen los resultados comparativos de la degradación de aceite en ambos sistemas ya mencionados, donde se utilizaron las mismas condiciones, excepto que en una serie de experimentos se utilizó cobre. Como podemos ver la presencia de cobre incrementa considerablemente la degradación (Figura 17).

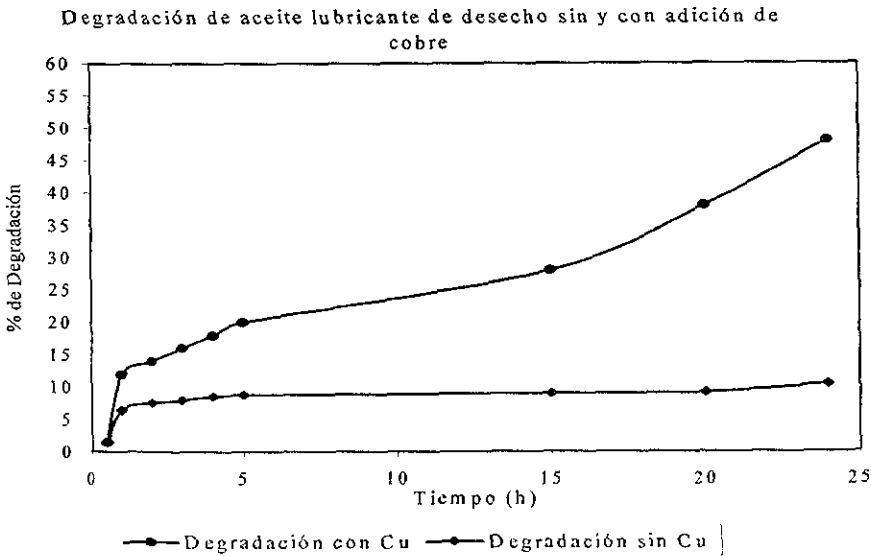


Figura 17. Degradación con H_2O_2 (10%) / $\text{Fe}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$. Comparación con la degradación sin cobre.

Al observar el mejoramiento de los resultados, se continuó midiendo la eficiencia de las degradaciones variando el tiempo de las mismas, con el uso de cobre como co-catalizador, lográndose alcanzar una degradación de casi el 50% (ver Figura 18) del aceite en fase acuosa, iniciando con una concentración de 25,000 ppm.

Para hacer más claro el efecto del cobre, en la Figura 18 se muestran los resultados para un tiempo de una hora y 24 horas. Para un tiempo de 1 hora, la adición de cobre incrementa la degradación en un 62%, mientras que para un tiempo de 24 horas, es de más de 300%, por lo cual para el aceite lubricante la adición de cobre es muy importante.

Cabe señalar que en muchos de los trabajos revisados que utilizan la reacción de Fenton para la remediación de contaminantes en agua, las concentraciones iniciales de contaminantes se encuentran en el orden de las 10 a 400 ppm, por lo cual para explorar el alcance de este método, se utilizaron concentraciones mas altas, a fin de sentar las bases para el uso de esta tecnología en condiciones extremas.

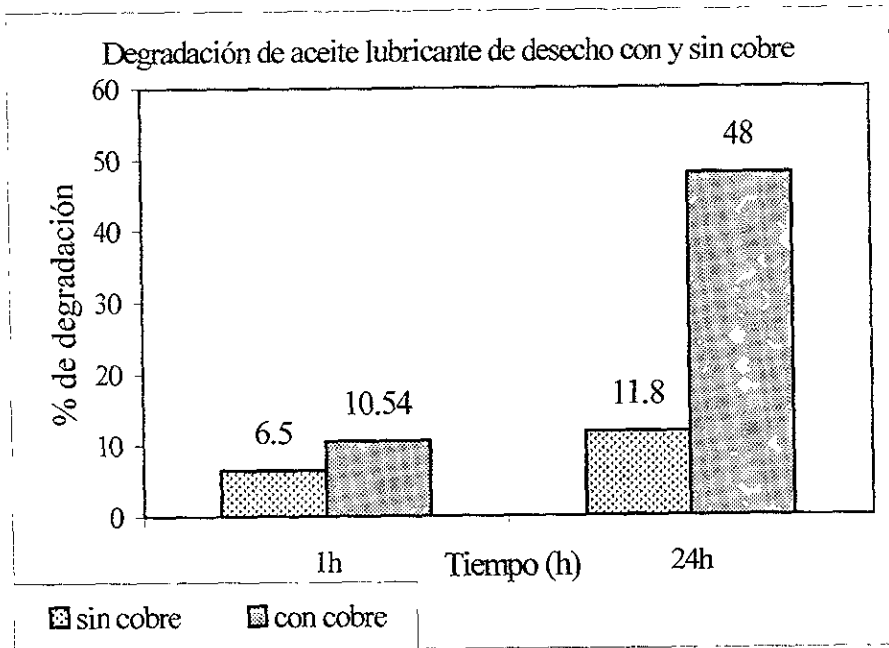
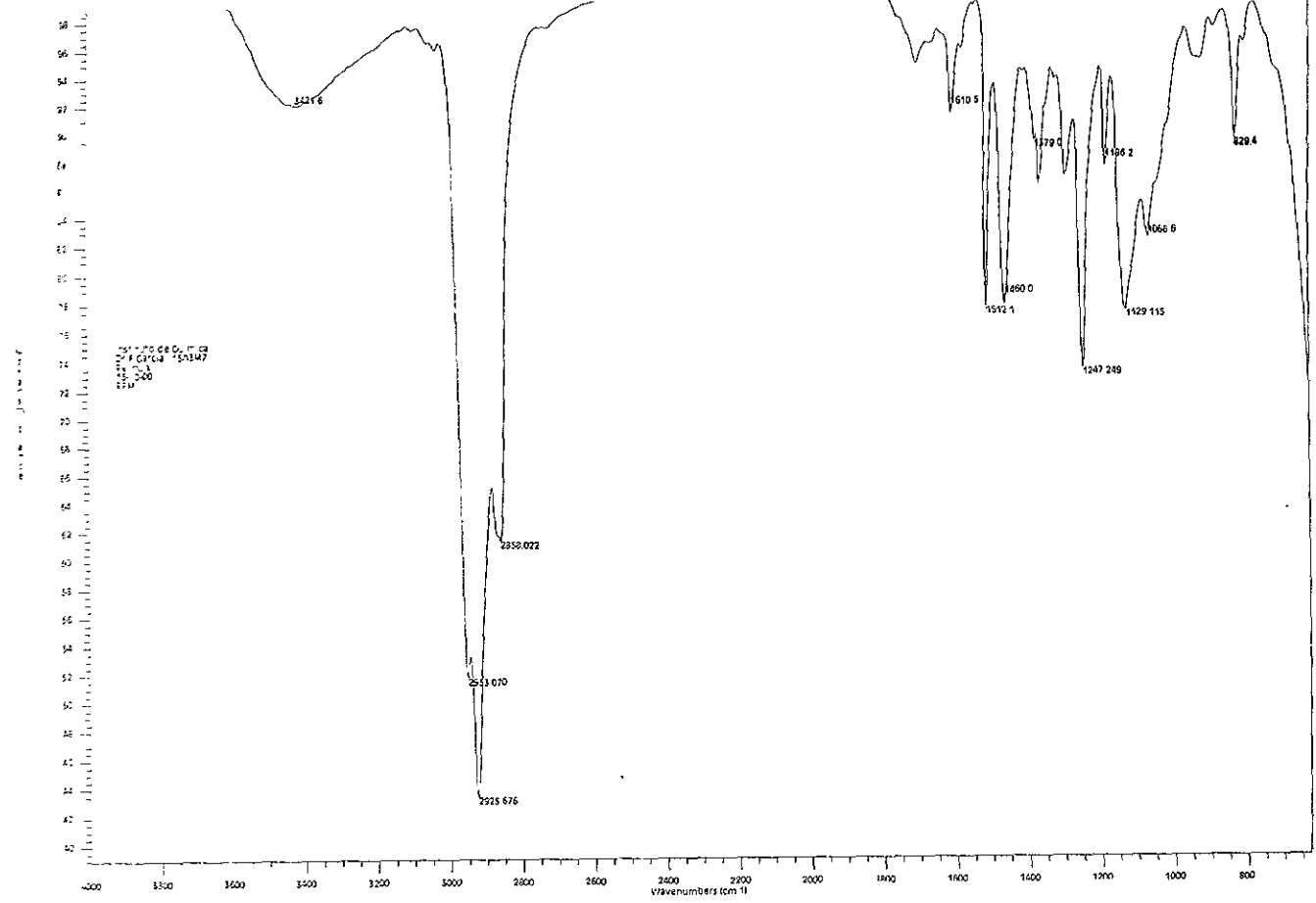


Figura 18. Comparación de métodos de degradación bajo condiciones con cobre y sin cobre

Una vez terminado el tiempo de degradación, la mezcla de reacción se extrajo con hexano con la finalidad de separar los hidrocarburos no polares o ligeramente polares; sin embargo, el extracto hexánico presentaba un color oscuro, esto posiblemente debido a la presencia de compuestos polares, que presentaban cosolvencia por su semejanza estructural con los no polares. A fin de corroborar esto, se procedió a analizar el extracto hexánico por espectroscopia infrarroja. En la Figura 19 se observa una banda alrededor de 3400 cm^{-1} , característica de grupos hidroxilo. Después de extraer con hexano la fase acuosa se trató con acetato de etilo, sin embargo la cantidad de material extraído fue menor al 3% con respecto al material inicial



54

Figura 19. Espectro de infrarrojo de una muestra de la fracción en Hexano de aceite degradado a tiempo de 15h con H₂O₂ Fe²⁺/Cu²⁺.

La fracciones orgánicas extraídas con hexano de las reacciones con el sistema $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$ a $\text{pH}=1$, se separaron con la columna cromatográfica preparativa para obtener la relación de compuestos después de la degradación con estas condiciones de reacción, a fin de verificar que familia de compuestos se degrada más rápido.

Los resultados se pueden observar en la Tabla X.

Tabla X. Porcentajes normalizados de cada fracción en que se separa el aceite de desecho sometido a una degradación oxidativa vía Fenton con Cu^{2+} como co-catalizador.

% Fracciones	5 h	15 h	24 h
Saturados	65	66.9	63.7
Aromáticos	18.7	17.2	23.4
Polares	16.3	16	12.9
% recup.	97	91.6	95.3

La composición porcentual de los hidrocarburos remanentes, extraídos con hexano es similar en todas las horas, puesto que los intervalos para cada familia no son muy grandes, como se observa en la Tabla X; sin embargo la degradación relativa al aceite de desecho es muy diferente como se muestra en la Tabla XI y gráficamente en la Figura 20. Los hidrocarburos que más fácilmente se degradan en cualquier tiempo de reacción probado son los polares, posiblemente debido a que son compuestos más funcionalizados (Tabla XI), y a mayor tiempo de reacción parecen degradarse más (Figura 20)

Tabla XI. Degradación porcentual del aceite por tipos de hidrocarburos en función del tiempo, con el sistema H_2O_2 10% / Fe^{2+} / Cu^{2+} .

% de degradación	5 h	15 h	24 h
Saturados	21.5	27.5	50.0
Aromáticos	3.5	20.4	21.5
Polares	28.7	37.3	63.3

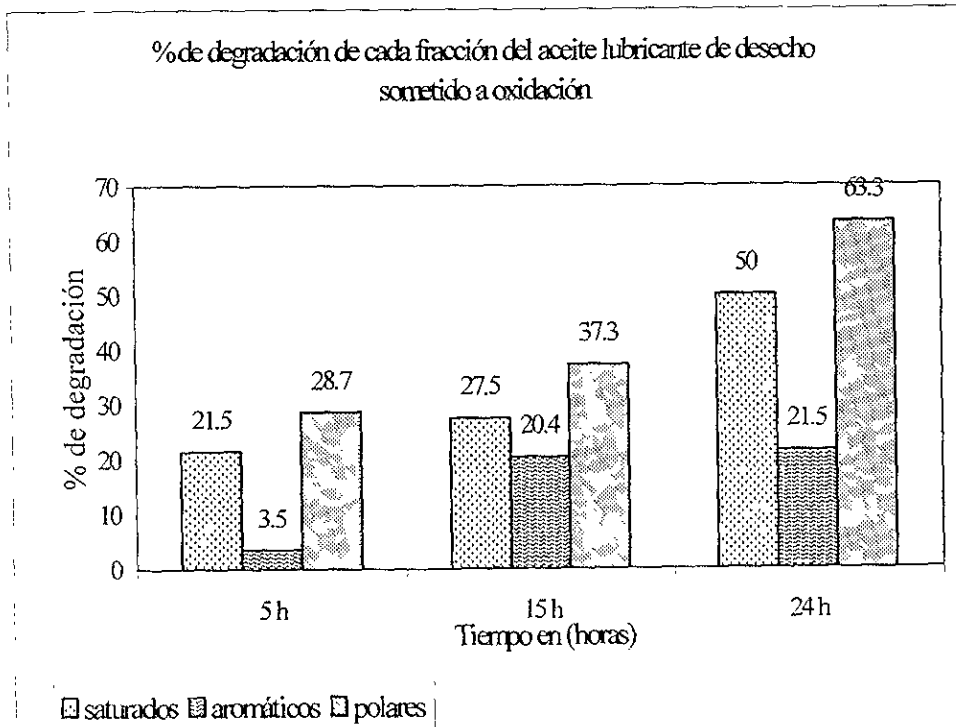


Figura 20. Gráfica de los resultados porcentuales de la degradación de las fracciones del aceite lubricante de desecho con el sistema H_2O_2 , 10% / Fe^{2+} / Cu^{2+} .

Después de éstos, los compuestos que se degradan con mayor facilidad son los hidrocarburos saturados, y finalmente los hidrocarburos más resistentes a la degradación son los hidrocarburos aromáticos. Estos dos últimos resultados pueden parecer sorprendentes, sin embargo una posible explicación a esto podría ser que los hidrocarburos saturados del aceite se encuentren altamente ramificados, en tanto que las cadenas alquílicas de los aromáticos no estarían muy ramificadas, lo cual estadísticamente favorecería la degradación de los saturados al haber más puntos de ataque por parte de los radicales $\bullet\text{OH}$; adicionalmente los anillos aromáticos de la fracción aromática son más resistentes a la oxidación.

Lo anterior se ve reforzado al comparar la relación de Hidrocarburos saturados / aromáticos, en la cual esta disminuye con respecto al aceite de desecho, debido al enriquecimiento de las fracciones en hidrocarburos aromáticos (Tabla XII), de igual manera para el caso de la relación aromáticos / polares se observa la misma tendencia.

Tabla XII. Variaciones ocurridas en las relaciones de compuestos en un aceite de desecho después de la reacción de degradación.

Relaciones	Aceite de desecho	5 h	15 h	24 h
Sat. / arom..	4.27	3.5	3.88	2.72
Arom. / pol.	0.85	1.15	1.1	1.81
Sat. / pol.	3.62	3.98	4.18	4.94

II.4. Degradación del aceite lubricante de desecho con el sistema H_2O_2 , 30% / Fe^{2+} / Cu^{2+} .

Debido al éxito inicial obtenido con las condiciones utilizadas, se optó por incrementar la concentración del peróxido de hidrógeno, con la finalidad de incrementar la eficiencia de la degradación, y efectivamente ésta incremento considerablemente, llegando hasta casi el 80% de degradación en 18 horas (Tabla XIII). Como en todos los experimentos estos porcentajes de degradación se calcularon de los promedios de los experimentos realizados.

Como se ha mencionado, este porcentaje se determinó de la siguiente manera: una vez que el tiempo propuesto para la reacción de degradación ha transcurrido, a la mezcla de reacción se le extrae con hexano y acetato de etilo, la porción de aceite no degradado en ese tiempo; a estos extractos orgánicos se les evapora el disolvente y los residuo se pesan para comparar esta cantidad con la inicial.

Tabla XIII. Porcentajes de degradación con peróxido de hidrógeno al 30%.

Tiempo	% de degradación	C.V.
1 h	72.7	5.2
4 h	74.8	4.7
18 h	79.1	3.1

Después de 4 horas la degradación aumenta poco, posiblemente porque con el ácido clorhídrico el control de pH no fue satisfactorio.

La composición de estas reacciones nuevamente se determinó por columnas cromatográficas, y las variaciones en la composición del aceite se resume en la Tabla XIV.

Las columnas cromatográficas se realizaron al igual que en todos los experimentos anteriores y los resultados se obtuvieron de la misma manera, pesando cada fracción obtenida de la columna cromatográfica.

Tabla XIV. Promedios de los Porcentajes de composición del aceite de degradado con peróxido de hidrógeno al 30% a diferentes tiempos.

Fracciones	1 h	4 h	18 h
Saturados	53.5	60.8	57.3
Aromáticos	31.5	28.7	27.2
Polares	15	10.5	15.5
% de recup.	93.71	94.84	91.4

Tabla XV. Degradación porcentual por tipos de hidrocarburos del aceite de desecho en función del tiempo, con el sistema H_2O_2 , 30% / Fe^{2+} / Cu^{2+} .

% de degradación	1h	4h	18 h
Saturados	77.9	76.8	81.9
Aromáticos	44.5	53.3	63.3
Polares	77.6	85.5	82.2

La tendencia de la degradación es similar a la obtenida con el sistema anterior (H_2O_2 al 10%), es decir, siguen degradándose con mayor facilidad los hidrocarburos polares, luego los saturados y posteriormente los aromáticos, sin embargo la eficiencia de la degradación es mucho mayor en este caso pues se logra una degradación de casi el 80% (ver Tabla XIII).

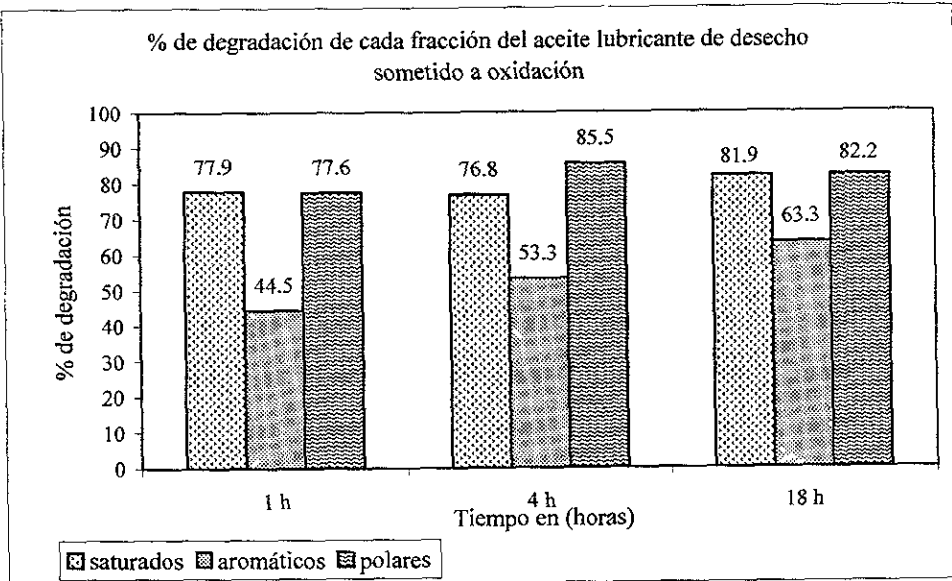


Figura 21. Gráfica de los resultados porcentuales de la degradación de las fracciones del aceite lubricante de desecho con el sistema H_2O_2 , 30% / Fe^{2+} / Cu^{2+} .

La relación de tipos de hidrocarburos se muestra en la Tabla XVI.

Tabla XVI. Variación en la composición del aceite lubricante degradado con H_2O_2 al 30%.

Relaciones	Aceite de desecho	1 h	4 h	18 h
Sat. / arom.	4.27	1.7	2.11	2.11
Arom. / pol.	0.85	2.1	2.7	1.8
Sat. / pol.	3.62	3.6	5.8	3.7

De la relación de hidrocarburos saturados / aromáticos mostrada en la Tabla XVI, se observa una tendencia hacia la disminución de los hidrocarburos saturados, (un mayor valor numérico de esta relación), al igual que cuando se utilizó el H_2O_2 al 10%.

En cuanto a la relación hidrocarburos aromáticos / polares en esta se observa un incremento con respecto al aceite de desecho y posteriormente una disminución, esto posiblemente debido a una degradación más energética al estar en contacto el aceite durante más tiempo y con una mayor cantidad de peróxido.

II.5 Reacciones con estabilizante del peróxido de hidrógeno.

Con el fin de incrementar la eficiencia de la degradación, se hicieron pruebas con estabilizantes del H_2O_2 , los cuales aumentaron el tiempo de vida media del peróxido²⁰.

A fin de lograr lo anterior, se adicionó KH_2PO_4 al 5% en peso respecto al peróxido como estabilizante, para evitar la descomposición en H_2O y O_2 y aumentar la eficiencia.

Se usaron las mismas condiciones de $pH=1$ con HCl 1M y la adición de sales de Cu y 50 mg de tritón X-100.

Las reacciones se llevaron a 24 y 40 horas y los resultados son los que se resumen en la Tabla XVII.

Tabla XVII. Resultados de la degradación de aceite lubricante con la adición de KH_2PO_4 , como estabilizante del peróxido.

Tiempo (h)	% degradación	C.V.
24	9.65	2.2
40	12.6	2.8

Para ambas degradaciones se realizaron columnas cromatográficas preparativas para determinar que familia de compuestos es la que está siendo degradada.

Desafortunadamente los rendimientos obtenidos con estas condiciones, fueron muy bajos, el control de pH en este caso fue crítico, pues el pH se incrementó, y debido a esto las sales de Fe se precipitaron, lo cual impide que continúe la reacción.

Debido a que con estas condiciones no se logró aumentar la eficiencia de la degradación, ya no se siguió probando el mismo sistema, pero con mayor concentración del peróxido de hidrógeno.

Capítulo V

Conclusiones

- Con respecto a la caracterización del aceite lubricante nuevo y de desecho de automóvil y de acuerdo a los objetivos particulares planteados al inicio, se pudo determinar que para el aceite lubricante de desecho con respecto al aceite nuevo, no tenía una variación significativa de los hidrocarburos saturados, en tanto que los aromáticos si disminuyen en un 33% y los polares se incrementan en un 200%, esto probablemente debido a las condiciones de trabajo de los motores.
- Podemos concluir que el aceite de desecho es rico en hidrocarburos polares.
- Esto concuerda con el estudio de destilación simulada donde se observa que hay fracciones más ligeras (saturados de cadenas más cortas) y más pesadas que en el aceite lubricante nuevo (hidrocarburos polares).
- Las reacciones de degradación se llevaron a cabo en medio acuoso heterogéneo, que por la presencia de una ligera capa del aceite sobre ésta, se utilizó un surfactante que permitiera el contacto entre el aceite y el medio acuoso a través de la formación de micelas.
- Los resultados de las degradaciones obtenidos con el primer sistema propuesto H_2O_2 , 10% / Fe^{2+} / ácido acético no son altos, ya que el control de pH en este sistema no fue muy eficiente, por ello se probaron condiciones con ácido clorhídrico y la adición de cobre como co-catalizador de la reacción de Fenton.

- Con el sistema H_2O_2 , 10% / Fe^{2+} / Cu^{2+} los resultados obtenidos son de una degradación de casi el 50 % del aceite en 24 horas con H_2O_2 al 10 %, es decir aumenta la degradación en un 300% respecto al primer sistema planteado.
- El uso de H_2O_2 al 30% incrementa la degradación hasta cerca del 80% en 18 horas, por lo que la perspectivas son muy alentadoras y este método podría hacerse extensivo a la degradación de otros contaminantes orgánicos.
- Respecto a la degradación de cada familia del aceite lubricante de desecho se pudo determinar que para ambos sistemas donde se obtuvieron los mejores resultados, los compuestos polares son los que más fácilmente se degradan, seguidos posteriormente por los hidrocarburos saturados, lo cual difiere del comportamiento del aceite lubricante nuevo dentro de los motores, en donde se degradan mejor los aromáticos, posiblemente debido a que los saturados después del uso del aceite estén más ramificados.
- La adición del estabilizante no fue satisfactoria, pues el control de pH no fue eficaz, y se llegaron a precipitar los óxidos de Fe.
- Con estos resultados se puede proponer que las mejores condiciones para la degradación de los hidrocarburos del aceite lubricante de desecho son con H_2O_2 al 30% / Fe^{2+} / Cu^{2+} en medio ácido menor a $\text{pH}=3$, a nivel de pruebas de laboratorio.
- Sin embargo, para la aplicación a mayor escala sería necesario hacer más estudios en cuanto al diseño del sistema de aplicación de las condiciones como método de remediación de aguas contaminadas; al control del aumento de la temperatura (pues la reacción es exotérmica) en caso de que la remediación se efectuase en un reactor por ejemplo, y en cuanto a costos y viabilidad de usar el tritón X-100 como el surfactante

REFERENCIAS

1. Brooks, B. T.; Boord, C. E., et al. *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*. U.S.A., Renhold Publishing Corporation, 1954, vol. 1, pp. 5-31
2. *Kirk-Othmer. Enciclopedia of Chemical Technology*. 3^a ed., 1981, vol. 14, pp. 484-496
3. Calabrese, E.J.; Kostecki, P.T. *Hydrocarbon contaminated soils*. U.S.A., Lewis Publishers, 1991, vol. 1, p. 184-191, 497
4. *ib.*, p. 306, 315, 329. (TD 879 P4 H828 H93)
5. Kakarla, P.K.C.; Watts, R.J. J., Environ. Engin., January 1997, 123 (1) pp. 11-17
6. McKinzi, A. M.; Dichistina, T., J. Environ. Sci. Technol., 1999, 33, 1886-1891
7. Pignatello, J. J.; Liu, D.; Huston, P. Environ. Sci. Technol., 1999, 33, 1832-1839
8. Watts, R. J.; Udell, M. D.; Monsen, R.M.; Water Environ. Res., 1993, vol 65, No. 7, Nov/Dec pp. 839-844
9. Salvato, Joseph A. *Environmental Engineering and Sanitation*. U.S.A., John Wiley and Sons, Inc., 4^a edition. 1992. p. 495
10. Walling, Cheves. "Fenton's Reagent Revisited", Acc. Chem. Res., 1975, vol. 8, pp. 125-131
11. Sawyer, D.T.; Sobkowiak, A.; Matsushita, T. Acc. Chem. Res., 1996, vol. 29, pp. 409-416
12. Walling, C. Acc. Chem. Res., 1998, vol. 31, pp. 155-157

13. McFaul, P. A.; Wayner, D. D. M.; Ingold, K.U. Acc. Chem. Res., 1998, vol. 31, pp. 159-162
14. Calabrese, E.J.; Kostecki, P.T. *Hydrocarbon contaminate soils and Groundwater*. U.S.A., Lewis Publishers, 1992, vol. 2, pp. 69-70
15. Eilbeck, W. J.; Mattok, G. *Chemical Processes in Waste Water Treatment*. U.S.A. Halbesd Press: a division of John Wiley and sons, 1^a. edition, 1987, pp. 106, 141-145
16. Le Champion, L.; Giannotti, C.; Ouazzani, J.; Chemosfere, 1999, mar, 38:7:1561-1570
17. Moreno, S. Recuperación de aguas residuales empleando sólidos microporosos del tipo zeolitas y arcilla pilarizada. Centro de catálisis. Fac. de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.
18. Pérez, J.; Doña, J M.; Valdés, C. Laboratorio de Catálisis, Dep. de Química, Universidad de las Palmas de Gran Canaria. Sitio: <http://www.cccb.ulpgc.es/quimica/usuarios/etello/detoxi.hmt>
19. Kao, C.M.; Wu, M. J.; J. Hazard Mater, 2000, 73(3), 197-211, Elsevier Science B.V. (Chemical Abstracts 60- Waste Treatment and Disposal, vol. 132. 24.2000)
20. Tesis "Una alternativa para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos utilizando la reacción de Fenton". Gina Ingrid Trimble Chavolla, 1999.
21. Tesis "Estudio de las transformaciones químicas en destilados medios de Petróleo Mexicano, por efecto del proceso de Hidrotratamiento" M.C. Héctor Palencia Ramírez.
22. ASTM D-2549-85¹. *ASTM manual on hydrocarbon analysis*, 3^a ed.; Drews, A.W. Ed Annual Book Standards. sec. 5, 1993. pp. 246-251

23. Perrin, D.D. and Amarengo, W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3th. Ed. Pergamon Press, 1988.
24. ASTM D-2887-93^{s1}, *ASTM manual on hydrocarbon analysis*, 3^a ed.; Drews, A.W., Ed: Anual Book Standards, 1994, pp. 1-10
25. Khan, N.A. *J. Chem. Phys.* (1954) 22, 2090-2091
26. March, J. *Advanced Organic Chemistry*, Wiley Interscience: New York, 1992, pp. 705-708
27. Gould, E.S. *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt Rinehart and Winston: New York, 1959, Capítulo 16.
28. Beckwith, A.L. *Tet.* (1981), 37 (18), 3073-3100
29. Bornemiza, E. *Introducción a la química de los suelos*. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C., 1982, pp. 21-36
30. Adhuaryu, A.; Pérez, J.M.; Sing, I.D. *Energy & Fuels*, 1998, 12, pp. 1369-1374
31. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. B8, pp. 106-108
32. Alloway, B.J.; Ayres, D. C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. 1^a ed., Blackie Academic and Professional. 1993, pp. 3-19, 16-19, 35-42, 47, 52-53, 59-104, 278
33. Kirkwood, R.C.; Longley, A.J. *Clean Technology and The Environment*. Blackie Academic and Professional. 1995, cap. 1 a 6
34. Nerin, C ; Domeño, L. *Analyst*. 1999, 124, 67-70
35. Larson, R. A.; Weber, E.J. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. pp 239-246

36. Bermejo. *Química Analítica Cuantitativa e Instrumental*, vol 1, Paraninfo, 7ª ed., pp. 874-881, 887-888, 943-944
37. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 1989, 5ª ed., pp. 370-373, 394-395.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**