

# ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE COMBUSTIBLES OBTENIDOS A PARTIR DE DESECHOS PLÁSTICOS

María Chantal Origel Segura (1), José Manuel Riesco Ávila (2)

1 Licenciatura en Ingeniería Mecatrónica, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: chantalorigel@hotmail.com

2 Departamento de Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías, Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: riesco@ugto.mx

## Resumen

En este trabajo se presenta el análisis cromatográfico del combustible obtenido a partir de la pirólisis de desechos plásticos. El combustible analizado se obtuvo del proceso de pirólisis de poliestireno expandido (EPS). Para el análisis se utilizó un cromatógrafo de gases Varian CG-450, equipado con una columna de 100 m de largo con un diámetro de 0.25 mm, para la correcta separación de los analitos de la muestra. Se desarrolló el método de análisis empezando con una temperatura de 60°C en el cromatógrafo, la cual se mantuvo por un minuto y posteriormente se hace una rampa de 10°C/min hasta llegar a los 270°C, que es la temperatura máxima que soporta la columna. Para generar los cromatogramas, el cromatógrafo cuenta con el software "Galaxie". Se realizaron varias pruebas usando estándares de sustancias con 99% de pureza como el benceno, tolueno, etilbenceno, naftaleno, O, M, P-xilenos, hexano, tetradecano, pentadecano y hexadecano.

## Abstract

In this work the chromatographic analysis of fuel made from plastic waste pyrolysis is presented. Fuel analyzed was obtained from pyrolysis of expanded polystyrene (EPS). For analysis a gas chromatograph Varian CG-450, equipped with a column of 100 m long with a diameter of 0.25 mm for correct separation of the analytes of the sample was used. Analysis method starting with a temperature of 60°C into the chromatograph, which was maintained for one minute and subsequently becomes a ramp 10°C/min up to 270°C, the maximum temperature is developed supporting column. To generate the chromatograms, the chromatograph uses the "Galaxie" software. Several tests using standard substances with 99% purity as benzene, toluene, ethylbenzene, naphthalene, O, M, P-xylene, hexane, tetradecane, pentadecane and hexadecane were performed.

## Palabras Clave

Cromatografía; Pirólisis; Poliestireno Expandido (EPS); Hidrocarburos.

## INTRODUCCIÓN

Según la Asociación Nacional de Industrias del Plástico, A.C. (ANIPAC), al año en México se generan aproximadamente 3 millones 800 mil toneladas de basura plástica, y tan sólo 1 millón 300 mil toneladas es rescatada para reciclamiento, exportación y otros usos. Se puede contribuir con el medio ambiente y generar combustible de desechos plásticos utilizando la pirólisis, que es un proceso de craqueo térmico en el cual una molécula se rompe por la acción del calor, en moléculas más pequeñas para producir una gran gama de hidrocarburos. Estos productos pirólíticos se pueden dividir en una fracción líquida (aceite de pirólisis) y residuos sólidos. El aceite de pirólisis consiste en parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos, oxígeno, azufre y compuestos que contienen nitrógeno en función del material utilizado [1]. En este proyecto se realiza un análisis cromatográfico del combustible obtenido a partir de la pirólisis de desechos de poliestireno expandido (EPS).

La cromatografía es un proceso físico de separación para la caracterización de sustancias complejas. Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo cuantificar y cualificar los componentes en ésta. Dentro del sistema se encuentra una columna que contiene dos fases, una fase móvil y otra fase estacionaria. La fase móvil consiste en un fluido (gas, líquido o fluido supercrítico) que arrastra la muestra a través de la fase estacionaria, que se trata de un sólido o un líquido fijado en un sólido. Los componentes de la mezcla interactúan en distinta forma con la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando. El último recorrido es por un detector de ionización de llama (FID), que incinera la muestra mientras genera una señal que puede depender de la concentración y del tipo de compuesto. Esta señal es arrojada al programa Galaxie en forma de un cromatograma, con relación en los ejes tiempo- $\mu$ volts [2].

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para este trabajo se utilizó un cromatógrafo de gases Varian CG-450, con inyector capilar 1177 y detector de ionización de llama (FID), una columna capilar CPSIL PONA CB, de material dimethyl polysiloxane no polar, de 100 metros de longitud enrollada, con un diámetro interno de 0.25mm y un diámetro externo de 0.35mm.

Para diluir las muestras se utilizó diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y aproximadamente 2 ml de cada uno de los estándares, estos fueron tolueno, etilbenceno, benceno, M-Xileno, P-Xileno, O-Xileno, una mezcla de tetradecano, pentadecano, hexadecano diluido en hexano y unos microgramos de naftaleno.

Para realizar las inyecciones se utilizaron 6 jeringas de 10  $\mu\text{l}$  de capacidad. Al momento de mezclar las sustancias se utilizó una pipeta de 1000  $\mu\text{l}$  de absorción, 4 matraces aforados de 10 ml y varios viales de 1.5 ml.

Con base en los resultados obtenidos por Onwudili, et al. [3], se desarrolló el método de análisis empezando con una temperatura de 60°C en el cromatógrafo, la cual se mantuvo por un minuto y posteriormente se hace una rampa de 10°C/min hasta llegar a los 270°C, que es la temperatura máxima que soporta la columna. En la Tabla 1 se muestran las características del método sujeto.

Tabla 1: Características del método utilizado.

Inyector Capilar	Temperatura [°C]	270
	Relación Split	20
	Presión [psi]	40
	Flujo en columna [ml/min]	1.4
Columna	60°C por 1 min y rampa de 10°C/min hasta 270°C	
Detector FID	Temperatura [°C]	280
	Rango	11
Gases de arrastre	Flujo de hidrógeno [ml/min]	30
	Flujo de aire [ml/min]	300
	Flujo de helio [ml/min]	27

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

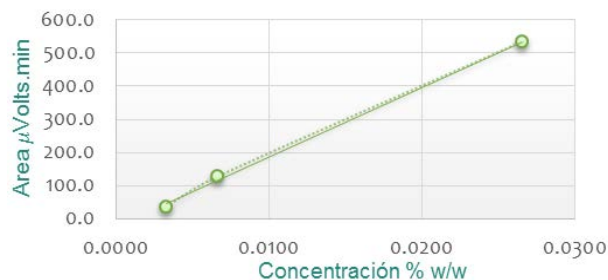
Para la determinación de los tiempos de retención de los analitos, se analizó la mezcla de cada estándar diluido con diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a diferentes concentraciones, dependiendo del ancho del pico del cromatograma. Se analizó la muestra del combustible obtenido a partir de la pirólisis de desechos de poliestireno expandido (combustible PDEPS), diluida con diclorometano (1:10) y sólo se encontró tolueno, etilbenceno y un poco de benceno de los estándares que se tenía.

Se realizaron disoluciones de los estándares en matraces aforados de 10 ml, en altas concentraciones para el tolueno y el etilbenceno, y en bajas concentraciones para el benceno con base en el porcentaje del área que tienen. La concentración con mayor exactitud es aquella donde el área de los estándares es cercana al área de la muestra. En la Tabla 2 se muestra las disoluciones madres de los estándares, resultando una concentración estándar por cada 100 g.

Tabla 2: Disolución madre de los estándares.

Densidad del $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [g/ml]	1.33		
Volumen del aforo con $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [ml]	0.97		
Masa de 0.970 ml del aforo con $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [g]	1.29		
Masa total en 1 ml [g].	1.316		
	Benceno	Tolueno	Etilbenceno
Pureza [%]	99	99	99
Densidad del analito [g/ml]	0.879	0.869	0.867
Volumen [ml]	0.01	0.01	0.01
Masa de 0.01 ml del analito [g]	0.00879	0.00869	0.00867
Masa de 0.01 ml del analito corrección por pureza [g]	0.0087	0.0086	0.0086
Disolución madre. Concentración [g analito/100 g]	0.6675	0.6536	0.6583

A partir de la disolución madre se preparó un estándar intermedio para el benceno de 0.6774%w/w diluyendo 1 ml del estándar anterior en 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , resultando ésta de 0.66285%(w/w). Con estas mezclas se obtuvieron los tiempos de retención de cada uno de los estándares y el porcentaje de área, para así obtener la curva de calibración. En las Figuras 1, 2 y 3 se muestran las curvas de calibración del benceno, tolueno y etilbenceno, respectivamente.



$$\text{Ecuación de la curva de calibración: } y = 21,030.0098x - 24.4291 \quad R^2 = 0.9983$$

Figura 1: Curva de calibración del benceno (bajas concentraciones).



$$\text{Ecuación de la curva de calibración: } y = 18,445.3669x - 778.7000 \quad R^2 = 0.9998$$

Figura 2: Curva de calibración del tolueno (altas concentraciones).

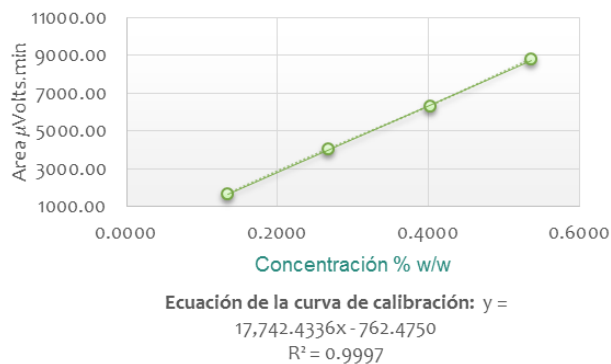


Figura 3: Curva de calibración del etilbenceno (altas concentraciones).

En las curvas de calibración mostradas en las Figuras 1, 2 y 3, "x" representa la concentración del analito en la muestra diluida. En la Tabla 3 se muestra las concentraciones de porcentaje en peso de los estándares en la muestra del combustible PDEPS analizado.

## CONCLUSIONES

Debido al análisis obtenido en este trabajo se puede comparar el porcentaje de Etilbenceno, Tolueno y Naftaleno con los porcentajes obtenidos en los experimentos de pirólisis de Jude A. Onwudili et al [2], %w/w (21.7 Tolueno, y 32.6 Etilbenceno) en un reactor discontinuo cerrado bajo atmósfera inerte de nitrógeno, los cuales fueron mayores. Esta deficiencia en la producción de aromáticos se debe a que la obtención de aceite PS04 fue mediante un sistema sellado sin oxígeno. Aunque los resultados obtenidos fueron suficientes para tener una comparativa y saber la producción de aromáticos de la muestra, se proponen más estándares para una caracterización más detallada.

Tabla 3: Resultados de las concentraciones de los analitos en la muestra del combustible analizado.

Volumen de muestra [ml]	0.1		
Densidad de la muestra [g/ml]	0.95		
Masa de la muestra [g]	0.095		
Volumen de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [ml]	0.9		
Densidad del CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [g/L]	1.33		
Masa de CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> en 0.9 ml [g]	1.197		
Masa total de la muestra [g]	1.292		
	Benceno	Tolueno	Etilbenceno
Tiempo de retención [min]	10.48	12.42	14.44
Área [μvolt/min]	30.5	2029.4	2856.3
Pendiente curva de calibración altas concentraciones	21030.0098	18445.3669	17742.4336
Ordenada al origen curva de calibración altas concentraciones	-24.4291	-778.7000	-762.475
Concentración en la muestra diluida de acuerdo a la ecuación de la curva de calibración [%w/w]	0.002611939	0.152238772	0.203961592
Masa en 1.292 g totales [g]	0.00003375	0.001966925	0.002635184
Concentración [%w/w]	0.035522369	2.070447295	2.773877649

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad de Guanajuato por ser una Universidad que promueve a los alumnos a esforzarse más cada día, me estimula e invita a ampliar mis objetivos como estudiante. Agradezco al Dr. José Manuel Riesco Ávila por sumarme a su equipo de trabajo y confiar en mí en este proyecto que me dejó mucha experiencia y aprendizaje. Agradezco a la Q. Amparo Romero su apoyo y asesoría en el uso de los cromatógrafos y desarrollo del método de análisis. Por último quiero agradecer a mis compañeros de verano por ser un excelente equipo de trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] Toraman, H.E., Dijkmans, T., Djokic, M.R., Van Geem, K.M., Marin, G.B. (2014). Detailed compositional characterization of plastic waste pyrolysis oil by comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled to multiple detectors. *Journal of Chromatography A*, 1359, 237-246.
- [2] Montoya Pavi, S. A. & Páez Valencia, C.A. (2012). Documentación de la técnica de cromatografía de gases en el análisis de hidrocarburos alifáticos en aguas residuales. Trabajo de Grado. Universidad Tecnológica de Pereira.
- [3] Onwudili, J.A., Insura, N. & Williams, P.T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86, 293-303.