
Recuperación de etilenglicol y dietilenglicol en anticongelantes usados por medio de un sistema de destilación

G. Fonseca^{1*}, C. Fall¹, A. Vega² y G. Vázquez¹

¹Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Prolongación de la Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución Apartado postal 552, Tel. y Fax 017828227363, Zona Poza Rica-Tuxpan, México

²Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, J. Rosas y J. Urueta S/N, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tam., México.

Recovery of ethylene glycol and diethylene glycol in used antifreezes by means of a distillation system

Abstract

The suitable handling of dangerous residues implies to reduce to the minimum the adverse impacts to the atmosphere as far as its generation, use, recovery and final disposition. Within the regulating list of dangerous residues are the used antifreezes, since they contain fuel signs, metallic particles, corrosive products and sometimes sticking material. At the moment the glycol production from natural gas and petroleum represents a great problem given to the present economic conditions and the use more and more limited of the natural resources, with the present work proposes a system of distillation like an alternative process for the recovery of ethylene glycol and diethylene glycol, main components of the antifreezes. One compared the efficiency of the simple distillation and the fractional distillation in the separation and recovery of glycols in used antifreezes. The obtained results showed a greater percentage of heavy metal removal (Cu, Cd, Pb, Fe, Mn and Cr) with the simple distillation that with the fractional distillation and with respect to the recovery of ethylene glycol and diethylene glycol, a recovery was observed for ethylene glycol average of 49% with the fractional distillation whereas with the simple distillation of 44% and for the case of diethylene glycol it presented a recovery average of 76% and 66% for the divided one and simple respectively. Reason why the fractional distillation turned out to be more efficient when obtaining itself a greater percentage of recovery of glycols.

Key words: antifreeze, recycling, handling, distillation.

Resumen

El manejo adecuado de residuos peligrosos implica reducir al mínimo los impactos adversos al ambiente en cuanto a su generación, uso, recuperación y disposición final. Dentro de la lista reguladora de residuos peligrosos se encuentran los anticongelantes usados, ya que contienen rastros de combustible, partículas metálicas, productos corrosivos y en ocasiones material incrustante. Actualmente la producción de glicol a partir de gas natural y petróleo representa un gran problema dadas las condiciones económicas presentes y el empleo cada vez más limitado de los recursos naturales, con el presente trabajo se propone un sistema de destilación como un proceso alternativo para la recuperación de etilenglicol y dietilenglicol, principales componentes de los anticongelantes. Se comparó la eficiencia de la destilación simple y la destilación fraccionada en la separación y recuperación de glicoles en anticongelantes usados. Los resultados obtenidos mostraron un mayor porcentaje de remoción de metales pesados (Cu, Cd, Pb, Fe, Mn y Cr) con la destilación simple que con la destilación fraccionada y en lo referente a la recuperación del etilenglicol y dietilenglicol, se observó para el etilenglicol un recobro promedio del 49% con la destilación fraccionada mientras que con la destilación simple del 44% y para el caso del dietilenglicol presentó un recobro promedio del 76% y 66% para la fraccionada y simple respectivamente. Por lo que la destilación fraccionada resultó ser más eficiente al

* Autor de correspondencia

E-mail: mgfonsecam@uaemex.mx

obtenerse un mayor porcentaje de recuperación de los glicoles.

Palabras clave: anticongelante, reciclado, manejo, destilación.

Introducción

Durante los últimos años, el interés por los problemas medioambientales ha ido en aumento. En México más del 90% de los residuos peligrosos que se producen al año se manejan inadecuadamente. Por consiguiente, el grueso de los residuos se dispone de manera anómala en el ambiente, contaminando ríos, cañadas, desiertos, etcétera.

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente define como peligroso a todo aquel residuo, en cualquier estado físico que por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológicas, infecciosas o irritantes, representa un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente (Díaz-Barriga, 1996). En este sentido, es creciente la implementación de nuevos métodos y tecnologías mediante las cuales el tratamiento o disposición final de los residuos peligrosos tenga lugar tan cerca de la fuente generadora como sea posible y que sea factible técnica y económicamente.

Dentro de la lista reguladora de desechos peligrosos se encuentran los anticongelantes usados, cuyo principal componente es el etilenglicol o dietilenglicol un alcohol diol que tiene una cadena alifática de carbono, éstos se contaminan con rastros de combustible, partículas metálicas, además de formar ácidos orgánicos que corroen el sistema de refrigeración y cuando se mezclan con agua dura las concentraciones elevadas de minerales pueden causar daños en el sistema (Rogers and Stefl, 1993; Song and StJohn, 2005).

El anticongelante usado es considerado un residuo peligroso, ya que ha demostrado ser corrosivo y puede contener elevados niveles de metales pesados que exceden los límites regulados; estos metales son plomo, de la soldadura en el radiador, cadmio o cromo, de las piezas móviles internas en el motor, así como el zinc (Navaeva *et al.*, 1987; Ubeyli, 2008), también se ha detectado la presencia de benceno en el anticongelante debido a la cercanía de la junta al motor (US-EPA, 1991).

Se consideran tres métodos principales en el manejo de anticongelantes usados (Frue *et al.*, 1999): 1)

Disponerlo como residuo peligroso, 2) Reciclarlo dentro o fuera del sitio y 3) Descargarlo al alcantarillado de forma legal (con permiso). La Legislación Mexicana solo contempla la disposición como residuo peligrosos (DOF, 1993); la descarga al alcantarillado es la realizada con mayor frecuencia sin embargo la mejor opción es reciclar el anticongelante usado (Fall *et al.*, 2005).

La literatura muestra que en Estados Unidos el reciclado de anticongelantes es un método altamente aplicado y económicamente viable (WEF, 1995). La remoción de metales pesados en anticongelantes usados se puede llevar a cabo por filtración, intercambio iónico, coagulación o destilación (Randall, 1993). Hilal *et al.*, (2004), realizaron un estudio de tratamiento de anticongelante usado empleando un proceso de coagulación con coagulantes como sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, sulfato de hierro y cloruro férrico; así como una nanofiltración y ultrafiltración obteniendo resultados satisfactorios, sin embargo es importante considerar la factibilidad del proceso en todos los aspectos. La remoción por filtración no es recomendada, ya que solo se remueven partículas que exceden 5 μm y los residuos de sólidos disueltos (hierro, fosfatos, sulfatos, cloruros y sales) contribuyen a formar un ambiente corrosivo que no puede eliminarse agregando nuevos inhibidores de corrosión (Uhf, 1992). Se han realizado comparaciones de métodos de reciclado de anticongelantes (destilación e intercambio iónico), en factores como capacidad, factibilidad de manejo de equipo, costo y tiempo de reciclado entre otros, observado que el método de destilación es de mayor factibilidad, debido a que presenta una mayor capacidad de reciclado así como el equipo y su mantenimiento son de menor costo. Recientemente se ha probado que el proceso de destilación puede producir un anticongelante con alta calidad disponible ya que elimina sólidos en suspensión, suciedad, moho, inhibidores de corrosión, metales pesados y es el único proceso que permite la eliminación de exceso del agua y producir una menor cantidad de residuos durante el tratamiento (Frue *et al.*, 1999).

Por lo que el objetivo de este trabajo fue comparar la efectividad entre una destilación simple y una destilación fraccionada en la remoción de metales pesados y recuperación de glicoles en anticongelantes usados provenientes de talleres y agencias automotrices.

Material y método

Muestreo y caracterización del anticongelante usado

Se recolectaron 6 muestras de anticongelante usado, 3 provenientes de talleres mecánicos y 3 de agencias automotrices, en la ciudad de Toluca (NMX-D-242-1987). Se utilizaron técnicas analíticas convencionales de turbidimetría, volumetría, gravimetría, espectrometría de absorción atómica y cromatografía de gases para la caracterización del residuo antes y después del proceso de destilación, con base en las normas oficiales mexicanas y a los métodos estándar (Tabla 1): pH, reserva alcalina, sólidos totales (ST), % de humedad, nitratos (NO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}), hierro (Fe), cobre (Cu), plomo (Pb), cadmio (Cd), aluminio (Al), etilenglicol y dietilenglicol.

Destilación

Para cada una de las 6 muestras recolectadas se realizó un tratamiento previo a la destilación, con el fin de evitar la formación de óxidos de nitrógeno; se colocaron en agitación por 5 horas, 500 g del anticongelante usado con 2.4 ml de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) y 4 g de ácido sulfámico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$), se ajustó el pH entre 3 y 4 (Schneider, 1997). Posteriormente, la mezcla se dividió en partes; una de ellas se sometió a una destilación simple y la otra a destilación fraccionada; en ambos casos el calentamiento se efectuó lentamente ya que de lo contrario, el condensado tendía a subir

rápidamente por la columna y no se establecía el equilibrio líquido-vapor, lo cual traía como consecuencia que la separación de los componentes no fuera satisfactoria. En todos los casos se obtuvieron fracciones acuosas y fracciones orgánicas. En las fases acuosas se determinaron los parámetros fisicoquímicos (Tabla 1) y en las fases orgánicas se determinaron las concentraciones de etilenglicol y dietilenglicol por medio de cromatografía de gases.

Equipo de cromatografía

La determinación de etilenglicol y dietilenglicol después del proceso de destilación se realizó por el equipo de cromatografía de gases Varian Saturno 3, con detector de ionizador de flama bajo las siguientes condiciones: Columna DB-WAX (30 m x 0.25 mm DI x 0.25 μm), Helio como gas acarreador, flujo de aire e hidrógeno 1.0 ml min^{-1} , temperatura del inyector de 220°C, volumen de inyección de 1.0 μL , modo de inyección split 100:1 y programa de temperaturas (isoterma) de 180°C. Se preparó un blanco y una curva de calibración con las siguientes concentraciones (masa/volumen): 0.054%, 0.516%, 0.807% y 2.278% para el etilenglicol y 0.061%, 0.536%, 1.160% y 2.316% para el dietilenglicol (Marchand, 2000).

Resultados y discusión

Dadas las constantes elevaciones de temperatura que sufre el líquido refrigerante y el contacto continuo con los componentes del sistema de refrigeración, expuestos a formación de corrosión, fundamentalmente en piezas metálicas fue necesario realizar una caracterización de los residuos muestreados (anticongelante usado); los resultados obtenidos de pH, reserva alcalina, % de humedad, sólidos totales, nitratos y sulfatos se muestran en la

Tabla 1. Técnicas analíticas empleadas para la caracterización del anticongelante usado y las fracciones orgánicas y acuosas.

Parámetro	Técnica	Referencia
pH	Potenciométrica	NMX-D-243-SCFT-1987
Reserva alcalina	Volumétrica	NMX-D-241-SCFI-1986
Sólidos totales	Gravimétrica	NMX-AA-034- SCFI-2001
% de humedad	Gravimétrica	APHA-AWWA-WPCF-Método 2540 G
Nitratos	Colorimétrica	NMX-AA-079-SCFI-2001
Sulfatos	Turbidimétrica	NMX-AA-073-SCFI-2001
Metales pesados	Absorción atómica	NMX-AA-051-SCFI-2001
Etilenglicol y dietilenglicol	Cromatográfica	(Charbonneau, 2007)

tabla 2. En este caso se observa que aproximadamente el 50% del contenido del residuo es agua, se presentan partículas sólidas y concentración elevada de nitratos, éstos últimos probablemente provenientes de los aditivos añadidos para inhibir la corrosión. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos de la determinación de los parámetros fisicoquímicos en las fracciones orgánicas después de llevar a cabo la destilación, donde se visualiza una eliminación de agua en un promedio del 83% para aquella obtenida de la destilación simple y del orden del 96% en el caso de la fraccionada; también se observó una remoción promedio de nitratos de 32% y 39% para la simple y fraccionada respectivamente. Se determinaron las concentraciones de los metales Pb,

Cd, Al, Fe y Cu en las fracciones acuosas provenientes de la destilación tanto simple como fraccionada, en las figuras de la 1 a la 5 se muestran los resultados. En todos los casos se presentó una mayor concentración de metales en la fracción acuosa proveniente de la destilación simple; lo que indica que con la destilación simple se removió una mayor concentración de ellos.

En lo referente a la recuperación del etilenglicol y dietilenglicol, principales componentes de los anticongelantes, los resultados presentados en las tablas 4 y 5 muestran que al emplear la destilación fraccionada se obtiene una mayor pureza del glicol. Lo anterior puede explicarse por el principio de la destilación fraccionada en donde el vapor producido asciende por la columna fraccionada se condensa en

Tabla 2. Resultados de los parámetros de caracterización de muestras de anticongelante usado, pH, reserva alcalina, humedad, sólidos totales, nitratos y sulfatos.

Muestra	pH	RA	H (%)	ST (mg l ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)
M-1	9.5	7.43	66	43	3.03	1.16
M-2	9.2	8.65	35	48	2.22	0.93
M-3	9.1	9.56	42	24	1.20	0.50
M-4	9.0	7.99	65	15	4.83	2.84
M-5	7.7	6.57	49	39	1.77	0.76
M-6	8.0	7.88	48	40	2.00	0.96

n=6 RA=Reserva alcalina, H=humedad, ST=sólidos totales

Tabla 3. Resultados de los parámetros de caracterización de las fracciones orgánicas, después de la destilación simple (s) y de la destilación fraccionada (f); pH, reserva alcalina (RA), humedad (H), sólidos totales (ST), nitratos (N-NO₃⁻) y sulfatos (SO₄²⁻).

Muestra	pH		RA		H (%)		ST (mg l ⁻¹)		N-NO ₃ ⁻ (mg l ⁻¹)		SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	
	s	f	s	f	s	f	s	f	s	f	s	f
M-1	3.8	3.7	5.89	3.48	10	3	20	15	2.49	2.30	0.06	0.05
M-2	4.0	3.8	6.09	5.08	9	2	22	19	1.53	1.50	< 0.02	< 0.02
M-3	3.9	3.0	5.14	6.14	5	1	6	5	0.98	0.95	< 0.02	< 0.02
M-4	4.7	4.0	5.73	4.07	12	4	5	5	2.25	1.53	0.95	0.85
M-5	3.5	3.1	4.50	3.51	5	1	20	15	1.05	1.00	0.02	< 0.02
M-6	3.5	4.0	5.57	4.28	11	3	20	16	1.24	1.06	0.07	0.06

RA=Reserva alcalina, H=humedad, ST=sólidos totales

Tabla 4. Tabla de resultados comparativos de la concentración de etilenglicol en el anticongelante usado (sin tratamiento) y la obtenida después de la destilación simple (simple) y la destilación fraccionada (fraccionada)

Muestra	Etilenglicol (mg l ⁻¹)		
	inicial	simple	fraccionada
M-1	1.64	3.71	3.75
M-2	2.69	3.41	3.89
M-3	2.64	3.12	3.18
M-4	0.70	4.48	4.82
M-5	1.62	3.60	3.63
M-6	1.87	3.01	3.54

Tabla 5. Tabla de resultados comparativos de la concentración de dietilenglicol en el anticongelante usado (sin tratamiento) y la obtenida después de la destilación simple (simple) y la destilación fraccionada (fraccionada).

Muestra	Dietilenglicol (mg/mL)		
	inicial	simple	fraccionada
M-1	0.05	0.08	0.10
M-2	0.86	0.98	1.15
M-3	0.01	0.07	1.01
M-4	0.04	0.36	0.42
M-5	< 0.01	0.03	0.10
M-6	0.02	0.06	0.16

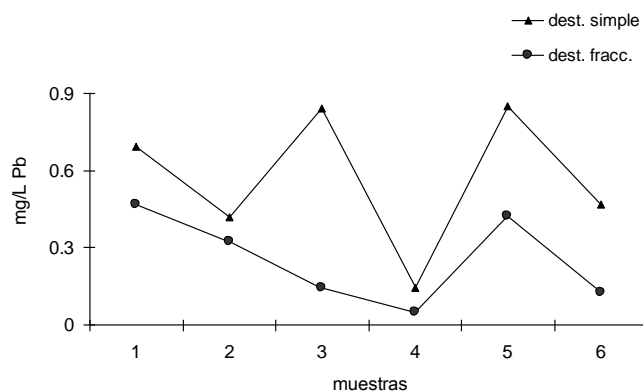


Figura 1. Gráfica de resultados de la concentración de plomo (Pb) en fracciones acuosas provenientes de la destilación de anticongelantes usados

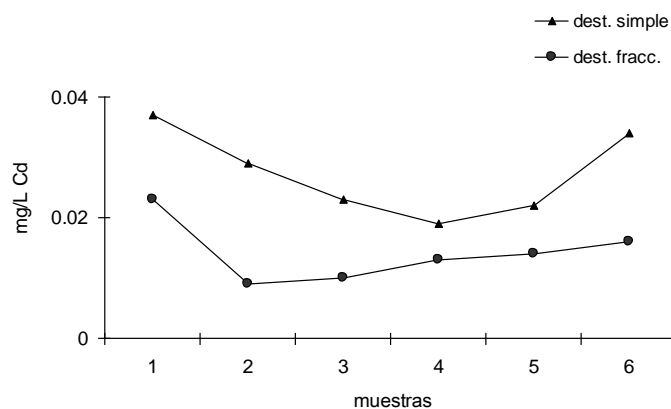


Figura 2. Gráfica de resultados de la concentración de cadmio (Cd) en fracciones acuosas provenientes de la destilación de anticongelantes usados

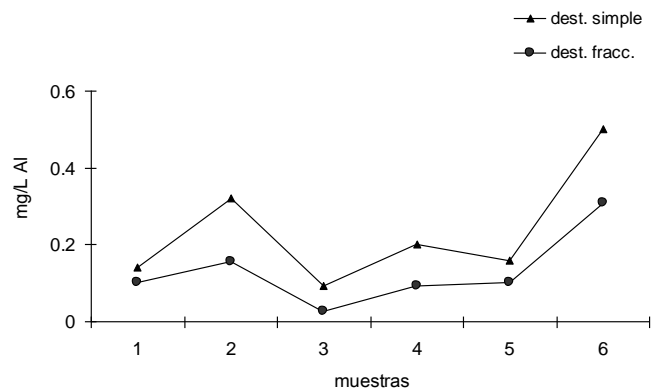


Figura 3. Gráfica de resultados de la concentración de aluminio (Al) en fracciones acuosas provenientes de la destilación de anticongelantes usados

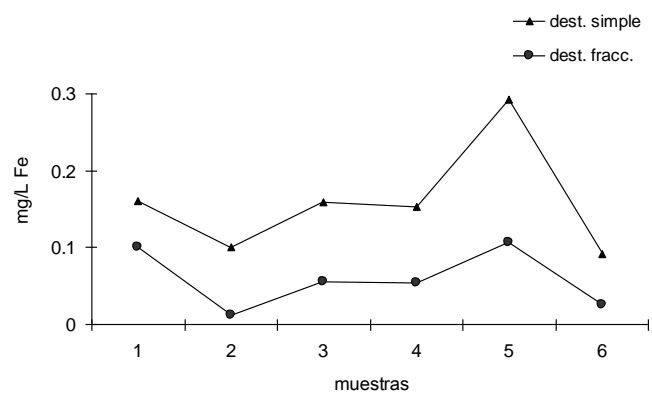


Figura 4. Gráfica de resultados de la concentración de plomo (Pb) en fracciones acuosas provenientes de la destilación de anticongelantes usados

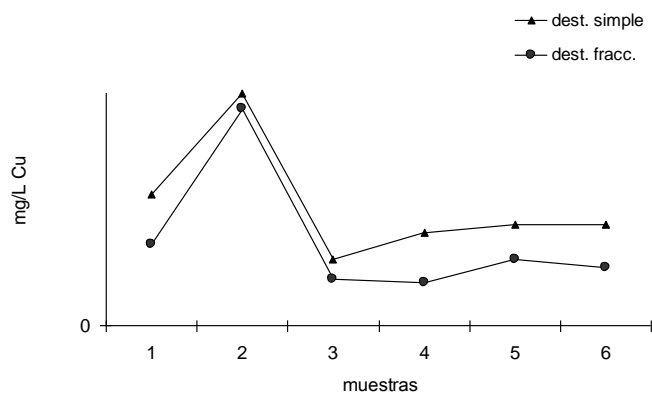


Figura 5. Gráfica de resultados de la concentración de plomo (Pb) en fracciones acuosas provenientes de la destilación de anticongelantes usados.

las placas sucesivas y regresa al líquido nuevamente, lo que con lleva a una mayor concentración del líquido no volátil y una mayor pureza del destilado, lo que llevó en este caso a una mejor recuperación de los glicoles pero no así la remoción de metales pesados.

Conclusiones

El análisis de los resultados, permite establecer las siguientes conclusiones:

Dado que las nuevas tendencias mundiales, se encaminan en la recuperación de componentes de residuos peligrosos que puedan de nueva cuenta ser integrados al mercado de consumo, es importante implementar y desarrollar nuevos métodos que sean sencillos, económicos y confiables; y en este sentido la destilación, puede ser un método viable de reciclado de anticongelantes usados, ya que por medio de éste se obtiene etilenglicol y dietilenglicol concentrado que puede ser reutilizado para reformular mezclas de anticongelantes.

Por medio de los resultados obtenidos se pudo comprobar que el proceso de destilación puede considerarse como una tecnología robusta capaz de tolerar el procesamiento de varios de los contaminantes presentes en el anticongelante usado, remover sólidos disueltos y suspendidos, eliminar el agua en más del 90% y producir una cantidad mínima de residuos durante el tratamiento.

La destilación fraccionada presentó mayor eficiencia en lo referente a la recuperación de los glicoles (etilenglicol y dietilenglicol) en el anticongelante usado; también cabe mencionar que la recuperación fue mayor para el dietilenglicol con porcentajes de recobro hasta del 99%.

En el caso de la destilación simple, ésta presentó una mayor remoción de metales pesados, esto debido probablemente al bajo pH en el cual tienden a estar disueltos los metales y a que en la destilación fraccionada se obtiene un destilado de mayor pureza.

Agradecimientos

A la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados de la Universidad Autónoma del estado de México por el apoyo y financiamiento otorgado al proyecto 2231/2006 U.

Bibliografía

- APHA, AWWA, WPCF. 1992. Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. Díaz de Santos, S.A. 17ª ed. pp 2.87-2.88, Madrid (España).
- Charbonneau, V. 2007. Determination of ethylene glycol and di-ethylene glycol in antifreeze and coolants by gas chromatography. Product Safety Laboratory, Project Report No. 2006-0941, May 2007.
- Díaz-Barriga F. 1996. Los Residuos Peligrosos en México. Evaluación del Riesgo para la Salud. Salud Pública Mex, 38:280-291.
- Diario Oficial de la Federación (DOF). 1993. Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993, Noviembre 22, México D.F.
- Fall, C., Cuenca, F.M., Bâ, K.M. y Solís, C. 2005. Respirometry-Based Evaluation of the Fate and Possible Effects of Antifreeze on Activated Sludge. Journal of Environmental Management. (In press).
- Frue, D.K., Chan, K. y Pourhassanian, C. 1999. Overview of used antifreeze and industrial glycol recycling by vacuum distillation. ASTM, 5:1040-3094. www.finishthompson.com
- Marchand, B., 2000. Determination of ethylene and di-ethylene glycols in antifreeze and coolant by gas chromatography. Product Safety Laboratory, Project Report No. 99-0514.
- Navaeva, V.E., Sokolov, E.I. y Tebelev, L.G. 1987. Analysis of the distillation residue from ditolyemethane. Soviet Atomic Energy, 63: 676-680.
- Hilal, N., Busca, G., Talens-Alession, F. y Atkin, B.P. 2004. Treatment of waste coolants by coagulation and membrane filtration. Chemical Engineering and Processing, 43: 811-821.
- Navaeva, V.E., Sokolov, E.I. y Tebelev, L.G. 1987. Analysis of the distillation residue from ditolyemethane. Soviet Atomic Energy, 63: 676-680.
- NMX-AA-034-SCFI-2001; Secretaría de Economía. DGN. Análisis de agua. Determinación de Sólidos Totales en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas (2001).
- NMX-AA-051-SCFI-2001; Secretaría de Economía. DGN. Análisis de agua. Determinación de Metales Pesados en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas (2001).
- NMX-AA-073-SCFI-2001; Secretaría de Economía. DGN. Análisis de agua. Determinación de Sulfatos en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas (2001).
- NMX-AA-079-SCFI-2001; Secretaría de Economía. DGN. Análisis de agua. Determinación de Nitratos en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas (2001).
- NMX-D-241-SCFI-1986; Secretaría de Economía. DGN. Industria Automotriz - Anticongelante/ Refrigerante - Reserva Alcalina - Metodo de Prueba.
- NMX-D-242-SCFI-1987; Secretaría de Economía. DGN. Industria Automotriz - Anticongelante/ Refrigerante - Muestreo y preparación de soluciones acuosas.
- NMX-D-243-SCFI-1987; Secretaría de Economía. DGN. Industria Automotriz - Anticongelante/ Refrigerante - pH - Metodo de prueba.
- Randall, P.M. 1993. Investigation of cleaner technologies to minimize automotive coolant wastes. Journal of cleaner production, 1:67-75.
- Rogers, E.C. y Stefl, B.A. 1993. Ethylen glycol its use in the thermal storage and its impact on the environmental. ASHRAE, Transaction, 99:941-949.

- Schneider, K. 1997. Recovery of glycols from used antifreeze compositions by distillation. United States Patent. Patent Number: 5, 693, 190.
- Song, G. y StJohn, D.H. 2005. Corrosion of magnesium alloys in commercial engine coolants. *Material and corrosion*, 56:15-23.
- Ubeyli, M. 2008. A study on the neutronic performance of the ARIES-RS fusion reactor with various coolants bearing nuclear fuel. *Kerntechnik*, 73:207-211.
- Uhf, J.R. 1992. Using reverse osmosis to recycle engine coolant. *Technical Paper Series International off-highway and Power Plant*, 17: 1-7.
- US-EPA. 1991. Guides to pollution prevention. The Automotive Repair Industry. EPA-625/7-91-013, Cincinnati, Ohio.
- WEF. 1995. Controlling Vehicle Service Facility. Water Environment Federation, 1^a Edition, Alexandria, V.A.