

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR) DE ACEITES RECUPERADOS DE MOTOR

Rubén del Toro Déniz^{1*}, Cesar Alonso Zuleta¹, Cristhian Anrango¹, Bernardo Blanco Zamora¹

¹ Pontificia Universidad Católica del Ecuador Sede Ibarra, Escuela de Ciencias Agrícolas y Ambientales, Ibarra, Ecuador

*Autor para correspondencia: e-mail: rudeltoro@pucesi.edu.ec

Recibido: 2018/03/26

Aprobado: 2018/10/11

DOI: <https://doi.org/10.26621/XV19.2018.12.A04.PUCESI.2550.6684>

RESUMEN

En el trabajo se realiza un estudio comparativo de los espectros infrarrojos de las muestras de recobrados de aceites quemados de motor con los patrones de comparación seleccionados: n-hexano, diésel, aceite lubricante comercial, demostrándose entre ellos la similitud de los espectros obtenidos por FT-IR. Ello demuestra que los aceites quemados de motor recuperados pueden ser empleados como combustibles o en la preparación de nuevos aceites lubricantes.

Palabras clave: Aceites quemados de motor, FT-IR, metales pesados, aceites recuperados

ABSTRACT

This paper shows a comparative study of infrared spectra of the recovered samples of engines' burnt oils with the selected comparison patterns: n -Hexane, diesel, commercial lubricating oil, were it is demonstrated the similarity of the spectra obtained by FT-IR among themselves. This shows that the recovered burnt motor oils can be used as fuels or in the preparation of new lubricating oils

Keywords: Motor burnt oils, FT-IR, heavy metals, recovered oils.

INTRODUCCIÓN

Los aceites quemados de motor, constituyen una significativa amenaza para la salud del ser humano y los recursos naturales, debido a la gran variedad de contaminantes que portan, propios del aceite de cualquier origen (Franco y Ramírez,2013), además de los tóxicos formados en su uso, productos adicionados para mejorar la calidad y acción del lubricante. Entre ellos: hidrocarburos de distinta naturaleza, policíclicos aromáticos, detergentes, compuestos organoclorados, metales pesados, todos de una alta carga contaminante. La Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (United States Environmental Protection Agency) (USEPA) declara estos residuos como "residuos peligrosos" (Zimmermanns y Jepsen 2018). Es por ello que su confinamiento y usos son de estricto control en la mayoría de los países.

Sin embargo, no todos tienen resuelto el problema de su empleo ambientalmente benigno y un confinamiento adecuado.

Es España, uno de los países que posee una tecnología para la recuperación de aceites quemados de motor, amigable con el medio ambiente, liderada por el grupo SENER (Oficina Española de Patentes y Marcas. 2006,2007, Angulo 2002.)

En nuestro trabajo, se realiza un estudio por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), habitualmente empleada en estos estudios (Quintero; 2014, Rodríguez ,2013) para los recobrados de aceites quemado de motor, obtenidos por destilación fraccionada al vacío, donde se demuestra la similitud que poseen las fracciones recuperadas, al compararlas con combustibles del petróleo (n- hexano, diésel) y aceites de motor comerciales, todo lo cual abre la posibilidad de orientar el uso de estos aceites como combustibles, o mezclas de ellos y para la reelaboración de nuevos aceites lubricantes (Morales Yedra 2015). Se demuestra que los contenidos de metales pesados en los recobrados, no sobrepasan los niveles autorizados por las instancias ambientales, para su uso como combustibles.

MATERIALES Y MÉTODOS

El aceite quemado de motor, objeto de la investigación, fue obtenido de los recolectores oficiales de este producto, después de ser recogidos en camiones cisternas, en los talleres de recambio de aceites automotor, por la empresa OXIVIDA que opera en Atuntaqui, Provincia de Imbabura.

El aceite quemado de motor, convenientemente tratado (Angulo, 2002) fue sometido a un proceso de filtración al vacío, con la finalidad de reducir el contenido de partículas groseras en suspensión, eliminar objetos precipitados y disminuir el posible contenido de metales pesados en sedimentos y adheridos a partículas suspendidas. Este residuo, puede ser empleado como material para los procesos de asfaltado en carreteras.

El aceite quemado de motor previamente filtrado, fue sometido antes de la destilación fraccionada a un proceso de destilación simulada (Mora-Aties, 2010; Torres y Castro 2002) en el equipo SIMDIS HT 750, Método ASTM D7169A-7890 con detector cromatográfico (Cromatografía Gaseosa) con la finalidad de conocer las posibles fracciones del destilado y el rendimiento del proceso. La muestra de aceite quemado inyectada con este fin, fue de 0,2283g.

Posteriormente, se sometió el aceite quemado a destilación fraccionada en un equipo PILODIS PETRODIST 200, Método ASTM D-5236 Semi Automatic Operation, empleado habitualmente para la destilación fraccionada de petróleo crudo en condiciones semi-piloto y en este caso concreto, usado para la destilación del aceite quemado de motor, previamente tratado. (González, 2008).

Las fracciones obtenidas en la destilación fraccionada (PILODIST PETRODIST 200), fueron agrupadas por sus temperaturas de ebullición, igual que en los destilados de crudos, como habitualmente se hace, en 5 partes: M1, M2, M3, M4 y M5; muestras que fueron sometidas a los análisis por FT-IR y para la determinación de metales pesados (Tabla 2).

Posteriormente, las muestras obtenidas fueron sometidas al análisis por espectroscopia infrarroja (FT-IR) en un espectrómetro IR Jasco FT/IR- 6200 dotado de varios paquetes de control (Spectra Manager), calibrado con el espectro de la lámina de poliestireno del propio equipo. Los espectros obtenidos fueron comparados con los espectros de n-hexano(p/cromatografía) y diésel comercial para las propiedades como combustibles y con aceites comerciales para la comparación como lubricantes. Las determinaciones de metales pesados (Pb, Cr, Cu), se realizaron en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, SensAA GBC Scientific Equipment en las siguientes longitudes de onda: Pb (217,00 nm), Cu (324,70 nm), Cr (357,9 nm), todos a la llama (aire-acetileno).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

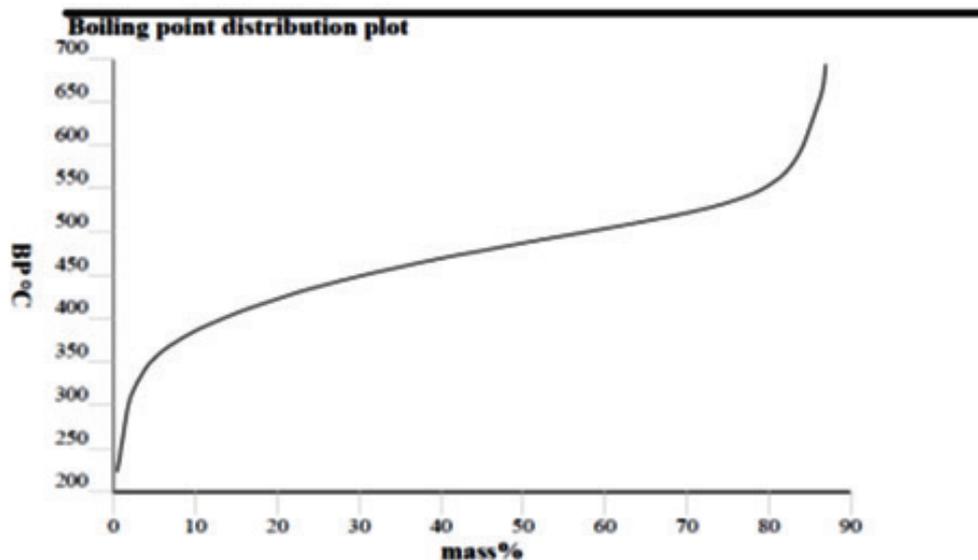
Los resultados obtenidos en la destilación simulada (con el aceite quemado de motor) fueron los siguientes:

Tabla 1. Temperaturas de ebullición y porcentaje de las fracciones posibles recobradas

SIMDIS HT750 ASTM D 7169		1	
Sample name	: ACEITE 2017-06-27	Vial	: 101
Acquired on	: 6/26/2017 3:15:41 PM	Injection	: 1
Processed on	: 6/26/2017 4:25:17 PM	Sample (g)	: 0.22830
Sample type	: Resid	Solvent (g)	: 5.04020
Method name	: ASTM D7169A-7890	ISTD (g)	: 0.00000
Operator	: FIQ		
Sequence name	: C:\Chem32\2\DATA\ACEITE 2017-06-27\ACEITE 2017-06-27 2017-06-26 15-10-2		
Data File	: ACEITE 2017-06-27\ACEITE 2017-06-27 2017-06-26 15-10-27\101F0101.D\		

BP Distribution table - Percent

Recovered mass%	BP °C						
IBP	223.32	25.0	436.78	50.0	487.18	75.0	533.74
5.0	354.09	30.0	448.82	55.0	495.53	80.0	553.48
10.0	385.51	35.0	459.53	60.0	503.88	85.0	618.76
15.0	406.29	40.0	469.42	65.0	512.43	87.0	701.38
20.0	422.75	45.0	478.41	70.0	522.02		



Calculated Flash point for ASTM D56 according to ASTM D 7215-08

Flashpoint = 189.4 °C

Figura 1. Distribución de los puntos de ebullición del aceite quemado con respecto al porcentaje en masa de la fracción inyectada en el equipo de destilación simulada

Como se ve en el gráfico, este análisis permitió tener una idea acabada de las fracciones a obtener y su rendimiento, siendo el rango de temperaturas donde se podía recobrar el aceite quemado de motor, entre 350 y 550 °C.

La curva simulada y la real obtenida, prácticamente coinciden, como se puede observar en la curva roja y negra.

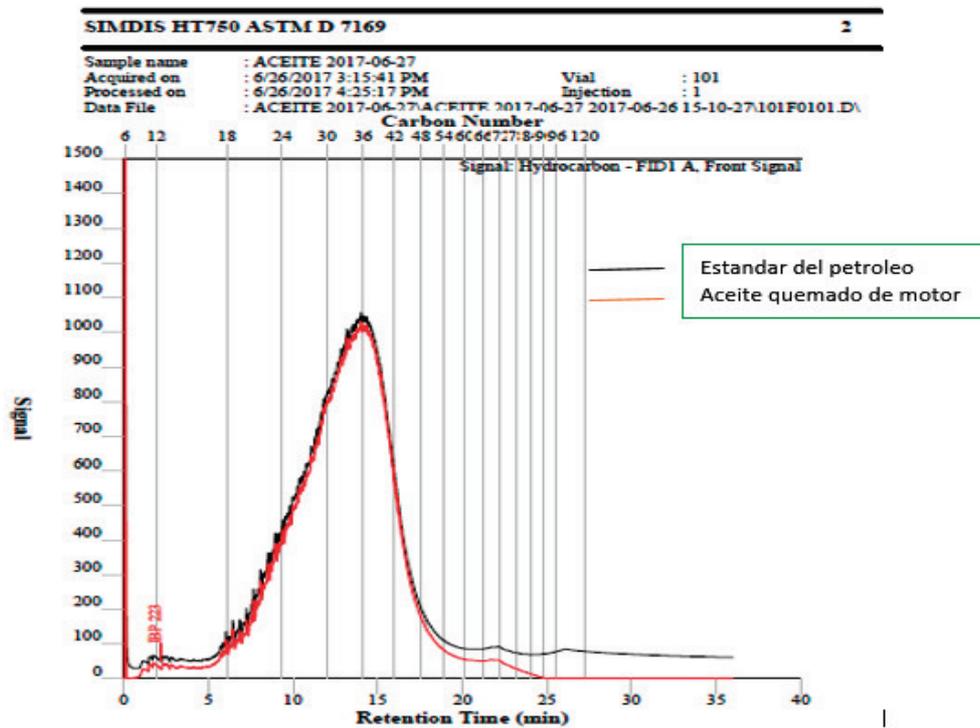


Figura 2. Tiempos de retención del aceite quemado con respecto al modelo.

Los resultados obtenidos en la destilación fraccionada, se reflejan y clasifican en la Tabla 2.

Tabla 2. Muestras de los recobrados de aceites quemados

Muestra	Temperatura de Ebullición en °C	Tipo de recobrado
M1	178,3 y 253,7	Turbo combustible
M2	329,1	Diesel
M3	384,3 ,405,8 y 422,2	Gasóleo de vacío
M4	447,1 , 471,4 y 494,3	Gasóleo pesado de vacío
M5	514,6	Asfalto

Al proceso de destilación fraccionada, fueron sometidos 8 L del aceite quemado, obteniéndose como resultado los siguientes para cada muestra considerada:

Tabla 3. Volumen del destilado por muestra en milímetros

Muestra	Volumen del destilado en mL
M1	226
M2	333
M3	2435
M4	2995
M5	500
Totales	6488

Los resultados de recuperación de aceites quemados observados en la destilación simulada fueron de 87%, mientras que la destilación fraccionada real fue de 81.1% (6,488 L recuperados del total 8 L, Tabla 3) con un error de predicción del 6,78%. Ello quiere decir que el porcentaje de residuos del proceso fue de un 18,9%. Y este residuo puede ser empleado como aditivo para el asfaltado de carreteras o con otros fines (Vásquez y Palacios 2014).

Al estudiar los componentes en los recobrados, comparados con combustibles como n-hexano y diésel comercial se observa lo siguiente:

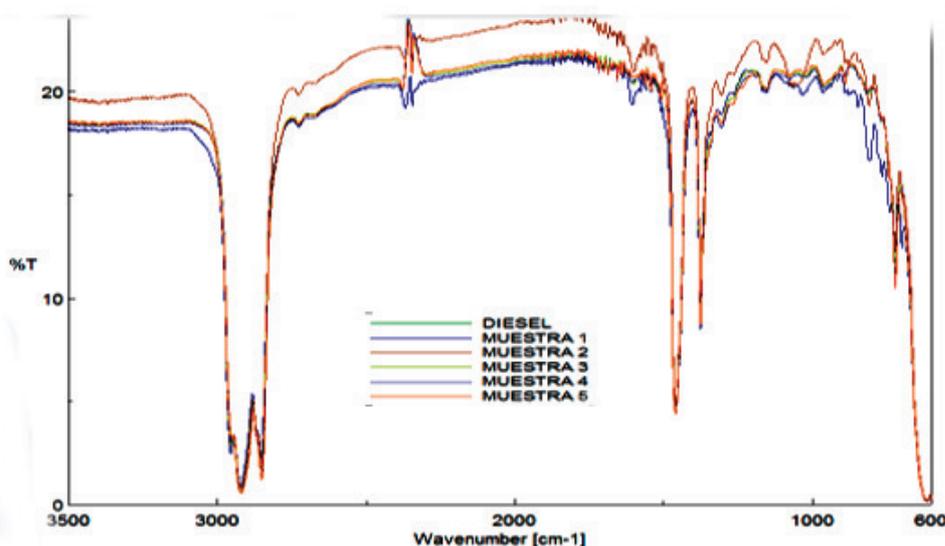


Figura 3. Comparación de los recobrados con combustible diésel.

De la Fig. 3. se observa que presenta las siguientes características de similitud con el combustible diésel: En la zona de absorción 4000- 2500 cm^{-1} presenta tres picos intensos que se corresponden con los siguientes grupos, 2953,45 pertenecen a $-\text{CH}_3$ mientras que los correspondientes a 2921,63 y 2853,17 cm^{-1} a bandas de estiramiento de $=\text{CH}_2$ de hidrocarburos saturados. En las bandas de absorción comprendidas entre 2500-2000 cm^{-1} que es la región correspondiente a los dobles y triples enlaces, se observan picos entre 2365 y 2335 cm^{-1} que pueden ser debidos a la presencia de CO_2 en el aire, pues no hay otras señales visibles en

otras regiones del espectro que se correspondan con grupos carbonilos, como se reflejan en los siguientes trabajos (Yong-Cheng, 2011; Castanedo, 2012; Stuart, 2004).

En la zona de bandas de absorción correspondientes a 2000- 1500 cm^{-1} aparece un pico de absorción en 1606,41 cm^{-1} que se confirma con un pico en 965,20 cm^{-1} correspondiente a enlaces de alquenos o de grupos fenólicos, que pueden ser debido a presencia de residuos aromáticos, que siempre están presentes en los combustibles diésel, al igual que en los recobrados de aceites de motor.

Entre 1500 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} aparecen bandas en 1457,92 cm^{-1} y 1376,9 cm^{-1} que confirman la presencia de grupos metilos sustituidos; esto es, en un mismo carbono ramificado, propias de este tipo de combustible.

Entre 1300 cm^{-1} y 910 cm^{-1} aparecen bandas en 1156,12 cm^{-1} y 1031,73 cm^{-1} que pueden deberse a impurezas de compuestos aromáticos, que pueden ser del tipo fenólicas o estructuras condensadas.

Un cuadro similar se observa al hacer la comparación de las fracciones obtenidas con n-hexano, Figura 4 y la Figura 5. correspondiente al aceite comercial de motor

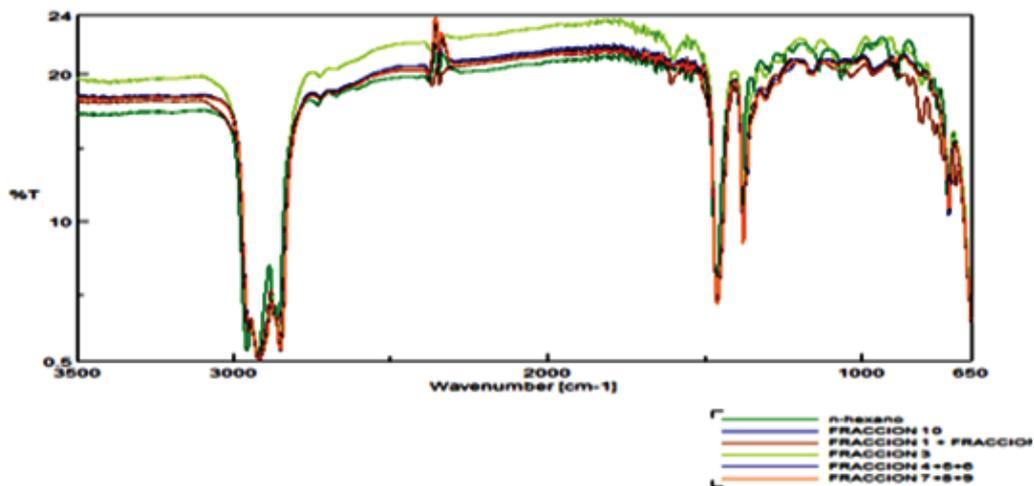


Figura 4. Comparación del n-hexano con todas las fracciones del recobrado de aceite quemado de motor.

Como se ve, existe una significativa concordancia entre los recobrados de aceite de motor y los combustibles analizados, lo cual sugiere la idea de poder emplear estos recobrados para esta función. Las diferencias observadas en la región de huella dactilar del espectro, pueden estar dadas por la presencia de algunos aditivos arrastrados en el proceso de destilación y algunos componentes aromáticos propios del combustible o formados en el uso del aceite en el motor, como pueden ser los hidrocarburos aromáticos polinucleares, los que requieren de un estudio e identificación más preciso (García 2005; Gavilanes, 2013)

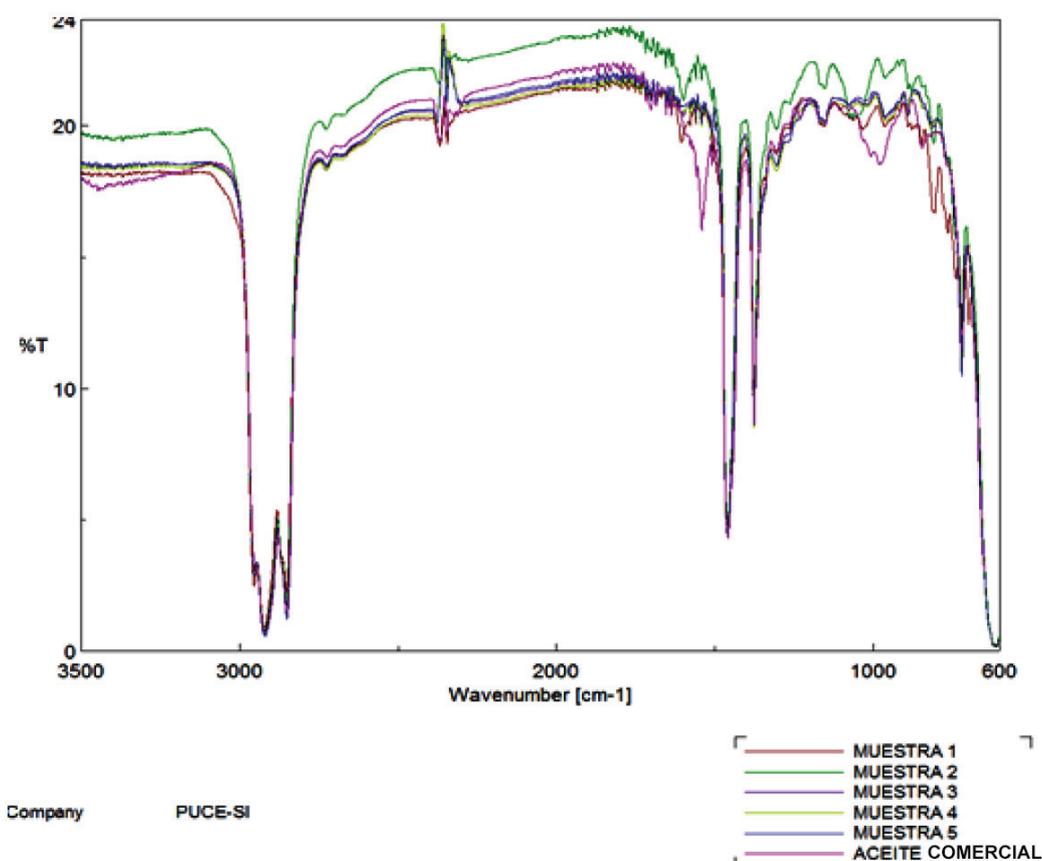


Figura 5. Comparación del espectro IR de las muestras recuperadas con el aceite de motor comercial

En la Tabla 4. se observan las similitudes y diferencias entre los recobrados del aceite quemado de motor y los combustibles (diésel y n-hexano) y el aceite lubricante comercial de motor.

Tabla 4. Zona de absorción espectro IR (en cm-1) de los recobrados de aceites quemados.

Zona IR	4000-2500	2500-2000	2000-1500	1500-1300	1300-910	< 910
n- hexano	2957,2921,2860	2345,2280	1655,1560,1542,1508	1459,1379,1341	1293,1136,1066	884,781,758,724
Diésel	2953,2921,2853	2367,2345	1606	1458,1377	1156,1031,965	806,767,722,698
Lubricante	2953,2921,2852	2373,2345	1706,1508	1459,1377	1230,1160,954	721
M1	2953,2921,2853	2369,2345	1655,1606	1458,1377	1156,1032,964	806,766,722 698
M2	2953,2920,2852	2369,2345	1655,1560	1458,1377	1154,1086	809,722
M3	2953,2920,2852	2365, 2335	1655,1560,1509	1459,1377	1155,963,722	809,722
M4	2953,2921,2852	2346,2281,	1655,1560,1543,1509	1459,1377	1155,964	721
M5	2953,2921,2852	2346,2302	1655,1560,1542,1508	1459,1377	1155,964	890,721

En la tabla 4, se muestra el resumen de los espectros IR de los recobrados de aceites recuperados (Figs. 3, 4, 5), donde se obtienen resultados espectrales prácticamente iguales para la presencia de hidrocarburos saturados: grupos $-\text{CH}_3$ y bandas de estiramiento $>\text{CH}_2$; esto es, en la región de frecuencias comprendidas entre $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ región de frecuencia de estiramiento X-H (X= C, O, N, S) según (Yong-Cheng, 2011). En la zona de absorción IR comprendida entre $2365\text{-}2335\text{ cm}^{-1}$ se presentan dos picos que puede ser debido a la presencia de CO_2 del aire y no de grupos carbonilos, pues no existen otros indicios confirmativos de la existencia de este grupo en todo el espectro IR de los aceites recuperados.

Hay indicios de grupos $-\text{C}=\text{C}-$, por la absorción repetitiva en la banda $1600\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ con media o baja intensidad. También se observan vibraciones esqueléticas del anillo bencénico en alguna de las siguientes bandas: $1450, 1500, 1580, 1600\text{ cm}^{-1}$. Se confirma la presencia de grupos $-\text{CH}_3$ y $>\text{CH}_2$ por los picos observados en la región $1380\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ que representan ramificaciones de 2-3 grupos metilos unidos al mismo carbono, hay varios $>\text{CH}_2$ conectados entre sí, como una cadena de hidrocarburos (alcanos o cicloalcanos), al observarse una banda de baja intensidad alrededor de los 720 cm^{-1} .

De manera general, se presentan en los espectros infrarrojos, zonas que pueden ser formadas debido a impurezas de los aceites y combustibles o a la presencia de aditivos que, por las características de la banda, pueden ser, bandas correspondientes a carboxilatos, anillos bencénicos sustituidos, hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH), que pueden ser eliminados en los procesos de combustión de los aceites recuperados o formar parte de los lubricantes. (Yong-Cheng, 2011)

Es de notar que el combustible diésel comercial posee grandes variedades de PAH. Las bandas de absorción de los espectros que se presentan en la Tabla 5 es una muestra de las semejanzas y diferencias entre combustibles, lubricantes y aceites recuperados, lo cual hace posible que estos recobrados sean empleados con estos fines originales.

Tabla 5. Resultados de los análisis de los tratamientos del aceite recuperado

Metal	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Concentración permisible (mg/kg-ppm). (Viteri, G. 2011)
Pb	19,729	20,063	19,889	19,777	19,981	100
Cu	0,058	0,0465	0,0339	0,0347	0,0308	15
Cr	0,825	0,7717	0,78435	0,73915	0,7385	10

La presencia de metales pesados en los recobrados (Tabla 5), su concentración, está significativamente por debajo de los parámetros establecidos para la quema de combustibles recuperados. (Universidad Politécnica de Valencia, 2002).

CONCLUSIONES

En el trabajo se observa, una estrecha similitud del espectro IR, entre los recobrados de aceites quemados de motor y los patrones de comparación empleados: n-hexano y diésel como combustibles, y aceite de motor comercial, todo lo cual hace sugerir el empleo de estos destilados con ambos propósitos combustibles y aceites lubricantes.

Las concentraciones de los metales estudiados (Cu, Cd, Cr) en los recobrados de aceites quemados de motor, son inferiores a los contenidos mínimos requeridos para la quema o combustión de los destilados a obtener.

La aplicación de la Destilación Simulada Normalizada (SIMDIS) a los aceites quemados de motor, es una técnica muy propicia y valiosa para conocer los rendimientos posibles de los destilados a obtener y el volumen de residuos a emplear como asfalto.

Se recomienda investigar con un mayor nivel de precisión (HPLC) la presencia de otros compuestos: aditivos, compuestos formados por el continuado uso del aceite lubricante y otros, para poder aclarar las diferencias entre algunas bandas del espectro IR.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aramburu. J. A. (2002). Regeneración de aceites usados por extracción con propano. Principales características de la planta de Fuenlabrada. Director del Área de Energía y Medio Ambiente SENER Grupo de Ingeniería, S.A. Revista de Ingeniería Química.
- Castañedo, N, (2012). Utilización de las Técnicas Espectroscópicas en la dilucidación de estructuras de compuestos orgánicos. Editorial Feijoo, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas, Cuba
- Franco Tobón Y N, Ramírez Botero C M.(2013) El benzo(a) pireno en los alimentos y su relación con el cáncer. Revista Perspectiva en Nutrición Humana, 15, págs. 99-112. ISSN 0124-4108, Colombia.
- García Martínez M, J (2005). Hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. Caracterización, análisis y remediación. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
- Gavilanes Vaca R.A. (2013). Determinación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en suelos contaminados por la industria petrolera. Tesis. Universidad Central de Ecuador. Quito.
- González Triana Y.K (2008). Caracterización de las corrientes del reactor del proceso de hidrotreamiento de gasóleo para su aplicación a un nuevo modelo cinético predictivo. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Venezuela
- Mora-Atiés D y Marbot-Ramada. R (2010). Determinación de las fracciones del petróleo crudo con el empleo de la destilación simulada por cromatografía gaseosa como método alternativo. Revista CENIC Ciencias Biológicas, Vol. 41, No. 2, 105-112, Cuba
- Morales Yedra F. J. (2015). Obtención de diésel a partir de aceite usado de buques. Tesis de fin de carrera. Universidad de Vigo. España.
- Oficina Española de Patentes y Marcas. C10M 175/00. (2007) Procedimiento de recuperación de aceites usados.
- Oficina Española de Patentes y Marcas (2006). Patente # 2 199 697(C10M 175/02),
- Quintero K, López, L de Lima L, (2014). Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier - Reflectancia Total Atenuada (IRTF/RTA) Aplicada a la Caracterización de Crudos y su Relación con la Gravedad API. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., Vol. 29, N° 2, pp. 93-102,
- Rodríguez Montoro, O (2013). Estudio Espectroscópico de la Formación de Análogos de Resinas Fósiles. Tesis Doctoral Universidad Complutense de Madrid.
- Stuart B. (2004) Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications John Wiley y Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB)
- Torres Robles. Castro Arellano J, (2002) Análisis y Simulación de Procesos de Refinación del Petróleo. Instituto Politécnico Nacional Dirección de Publicaciones Tresguerras 27, 06040, México, DF
- Till Zimmermann Dirk Jepsen (2018). A framework for calculating waste oil flows in the EU and beyond – the cases of Germany and Belgium Obtenido de: www.sciencedirect.com/science/journal/09213449
- Universidad Politécnica de Valencia (2002). Diagnóstico de Equipos Lubricados a Partir del Análisis del Aceite Usado. Tesis Doctoral.
- Vásquez Rodríguez, M. Palacios G. (2014). Propuesta de Biorremediación microbiológica de vertimientos peligrosos, aceites de automóviles, mediada por PTAR compacta. Lat. Am. J. Sci. Educ. 1, 22022
- Viteri, G. (2011). Análisis de la degradación de aceites lubricantes y propuesta de planes de mejora para el mantenimiento del equipo pesado del ilustre municipio del cantón Archidona. Tesis de pregrado: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba-Ecuador.
- Yong-Cheng Ning (2011). Interpretation of Organic Spectra. Edit. John Wiley and Sons(Asia)