

Planteamiento de modelo cinético para remediación de suelos con presencia de desechos derivados del petróleo mediante el uso de nanomateriales autóctonos del Ecuador tipo andosol.


Kinetic model approach for remediation of soils with the presence of petroleum wastes through the use of native Ecuadorian andosol nanomaterials.

Edward Jiménez y Bryan Taco

Recepción: 15/09/2021 **Aceptación:** 19/07/2022 **Publicación:** 31/07/2022


Abstract Ecuador being an oil producing country, maintains a close relationship with processes that involve extraction, refining and commercialization of oil; however, due to the great demand, different contamination events have been generated towards the soils that are used for the entire logistic supply chain, that is why this research proposes the potential and effect of the nanomaterial called allophane (andosol) used as a catalyst for remediation in areas of storage and supply of petroleum derivatives. The allophane used was previously analyzed in different geographical areas of the country for its extraction and subsequent activation, to then be subjected to different concentrations of diesel, mainly assessing the adsorption capacity and the physical change produced, these samples were exposed to thermogravimetry tests at different heating ramps and thus establish the optimum temperature of thermal desorption and through the values of mass loss obtained by the thermograms, propose a mathematical physical model (kinetic) that verifies the parameters of the desorption rate. This publication is derived from the thesis work entitled: "Optimization of the use of allophanes for remediation of soils with the presence of petroleum-derived wastes" by authors Bryan Taco and Edward Jiménez. Finally, from the studies carried out on the thermal treatments, a range of temperatures between 170 and 195 °C was established, considering the composition level of 30 %

Edward Henry Jiménez Calderón, PhD.

Director de Posgrado, Universidad Central del Ecuador, UCE, Ingeniería Química, Quito, Ecuador
e-mail: ehjimenez@uce.edu.ec,  <https://orcid.org/0000-0001-5793-7441>

Bryan David Taco Changa, Ing.

Investigador asociado externo, Posgrado de Ingeniería Química, Universidad Central del Ecuador, UCE, Quito, Ecuador, e-mail: bdtaco@uce.edu.ec,

 <https://orcid.org/0000-0001-5145-8247>

with a heating ramp of 10 °C/min as the most adequate in terms of desorption, since it eliminates the greatest amount of diesel in the process and the allophane does not present changes inside or outside its structure, concluding that the temperature of greatest mass loss occurs at 185 °C and also the maximum level of saturation corresponds to 33 % of diesel/allophane by mass.

Keywords allophane, diesel, kinetic modelling, remediation technique, thermogravimetry.

Resumen Ecuador es un estado petrolero que mantiene una estrecha relación con procesos que implican operaciones de extracción, refinación y comercialización, sin embargo, debido a la alta demanda, se han generado diferentes eventos de contaminación hacia los suelos que se ocupan para toda la cadena logística de suministro. La presente investigación plantea la factibilidad y efecto del nanomaterial denominado *alófano* (andosol) empleado como material catalizador en la remediación en zonas de almacenamiento y abastecimiento de derivados del petróleo. Esta investigación se deriva de la tesis titulada “Optimización del uso de alófanos para remediación de suelos con presencia de desechos derivados del petróleo” de los autores Bryan Taco y Edward Jiménez. El objetivo de los estudios realizados fue plantear un modelo físico matemático (cinético) con los valores de pérdida de masa obtenidos por los termogramas a través de la temperatura óptima para la desorción térmica. El alófano empleado fue previamente analizado en diferentes zonas geográficas del país para su extracción, activación y posteriores pruebas; en las que se analizó el cambio físico y la capacidad de adsorción. Los resultados arrojaron que la temperatura más adecuada para la pérdida de masa se da en los 185° C, debido a que elimina la mayor cantidad de diésel y el alófano no presenta cambios en su estructura.

Palabras Claves alófano, diésel, modelo cinético, técnica de remediación, termogravimetría.

1 Introducción

El auge petrolero a fines del siglo pasado generó una completa industrialización en nuestro territorio en diversos ámbitos, particularmente en el tema ambiental debido a las técnicas de extracción empleadas y las eventualidades que se presentan durante el proceso de extracción del crudo.

Considerando la importancia del suelo como recurso natural (Martínez Sepúlveda y Casallas, 2018) y el Ecuador destacando por contar con grandes yacimientos de alta calidad de petróleo (INIGEMM, 2017), se presenta una técnica de remediación y una optimización del método matemático del cálculo acompañado de alófano. El alófano es el medio ideal para reestablecer las condiciones primarias del suelo (Jiménez, 2018), por motivo que su composición química tiene la capacidad de absorber diferentes materiales de desecho y contaminantes altamente nocivos, debido a que posee una alta superficie específica de aproximadamente 500 m^2/g .

Este material ha sido utilizado en la refinación de crudo, complementando y reemplazando el uso de zeolitas que son los catalizadores más empleados en el proceso de craqueo catalítico fluidizado, como demuestran los análisis de la obra de Jiménez et al. (2020). En el área civil también ha sido utilizado como agregado mineral para hormigón armado, añadiendo a este elemento mayor resistencia mecánica. En el ámbito ambiental, como adsorbente de contaminantes debido a su alta porosidad capaz de atraer cargas en sus sitios internos (Reinert et al., 2011), empleándose en tratamientos de aguas residuales, atrapando principalmente: fosfatos, molibdatos, arsenatos, ácido bórico, cromato (Opiso, Sato, y Yoneda, 2009). De esta manera, las estaciones de servicio de expendio de hidrocarburos serán el foco de atención de esta investigación; puesto que las instalaciones destinadas a la comercialización del mineral implican el riesgo de contaminación de suelos y aguas subterráneas aledañas (Molina y Sánchez, 2016).

Para abordar esta problemática, el principal objetivo de esta investigación es determinar el límite máximo de hidrocarburo que se puede retener en la superficie de alófono, primariamente de compuestos aromáticos, nitrados y halógenos sin generar algún residuo superficial. Se considera también la desorción de los mismos empleando métodos térmicos con la finalidad de encontrar la temperatura adecuada para este procedimiento.

2 Termogravimetría

Se presentan los análisis termogravimétricos más destacados según Sierra (2010):

- Análisis termogravimétrico isotérmico: en donde se mantiene la temperatura constante y se registran la variación en la masa.
- Análisis termogravimétrico dinámico: la muestra es analizada en una atmósfera controlada mediante una rampa de calentamiento establecida.

Los análisis térmicos en la actualidad son una técnica con mayor estudio para determinar parámetros cinéticos de reacciones de descomposición en estado sólido. Souza et al. (2007) ha planteado un enfoque no solo en combustibles líquidos sino en combustibles de origen vegetal, tal como: aceites de girasol, palma, algodón y maíz.

3 Modelo Cinético

La cinética química estudia el análisis de la velocidad, así como los parámetros que rigen este fenómeno, siendo los procesos heterogéneos los más difíciles en reproducir a nivel experimental y verificar sus resultados.

Frecuentemente se representan a los sistemas reactivos homogéneos con variables como: presión, temperatura y concentración. Por ello Mur Sanz de Galdeano

(2015) establece a la concentración molar de los reactivos como el grado de conversión (α) en el proceso, tomando a la presión como un término despreciable cuando se experimenta con sólidos.

Estimando al grado de avance o grado de conversión como:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

Donde; m_t es la masa de la muestra en un tiempo t , m_0 es la masa inicial y m_f es la masa final de la muestra en las condiciones de operación.

Los axiomas de la cinética química se sostienen en el supuesto que la velocidad de reacción de un sistema a una presión determinada es una función de estado, por tanto, se puede representar a partir de su ecuación básica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2)$$

relacionando $d\alpha/dt$ como la velocidad de reacción a una temperatura y presión constante. Sestak (1984) ha descrito diferentes funciones que expresan la concentración de los reactivos $f(\alpha)$ en fórmulas que pueden simplificarse en modelos cinéticos clásicos, mismos que dependen del mecanismo por el cual rige la reacción, a través de la constante de velocidad k .

Galwey y Brown (1999) en su obra del estudio de cinética del estado sólido, al igual que Vyazovkin y Wight (1997), sostienen que estos sistemas superan el grado de complejidad de las reacciones convencionales para describirlas en términos de los parámetros de la ecuación de Arrhenius. Por otro lado, investigaciones recientes han justificado que, para casi todos los sistemas de reacción homogéneos y muchos heterogéneos, la dependencia de la constante de reacción y la temperatura se ajusta estadísticamente a la ecuación general de Arrhenius:

$$k = Ae^{\left[-\frac{E_a}{RT}\right]} \quad (3)$$

Donde E_a es la energía de activación, A el factor preexponencial o factor de frecuencia, R la constante universal de los gases y T la temperatura del sistema en unidades absolutas.

Los valores alcanzados por la vía termogravimétrica se ajustaron a los modelos más empleados en el estado del arte aplicados a sistemas heterogéneos, mismos que son: el método de Friedman o método diferencial de orden de reacción y el modelo desarrollado por Ozawa (1995) o de isoconversión.

3.1 Modelo siguiendo un orden de reacción

Considerado como el mecanismo más general y cuya característica radica en la comparación de las velocidades de pérdida de masa $d\alpha/dt$ para una pérdida de

masa fraccional, empleando diferentes velocidades de calentamiento (Mur Sanz de Galdeano, 2015).

Junto al proceso dinámico de pérdida de masa se puede considerar la derivada del grado de avance con respecto al tiempo como la tasa de desorción (Changa y Jiménez, 2021).

$$r_{des} = \frac{d\alpha}{dt} \quad (4)$$

Tomando a la misma como la velocidad de reacción:

$$r_{des} = k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Con la función de conversión (α) que depende del mecanismo y rige la reacción para la expresión se tiene:

$$f(a) = \alpha^n \quad (5)$$

Ahora, incorporando al término inicial la función del grado de avance del proceso a la ecuación (3), tenemos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (6)$$

Suponiendo la velocidad de calentamiento y el término de presión como constantes e integrando la función de conversión a la ecuación.

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} P_{O_2}(\alpha)^n \quad (7)$$

Aplicando logaritmos naturales en la ecuación (7) y reagrupando los términos β y P_{O_2} por ser constantes en el proceso:

$$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \text{Ln}\left(\frac{A}{\beta} P_{O_2}\right) - \frac{E}{RT} + \text{Ln}(\alpha)^n \quad (8)$$

Desarrollando la ecuación (8) y combinando en A' el término $\frac{A}{\beta} P_{O_2}$.

$$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \text{Ln}(A') - \frac{E}{RT} + n\text{Ln}(\alpha) \quad (9)$$

Mediante una regresión lineal múltiple se plantea un modelo general:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 z \quad (10)$$

Donde los coeficientes se representan con la siguiente magnitud:

$$\begin{aligned} y &= \frac{d\alpha}{dt} \\ x &= \frac{1}{RT} \\ z &= \ln \alpha \end{aligned}$$

Son los valores que se ingresan como datos obtenidos en los ensayos de termogravimetría, resultando en:

$$\begin{aligned} A' &= e^{a_0} \\ E &= a_1 \\ n &= a_2 \end{aligned}$$

Obteniéndose como producto del modelo de regresión, siendo de nuestro interés principal el orden de reacción (n), es decir, el coeficiente a_2 .

3.2 Modelos de Isoconversión

Ortega (2008) valoró el error arrojado por la suposición de la energía de activación constante aplicado en los diferentes métodos integrales, ya que su principal ventaja era tolerar de mayor forma el ruido de valores experimentales desarrollados en laboratorio.

Es por ello que los modelos de isoconversión aprueban la aproximación de la energía de activación (E_a) como función del grado de avance en la reacción (α) sin asumir un modelo. De esta manera, su principio se caracteriza en asumir que dicha velocidad de reacción (desorción) en un valor constante de conversión es solo función de la temperatura (Rodríguez, Sierens, y Verhelst, 2009).

Retomando la ecuación con la tasa de desorción (6) (Changa y Jiménez, 2021).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha)$$

Considerando la función de conversión (α) de la ecuación (5) como:

$$f(\alpha) = (\alpha)^n$$

Tomando a la temperatura y su variación según la tasa de calentamiento, se puede referir por el término:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (11)$$

Con la ecuación (7) e incorporando el término β como parte de la nueva ecuación:

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} P_{O_2} (\alpha)^n$$

Si la variación de temperatura es lineal con el tiempo, entonces la ecuación (7) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} (\alpha)^n P_{O_2} \quad (12)$$

Integrando en ambos lados de la ecuación y con un orden de reacción n igual a 1, se tiene:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(\alpha)} = \frac{A}{\beta} P_{O_2} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (13)$$

Debido a que la ecuación (13) no tiene una solución analítica y tomando en cuenta que $\frac{E_a}{2RT} \gg 1$, la integral de la temperatura se puede expresar de la siguiente manera:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (14)$$

Para ello, se toma la derivada del siguiente término $\frac{d}{dT} T^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$\frac{d}{dt} T^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{1}{R} e^{-\frac{E_a}{RT}} (E + 2RT) = \frac{E_a}{R} e^{-\frac{E_a}{RT}} + 2T e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (15)$$

Integrando y reagrupando constantes

$$\frac{E}{E} T^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} = \int e^{-\frac{E_a}{RT}} dT + \int \frac{2RT}{E} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (16)$$

Usando la condición experimental $\frac{E_a}{2RT} \gg 1$, para eliminar el término de la derecha en la integral $\int \frac{2RT}{E} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT$, obteniendo:

$$\int e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \approx \frac{R}{E_a} T^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

demostrando así la validez de la suposición.

Sustituyendo la expresión (14) en (13) y aplicando logaritmos se obtiene una función del grado de conversión y de la temperatura

$$\ln(a) = \frac{ART^2}{\beta E_a} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

Utilizando un cambio de signo por conveniencia y empleando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación (15):

$$\ln[-\ln(\alpha)] = \ln\left(\frac{ART^2}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

Simplificando el modelo para la regresión:

$$y = a_0 + a_1 z \quad (19)$$

Donde:

$$y = \ln[-\ln(\alpha)]$$

$$z = \frac{1}{RT}$$

Son valores que se ingresan al modelo a partir de los datos de termogravimetría, alcanzando así los coeficientes del modelo de regresión.

$$A = \frac{e^{a_0} \beta E_a}{RT^2}$$

$$a_1 = E_a$$

3.3 *Discusión matemática del método de Ozawa o Integral*

Partiendo de la conocida ecuación de Friedman en el dominio del tiempo t , descrita por la ecuación (7), podemos pasarla al dominio de las temperaturas, si sabemos que de manera tradicional en experimentación físico química utilizaremos una rampa de temperatura conocida

$$t = T + T_0 \quad (20)$$

de la cual obteniendo sus diferenciales respectivos $dt = dT$, nos permite reescribir la ecuación (7) de la siguiente manera:

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} P_{O_2} \alpha^n \quad (21)$$

Si integramos la ecuación (19), en función de la temperatura T :

$$\int \frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{AP_{O_2}}{\beta} \int e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (22)$$

Para simplificar constantes realizamos el reemplazo de $A' = \frac{AP_{O_2}}{\beta}$:

$$\int_0^{\alpha_T} \frac{d\alpha}{\alpha^n} = A' \int_{-273}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (23)$$

Integrando la expresión de la izquierda:

$$-\frac{\alpha_T^{1-n}}{n-1} = A' \int_{-273}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (24)$$

Para datos experimentales de remediación ambiental y cinética química tenemos valores característicos:

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} = e^{-\frac{2.4504[K]}{RT}}$$

donde la temperatura T está en unidades absolutas.

Se podría utilizar la función exponencial $E_i(T)$, pero presentan mayores complicaciones en la integración, como se observa:

$$\int e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \int \left(-\frac{1}{y^2} e^{-\frac{1}{R} y^E} \right) dy = \frac{1}{R_y} \left(R e^{\frac{1}{R} y^E} - y E E_i \left(\frac{1}{R} y^E \right) \right) \quad (25)$$

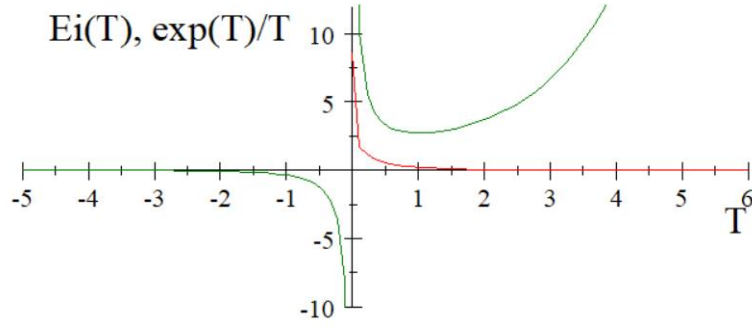


Figura 1: Representación gráfica del problema.
Fuente: Elaboración propia

$$E_i = \int_{-\infty}^x \frac{e^T}{T} dT, \frac{e^T}{T} \quad (26)$$

3.4 Algoritmo de Resolución

Partiendo de la ecuación (23), podemos encontrar el valor de la energía de activación para $\in T[T_1, \dots T_n]$.

Desarrollaremos la integral de Riemann. Por ejemplo, a nivel experimental los límites de integración están en $\alpha = -270$, $n = 200$ y definimos esta función $f(T) = e^{-\frac{E_a}{RT}}$, entonces tenemos el valor aproximado.

$$\int_{-273}^{T_i} e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{T_i - (-273)}{i} \sum_{j=1}^1 f(T_j) \quad (27)$$

Unificando las ecuaciones (25) y (27):

$$-\frac{\alpha_{T_i}^{1-n}}{n-1} = A' \frac{T_i + 273}{i} \sum_{j=1}^1 e^{-\frac{E_a}{RT_j}} \quad (28)$$

Desarrollando el algoritmo de manera explícita para $T \in [T_1, \dots T_{200}]$, minimizamos el error ε entre el modelo teórico y el experimental de la siguiente manera:

$$\min_{E_a, A', n} \varepsilon = \sqrt{\sum_{i=1}^{200} \left(-\frac{\alpha^{1-n}}{n-1} - A' \left(\frac{T_i + 273}{i} \sum_{j=1}^1 e^{-\frac{E_a}{RT_j}} \right) \right)^2} \quad (29)$$

3.5 Deconvolución

Proceso conocido como identificación de sistemas, es aplicado cuando se requiere determinar la respuesta de un canal de comunicación. Se define como el proceso para encontrar la respuesta al impulso a partir de la entrada $x[t]$ y la salida $y[t]$ de un sistema linealmente invariante en el tiempo en tiempo discreto.

Partiendo de la definición de deconvolución:

$$h(t) = \{x * y\}(t) \quad (30)$$

Siendo τ el dominio a través del tiempo dentro de todo el proceso dinámico y t la función específica de ruido generado.

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau)y(-\tau + t)d\tau \quad (31)$$

4 Diseño experimental

4.1 Metodología experimental

Siguiendo en el esquema experimental representado en la figura 2, el proceso arranca con la extracción del alófono, cuyos yacimientos se encuentran ubicados en el depósito San Tadeo en la provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas. Se logra además su activación mediante el método de fusión alcalina, empleando Hidróxido de Sodio ($NaOH_{(ac)}$) como agente de activación (Raura y Jiménez, 2019). Se inició por secar la muestra por 24 horas a 60 °C, dicho material se recolecta y muele para mezclar con 120 g. de NaOH comercial, manteniendo una relación de álcali/alófono de 1.2, esta mezcla se calcinó en una mufla a 600 °C durante una hora.

Consecutivamente se disolvió el producto alcalino en agua destilada manteniendo una relación de 5 mL/g, se agitó dicha mezcla durante una hora con una velocidad de 800 rpm, seguido de una velocidad de 1100 rpm por 30 minutos hasta conseguir un hidrogel homogéneo, colocando este último en un reactor de PTFE (teflón) de 1000 mL, paso seguido se envejeció por 72 horas y se sometió a 80 °C por 18 horas para un tratamiento hidrotérmico. La mezcla se procedió a lavar y filtrar con agua destilada hasta obtener un pH, con el fin de remover el exceso de hidróxido. El proceso de activación se culminó secando las muestras en la estufa durante 1 hora.

En la siguiente etapa se realizó la caracterización de la muestra de diésel, para obtener su densidad con un hidrómetro de vidrio de 10 mL. El volumen necesario de muestra para establecer la relación de masa con el alófono, a diferentes niveles de concentración cuyos valores fueron: 10, 15, 20, 25, 30 y 33 % en masa.

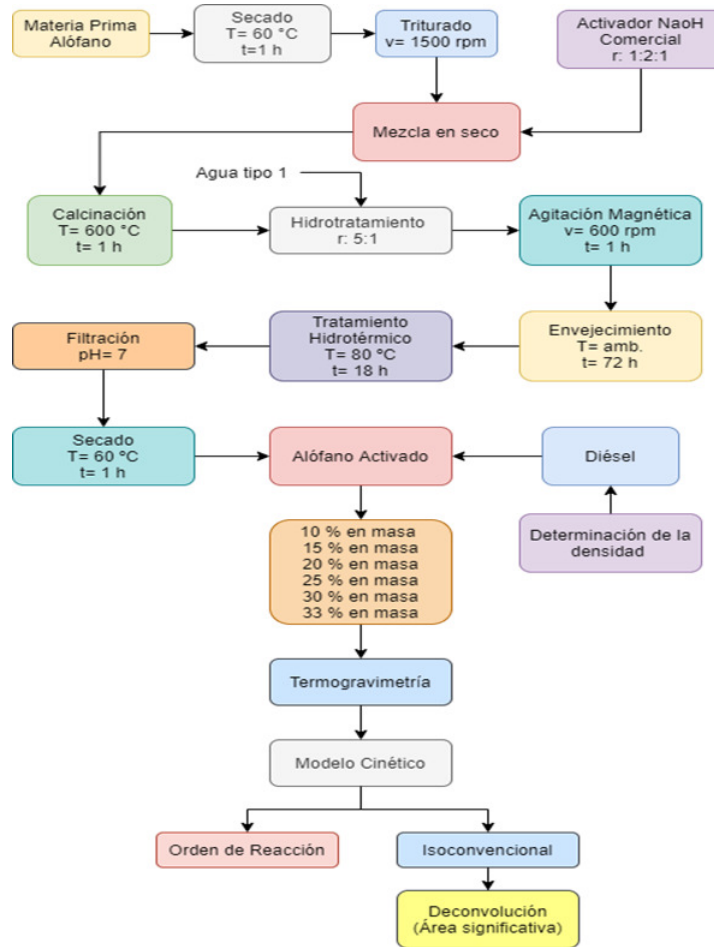


Figura 2: Esquema metodológico.

Fuente: Elaboración propia

A continuación, se da paso al estudio de los parámetros cinéticos en la termobalanza mediante un análisis dinámico desde los 25 hasta los 900 °C empleando diferentes rampas de calentamiento: 10, 20 y 30 °C/min, con un flujo de 20 mL/min de gas inerte N_2 , tomando una muestra y depositándola en el crisol para su estudio.

Por último, los datos obtenidos por el equipo TGA 1 STAR System METTLER TOLEDO fueron utilizados para plantear los diferentes modelos cinéticos, a través

del software estadístico R® y Rstudio, iniciando con un modelo que supone un orden de reacción. Contrario a este método y de acuerdo a la bibliografía, se utilizó un modelo de isoconversión añadiendo el término de la rampa de calentamiento para el cálculo de energía de activación y factor preexponencial. Mediante dichos factores se halló la temperatura óptima donde ocurre el mayor efecto de desorción sobre la superficie del alófono y el porcentaje de diésel perdido en cada termograma.

5 Resultados

Los análisis de los diferentes ensayos a distintas rampas de calentamiento se encuentran en el Apéndice “Resultados de Análisis de Termogravimetría” de este documento con su respectivo termograma. La figura A1. a) (Apéndice 1) corresponde a 10 °C/min, la figura A1.b) (Apéndice 1) corresponde a la rampa de calentamiento de 20 °C/min. La última imagen establece el comportamiento de la rampa de 30 °C/min, cada una detallada en su inicio y pérdida final de masa.

5.1 Curva TGA y dTGA de Alófono puro activado y Diésel comercial

El estudio de termogravimetría para el diésel contó con una masa inicial de 45.7546 mg (0.059 mL) y recayó a 0 mg a una temperatura de 263.5 °C, debido a sus características fisicoquímicas intrínsecas, como se observa en la figura 3a.

El análisis Termogravimétrico del alófono puro y activado, inició con una muestra de 55.5924 mg, hasta una masa final de 36.5231 mg., expresado en la figura 3b.

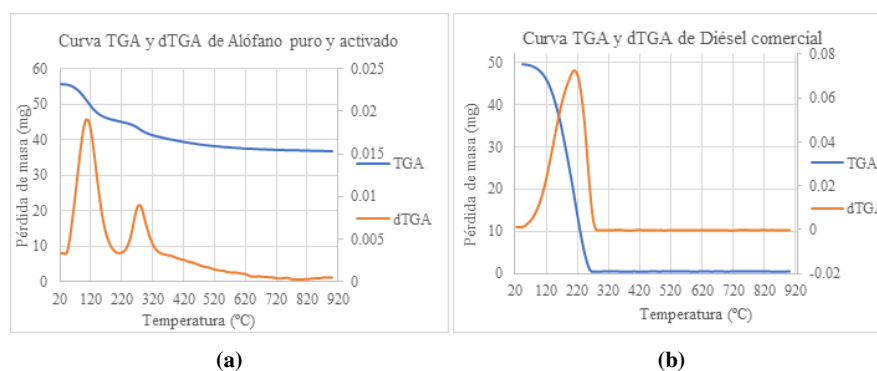


Figura 3: Resultado del análisis TGA y DTGA de alófono puro activado y diésel comercial.

Fuente: Elaboración propia

5.2 *Parámetros cinéticos siguiendo un orden de reacción*

Se plantearon diferentes regresiones lineales múltiples.

Por medio de la tabla 1, se puede apreciar los diferentes modelos de regresión múltiple planteados en cada nivel de concentración a distintas rampas de calentamiento, con un coeficiente de determinación (R^2) de correlación moderada y estableciendo un orden de reacción igual a la unidad en el proceso.

Tabla 1: Resultados de los parámetros cinéticos siguiendo un orden de reacción.

Rampa de Calentamiento	Concentración Alófano-Diésel	Ecuación	Orden de reacción	R^2
10 °C/min	25 %	$y = -10.3238 + 19438.886x + 0.8477z$	0.8477	0.8638
	30 %	$y = -11.853 + 26094.573x + 1.085z$	1.085	0.9385
	33 %	$y = -12.085 + 27397.079x + 1.125z$	1.125	0.9559
20 °C/min	25 %	$y = -11.620 + 25569.050x + 1.074z$	1.074	0.8638
	30 %	$y = -12.565 + 29651.534x + 1.177z$	1.177	0.8583
	33 %	$y = -12.054 + 29971.085x + 1.541z$	1.541	0.8852
30 °C/min	25 %	$y = -11.339 + 24736.279x + 1.039z$	1.039	0.895
	30 %	$y = -13.215 + 33859.457x + 1.327z$	1.327	0.9035
	33 %	$y = -12.849 + 32902.561x + 1.255z$	1.255	0.9396

Fuente: Elaboración propia

5.3 *Parámetros cinéticos modelo de isoconversión*

Determinado el orden de reacción por los diferentes resultados en las regresiones múltiples planteadas en el método diferencial, se establece dicho valor para la función del grado de avance.

Estos cálculos se reflejan a través de la tabla 2, denotando una mejora en el coeficiente de determinación (R^2) con una correlación muy alta entre todos los modelos planteados.

Por tanto, se puede considerar como un método más robusto de cálculo para la energía de activación, cuyo significado se traduce a la energía necesaria para llevar a cabo la reacción. Estos valores reflejan de acuerdo al estudio planteado el Factor preexponencial, que representa la interacción de las moléculas, en este caso experimental supone el grado de desorción de los contaminantes en la superficie específica (fisisorción).

Tabla 2: Resultados de los parámetros cinéticos siguiendo el modelo de Isoconversión.

Rampa de Calentamiento [C°/min]	Concentración Alófono-Diésel [%]	Ecuación	Energía de Activación [J/mol]	Factor Preexponencial [min^{-1}]	R ²
10	25	$y=-5.2603+18339.1239x$	18339.1239	0.01585	0.9734
	30	$y=-5.2107+18162.5593x$	18162.5593	0.01640	0.9990
	33	$y=-5.2936+18589.4957x$	18589.4957	0.01549	0.9991
20	25	$y=-5.1056+18229.5044x$	18229.5044	0.01890	0.9949
	30	$y=-5.9578+20918.9690x$	20918.9690	0.00928	0.9933
	33	$y=-5.3910+19728.4874x$	19728.4874	0.01544	0.9925
30	25	$y=-5.8147+21045.9021x$	21045.9021	0.01115	0.9857
	30	$y=-6.3137+22737.6215x$	22737.6215	0.00731	0.9874
	33	$y=-6.1943+22458.0144x$	22458.0144	0.00814	0.9865

Fuente: Elaboración propia

5.4 Energía de activación y factor preexponencial del modelo de isoconversión

La variación de energía de activación, como se observa en la figura B 1) del Apéndice B, es un parámetro muy importante para procesos complejos (heterogéneos) donde dicha propiedad puede variar significativamente debido al aumento de la temperatura a través del experimento.

Con la finalidad de exceptuar la necesidad de suponer un modelo cinético del proceso, se ejecutan los métodos de isoconversión sin modelo para calcular la energía de activación en procesos térmicos no isotermos, sobretodo en procesos que abarcan grandes temperaturas, ver figura B 2).

5.5 Deconvolución de áreas bajo la curva dTGA

Por medio de la operación de deconvolución de áreas, siguiendo una distribución normal (Ver figura 4).

Por lo tanto, mediante el análisis de datos se tiene que las curvas de la figura 4 de color verde corresponden a alófono y la de color naranja el diésel, teniendo:

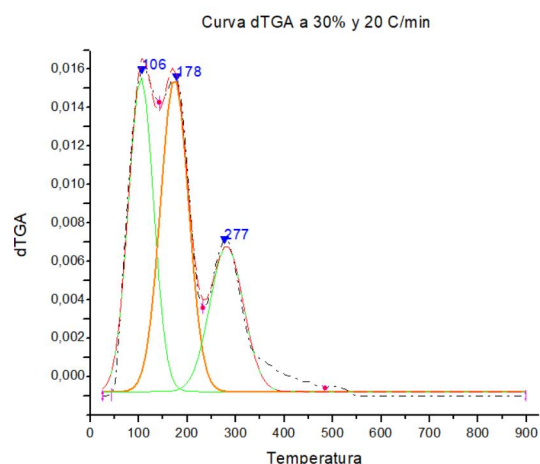


Figura 4: Deconvolución muestra al 30 % de concentración con una rampa de 20 °C/min

Fuente: Elaboración propia

- Verde: con un valor de 0.5225, correspondiente al 19.40 % del área.
- Naranja: establece un valor de 1.1779 y el 43.73 % de la región total.
- Verde: representa el 0.9929, siendo el 36.86 % de la curva.

6 Conclusiones

- Por medio de la experimentación se concluye el valor de 33 % como límite máximo de saturación de diésel como soluto en el alófono, ya que a concentraciones por encima de esta las muestras presentaron líquido sobrenadante y residuos aceitosos sobre la superficie de este, como se aprecia en la figura b) del Apéndice C.
- El incremento de la temperatura determina la cantidad de material que se desorbe, por tanto, la resistencia al transporte de masa está controlada por la capa del sorbente (alófono) y la velocidad de desorción ligada al equilibrio que forma entre el contaminante y su superficie.
- Por las características intrínsecas del diésel, este modifica el alófono, su forma y sus propiedades iniciales, es por ello que se considera una posible distribución a través de las partículas en los macro y microporos. El aumento de la rampa de temperatura puede ocasionar re-adsorciones evidenciándose una carbonización como se muestra en las figuras e,d y f del Apéndice C, especialmente en concentraciones de 30 y 33 % debido a la alta saturación.
- A través del modelo de isoconversión, y con la cuantificación del área bajo la curva dTGA, se toma como condiciones óptimas de desorción de diésel al nivel de experimentación de 30 % de concentración en alófono/diésel y una rampa

de calentamiento de 20 °C/min; debido a que se separó el 43.86 % del material oleoso y no presentaron rastros de carbonización o coloraciones que muestren señales de procesos de combustión y coquificación.

- Por los datos analizados en los termogramas, modelos de regresión lineal y análisis de deconvoluciones, se delimita al rango de temperatura óptimo para el proceso de desorción térmica desde los 170 a 195 °C, tomando el valor de 178 °C como el valor más alto registrado en pérdida de masa como función de la temperatura.

7 Agradecimientos

A la Dirección General de Investigación de la Universidad Central del Ecuador. Al grupo de Investigación en procesos industriales GIIP.

8 Bibliografía

Referencias

- Changa, B., y Jiménez, E. (2021). *Optimización del uso de alófanos para remediación de suelos con presencia de desechos derivados del petróleo* (B.S. thesis). Quito: UCE.
- Galwey, A. K., y Brown, M. E. (1999). *Thermal decomposition of ionic solids*. Elsevier.
- INIGEMM. (2017). *Characterization and Activation of Allophane (Al₂SiO₅.nH₂O) as Adsorbent of Heavy Metals and Metaloids present in Ore Acid Effluents*. INIGEMM, Quito.
- Jiménez, E. (2018). *Fisicoquímica de los Alófanos y sus aplicaciones en Refinación de Crudo*. Universitaria, Quito.
- Jiménez, E., A., P., Herrera, P., Hidalgo, D., Ruiz, W., y Stahl, U. (2020). *Natural and Activated Allophane Catalytic Activity Based on the Microactivity Test in Astm norm 3907/d3907m-2019*. Quito.
- Martínez Sepúlveda, J. A., y Casallas, M. R. (2018). *Contaminación y remediación de suelos en Colombia: aplicación a la minería de oro*. Universidad EAN.
- Molina, M. V. V., y Sánchez, E. A. (2016). Diagnóstico de la gestión de derrames de hidrocarburos en gasolineras. *INVESTIGACION*(7), 63–78.

- Mur Sanz de Galdeano, R. (2015). Cálculo de parámetros cinéticos con técnicas termogravimétricas usando métodos no isotermos de ajuste a modelos y libres de modelos.
- Opiso, E., Sato, T., y Yoneda, T. (2009). Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophane-like materials. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 79–86.
- Ortega, A. (2008). A simple and precise linear integral method for isoconversional data. *Thermochimica Acta*, 474(1-2), 81–86.
- Ozawa, P. (1995). Pyrolysis, kinetic study: Arrhenius constants. *Bull chemistry society. Japan*, 38–85.
- Raura, R., y Jiménez, E. (2019). *Evaluación Marshall y SUPERPAVE de asfalto modificado con alófono* (B.S. thesis). Quito: UCE.
- Reinert, L., Ohashi, F., Kehal, M., Bantignies, J.-L., Goze-Bac, C., y Duclaux, L. (2011). Characterization and boron adsorption of hydrothermally synthesised allophanes. *Applied clay science*, 54(3-4), 274–280.
- Rodríguez, R. P., Sierens, R., y Verhelst, S. (2009). Evaluación cinética de la descomposición térmica de diferentes tipos de biodiesel mediante termogravimetría. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 40(3), 139–142.
- Sestak, J. (1984). *Themophysical Properties of Solids*. Elsevier, Amsterdam.
- Sierra, P. (2010). *Análisis instrumental*. La Coruña: Lorena Bello.
- Souza, A., Danta, H., Silva, M., Santos, I., Fernandes, V., Sinfrônio, F., ... Novák, C. (2007). Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 90(3), 945–949.
- Vyazovkin, S., y Wight, C. (1997). Kinetics in solids. *Annual review of physical chemistry*, 48(1), 125–149.

Apéndice A. Resultados de termogravimetría

Curvas TGA y dTGA de las diferentes rampas de calentamiento

Rampa de calentamiento 10 °C/min.

El resultado para rampa de 10 °C/min, se comprueba en la figura A1 (a):

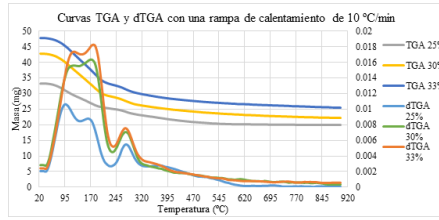
- El ensayo a 25 % en masa empezó con una masa inicial de 30.01 mg finalizando con 19.89 mg.
- El ensayo a 30 % en masa contó con una masa inicial de 42.71 mg finalizando con 22.27 mg.
- El ensayo a 33 % en masa inició con una masa de 47.84 mg finalizando con 25.56 mg.

Las muestras con una rampa de 20 °C/min, se reflejan en la figura A1 (b):

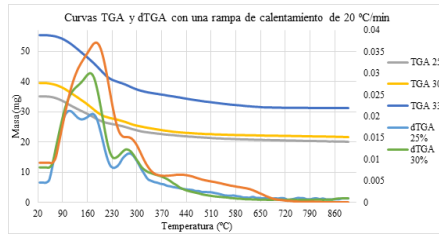
- El ensayo a 25 % en masa empezó con una masa inicial de 35.01 mg finalizando con 20.06 mg.
- El ensayo a 30 % en masa contó con una masa inicial de 39.58 mg finalizando con 21.54 mg.
- El ensayo a 33 % en masa inició con una masa de 55.35 mg finalizando con 31.32 mg.

Una rampa de 30 °C/min, los diferentes ensayos se reflejan en la figura A1 (c):

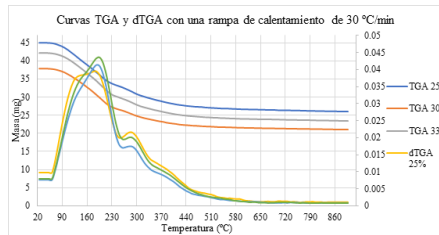
- El ensayo a 25 % en masa empezó con una masa inicial de 45.06 mg finalizando con 25.99 mg.
- El ensayo a 30 % en masa contó con una masa inicial de 37.77 mg finalizando con 20.94 mg.
- El ensayo a 33 % en masa inició con una masa de 42.11 mg finalizando con 23.46 mg.



(a)



(b)



(c)

Figura A 1: Curvas TGA y DTGA Alófono-Diésel a diferentes rampas de calentamiento.

Fuente: Creación propia

Apéndice B. Energía de Activación y Factor Preexponencial

Energía de activación y factor preexponencial del modelo de isoconversión

Los diferentes resultados para energía de activación y factor preexponencial a distintos niveles de composición 25, 30 y 33 % se reflejan en la siguiente figura, llevados a cabo en diferentes rampas de calentamiento.

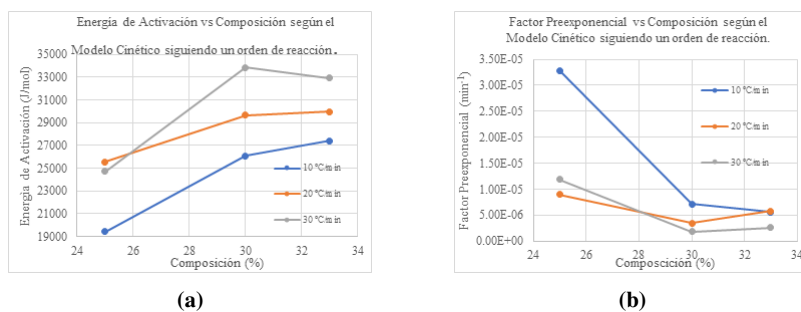


Figura B 1: Energía de Activación vs. Composición según el Modelo Cinético siguiendo un orden de reacción.

Fuente: Elaboración propia

Apéndice C. Fotografías

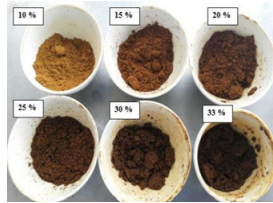


Figura a): Muestras de alófono/diésel a diferentes niveles de concentración



Figura b): Muestra de diésel/alófono al 34 % de concentración en porcentaje masa/masa

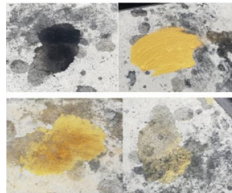


Figura c): Aplicación in situ de alófono en tanque de almacenamiento de una estación de servicio.

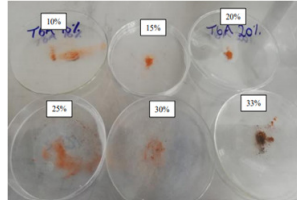


Figura d): Muestras de diésel/alfano aplicado el análisis termogravimétrico a una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

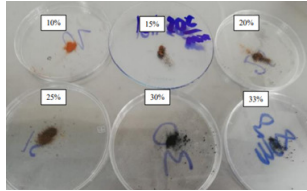


Figura e): Muestras de diésel/alfano aplicado el análisis termogravimétrico a una rampa de calentamiento de 20 °C/min.

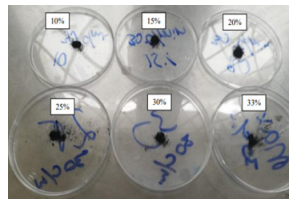


Figura f): Muestras de diésel/alfano aplicado el análisis termogravimétrico a una rampa de calentamiento de 30 °C/min.

Fuente: Creación propia