



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados.

M^a del Remedio Hernández Férez

Tesis **Doctorales**

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



UNIVERSIDAD DE ALICANTE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

M^a del Remedio Hernández Férez

*EVALUACIÓN DE LA PIRÓLISIS TÉRMICA Y CATALÍTICA DE
POLIETILENO EN LECHO FLUIDIZADO COMO TÉCNICA DE RECICLADO.
INFLUENCIA DE LAS VARIABLES SOBRE LOS PRODUCTOS GENERADOS.*

Tesis Doctoral

Memoria que para optar al grado de Doctor
por la Universidad de Alicante presenta
M^a del Remedio Hernández Férez
Alicante, Marzo 2007



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universidad DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Ingeniería Química

D. ANTONIO MARCILLA GOMIS, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, y
Dña. ÁNGELA NURIA GARCÍA CORTES, Profesora Titular del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante,

CERTIFICAMOS: Que Dña. M^a del Remedio Hernández Férez, Licenciada en Ciencias Químicas, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título *“Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados.”* constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad de Alicante, reuniendo, a nuestro juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a todos los efectos oportunos, firmamos el presente certificado a 22 de Marzo de 2007.

Antonio Marcilla Gomis

Ángela N. García Cortés



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Me gustaría agradecer al Dr. Antonio Marcilla Gomis y a la Dra. Ángela Nuria García Cortés, directores de este trabajo, la ayuda recibida en el desarrollo de esta investigación.

Especialmente, quisiera dar las gracias a Ángela por todas las tardes que hemos pasado delante del ordenador, por todo lo que me ha enseñado, tanto a nivel profesional como personal, así como el apoyo recibido en los momentos más difíciles.

A mi familia y amigos me gustaría agradecerles el apoyo incondicional que me han demostrado en todo momento. Gracias a esos buenos ratos el trabajo diario ha sido mucho más agradable.

Sin todos ellos, no sé si hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Esta investigación ha sido realizada disfrutando de una Beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU) concedida por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.

“La más larga caminata comienza con un paso”,

Proverbio hindú

“No hay más que un modo de dar una vez en el clavo, y es dar ciento en la herradura”,

Miguel de Unamuno



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE

RESUMEN	19
INTRODUCCIÓN	
1. LOS PLÁSTICOS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS	23
1.1. Clasificación de los plásticos	27
1.1.1. Polietileno	29
2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS	33
2.1. Uso de los vertederos sanitarios	33
2.2. Tratamiento bacteriológico de los residuos	34
2.3. Uso de técnicas de reciclado	35
2.3.1. Reciclado secundario o reciclado mecánico	37
2.3.2. Reciclado térmico	38
2.3.2.1. Proceso de incineración o combustión	39
2.3.2.2. Proceso de pirólisis	40
2.3.3. Reciclado mediante la incorporación de materiales plásticos en corrientes de una refinería	43
2.3.3.1. Principales procesos llevados a cabo en una refinería	43

2.3.3.2. Principales productos obtenidos en el proceso de refinado del petróleo	47
3. USO DE CATALIZADORES DURANTE LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLÁSTICOS	51
3.1. Estructura de las zeolitas	52
3.2. Principales propiedades y aplicaciones de las zeolitas	59
3.3. Catalizadores de craqueo catalítico (FCC)	62
3.3.1. Propiedades físicas y químicas de los catalizadores de craqueo catalítico	63
4. USO DE REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO EN LA PIRÓLISIS DE MATERIALES PLÁSTICOS	65
4.1. Reactor de lecho fijo	66
4.2. Reactor de lecho fluidizado	66
4.2.1. Fenómeno de fluidización	66
4.2.2. Clasificación de las partículas de Geldart	69
4.2.3. Principales ventajas e inconvenientes del lecho fluidizado	71
4.2.4. Fenómeno de defluidización	72
4.2.5. Fases de un proceso de pirólisis en un reactor de lecho fluidizado	74
5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS	77
- Temperatura de reacción	
- Velocidad de calefacción	
- Tiempo de residencia de los gases en el medio de reacción	
- Cantidad de muestra y tamaño de partícula	
- Densidad y humedad de la muestra	
- Tipo de contacto material - catalizador	
- Tipo de reactor utilizado	
6. MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DEL POLIETILENO	93
6.1. Mecanismo térmico de degradación	93

6.2. Mecanismo catalítico de degradación	97
7. <i>BIBLIOGRAFÍA</i>	103
OBJETIVO	
8. <i>OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN</i>	123
MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL	
9. <i>MATERIALES Y EQUIPO EXPERIMENTAL</i>	127
9.1. Materiales	127
9.2. Patrones de gases	130
9.3. Patrones de líquidos	131
9.4. Equipo experimental	132
9.5. Estudio fluidodinámico	144
9.6. Procedimiento experimental	152
10. <i>BIBLIOGRAFÍA</i>	155
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
11. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	159
-Publicación 1: “Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor” (J. Anal. Appl. Pyrol.)	167
-Publicación 2: “Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons” (J. Anal. Appl. Pyrol.)	179
-Publicación 3: “Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE” (Appl. Cat. A: Gen.)	191



- Publicación 4: “Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in presence and absence of HZSM-5” (Ing. Eng. Chem. Res.) 205
- Publicación 5: “Study of the polymer-catalyst contact effectivity and the heating rate influence on the HDPE pyrolysis” (J. Anal. Appl. Pyrol.) 217
- Publicación 6: “Thermal degradation of LDPE-vacuum gas oil mixtures for plastic wastes valorization” (Energy & Fuels) 229

CONCLUSIONES

- 12. *CONCLUSIONES* 245

ANEXOS

- Publicación 7: “Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor” (enviado a Appl. Cat. A: Gen.) 259

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. <i>Crecimiento del consumo de plásticos con respecto al consumo de otros materiales (valores relativos; valor año 1970 = 100)</i>	25
Figura 2. <i>Consumo de kg de plásticos por habitante y año en Europa del Este</i>	26
Figura 3. <i>Consumo de plásticos a nivel industrial en Europa del Este en el año 2003</i>	26
Figura 4. <i>Demanda de plásticos en Europa del Este</i>	30
Figura 5. <i>Esquema de las principales unidades existentes en una refinería de petróleo</i>	46
Figura 6. <i>Estructura del mineral Chabazita (modelo empaquetado a la derecha y modelo de esqueleto a la izquierda)</i>	54
Figura 7. <i>Estructura del mineral conocido como Mordenita, a) principales canales formados por anillos de 12 miembros y canales más pequeños que albergan cationes de sodio; b) Estructura de la mordenita representada con tetraedros de $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$</i>	54
Figura 8. <i>Estructura de los huecos de sodalita o huecos β</i>	55
Figura 9. <i>a) Estructura de la Faujasita (estructura tipo FAU y de zeolitas X e Y); b) Estructura de la zeolita A</i>	56
Figura 10. <i>Representación de la estructura de la ZSM-5 (estructura tipo MFI)</i>	57

Figura 11. <i>Comparación del tamaño de poro de la zeolita Y y ZSM-5 con el tamaño de ciertas moléculas</i>	58
Figura 12. <i>Cambios en los regímenes de fluidización en función de la velocidad del gas que circula a través del lecho</i>	68
Figura 13. <i>Tipos de lecho; a) lecho fijo, b) fluidización incipiente, c) lecho homogéneamente fluidizado, d) lecho burbujeante, e) lecho fragmentado o disperso</i>	69
Figura 14. <i>Etapas del proceso de degradación en un reactor de lecho fluidizado</i>	75
Figura 15. <i>Diagrama esquemático de un reactor de tornillo</i>	81
Figura 16. <i>Diagrama esquemático de un reactor extrusor</i>	82
Figura 17. <i>Diagrama esquemático de un reactor de tanque agitado</i>	83
Figura 18. <i>Diagrama esquemático de un reactor de esferas</i>	86
Figura 19. <i>Diagrama esquemático de un reactor “riser” (a escala de laboratorio)</i>	87
Figura 20. <i>Diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado circulante (CFB)</i>	88
Figura 21. <i>Diagrama esquemático de un reactor “spouted bed” (lecho en surtidor)</i>	89
Figura 22. <i>Diagrama esquemático de un reactor de lecho fluidizado con recirculación interna (ICFB)</i>	90
Figura 23. <i>Diagrama esquemático de un reactor de cono rotatorio acoplado con una zona de combustión (IFB)</i>	91
Figura 24. <i>Diagrama esquemático del reactor de lecho fluidizado; a) horno, b) placa porosa, c) entrada del gas de fluidización, d) cuerpo del reactor, e) salida de los compuestos generados, f) válvula del reactor, g) válvula de la tolva, h) tolva, i) entrada del gas de purga de la tolva</i>	135
Figura 25. <i>a) Anillos Dixon utilizados en el interior de las trampas de vidrio; b) Detalle de las perforaciones en las paredes de los anillos Dixon</i>	136

Figura 26. A) Esquema del montaje experimental utilizado; a) nitrógeno, b) manómetros de agua y de mercurio, c) horno, d) llave de apertura de la cabeza del reactor, e) tolva (sistema de alimentación), f) salida lateral del reactor, g) cuerpo del reactor, h) sistema de calefacción de la cabeza del reactor, i) trampas de vidrio con relleno, j) baño de agua-hielo y sal, k) medidor del volumen de la bolsa Tedlar, l) llave de tres vías para controlar el paso del gas. 137

Figura 26. B) Fotografía real del sistema 138

Figura 27. Ejemplo de un cromatograma de los compuestos gaseosos obtenidos y la identificación de algunos de los compuestos evaluados en el mismo 142

Figura 28. Ejemplo de cromatogramas CG/MS obtenidos; a) pirólisis térmica, b) pirólisis catalítica 143





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Propiedades de los distintos tipos de polietilenos</i>	29
Tabla 2. <i>Reciclado de plásticos en Europa del Este (en miles de toneladas)</i>	37
Tabla 3. <i>Características del fuel utilizado</i>	128
Tabla 4 (a). <i>Propiedades de los catalizadores utilizados (HZSM-5 y HUSY)</i>	128
Tabla 4 (b). <i>Propiedades de los catalizadores utilizados (FCC)</i>	129
Tabla 5. <i>Pureza de los compuestos utilizados como patrones de líquidos</i>	131
Tabla 6. <i>Valores de K_1 y K_2</i>	145
Tabla 7. <i>Velocidades mínimas de fluidización de la arena y del polietileno a distintas temperaturas (arena 70-210 μm, HDPE, LDPE 210-500 μm) calculados según la ecuación 5</i>	147
Tabla 8. <i>Relaciones de proporcionalidad entre la velocidad mínima de fluidización de la arena y del polietileno y la velocidad de nitrógeno utilizada en cada experimento</i>	148
Tabla 9. <i>Caudales de gas portador medidos en condiciones normales</i>	149
Tabla 10. <i>Conclusiones del trabajo</i>	248



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN

En este estudio se ha evaluado la influencia de un amplio número de variables de operación en la degradación térmica y catalítica de polietileno de alta densidad, analizando el efecto que dichos parámetros producen sobre el rendimiento y composición de las distintas fracciones obtenidas en la pirólisis de este polímero, así como sobre la selectividad del proceso. Los catalizadores utilizados han sido las zeolitas HZSM-5 y HUSY y un catalizador de craqueo catalítico de equilibrio (FCC). El equipo experimental empleado ha sido un reactor de lecho fluidizado.

El trabajo puede dividirse en las siguientes secciones:

1. Se ha realizado una amplia revisión bibliográfica sobre pirólisis térmica y catalítica de polímeros, mostrando especial interés en aquellos trabajos en los que se emplea polietileno como material a degradar y zeolitas como catalizadores. Se han revisado especialmente los reactores empleados en la descomposición del material polimérico, los productos obtenidos en cada caso y los parámetros de operación fijados. Análogamente, se ha efectuado una revisión exhaustiva de la pirólisis térmica y catalítica de las mezclas polímero-corrientes de refinería como vía de reciclado de plásticos.

2. Se ha llevado a cabo la pirólisis flash térmica y catalítica (HZSM-5 y HUSY) de polietileno de alta densidad (HDPE) en un rango de temperaturas de degradación entre 200-800 °C. Se han identificado y cuantificado tanto los productos de la fracción gaseosa

obtenida generados en cada caso (C_1 - C_8) como los compuestos constituyentes de la fracción condensada (C_{10} - C_{40}).

3. Se ha realizado un estudio de la influencia del tiempo de residencia de los volátiles en el reactor sobre los rendimientos de los distintos compuestos gaseosos obtenidos en la pirólisis flash térmica y catalítica (HZSM-5) de HDPE.

4. Se ha evaluado el efecto de la temperatura sobre la extensión de las reacciones secundarias en la pirólisis flash de HDPE, tanto en condiciones térmicas como en presencia de la zeolita HZSM-5.

5. Se ha estudiado el efecto que el tipo de contacto establecido entre el polímero a degradar (HDPE) y la zeolita utilizada como catalizador (HZSM-5) tiene sobre los rendimientos de los productos condensados y gaseosos obtenidos tanto en pirólisis flash como en pirólisis lenta.

6. Como estudio preliminar al reciclado de polímeros en instalaciones petroquímicas, se ha realizado la pirólisis flash térmica y catalítica de mezclas de polietileno de baja densidad (LDPE) y un gasóleo de vacío (GOV), con un catalizador FCC de equilibrio. Se ha evaluado la influencia que el porcentaje de polímero en la mezcla, así como el perfil de temperatura en el reactor, presentan sobre el rendimiento y composición de las fracciones de volátiles condensados y no condensados obtenidas.

Universidad de Alicante



INTRODUCCIÓ

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. LOS PLÁSTICOS EN LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Uno de los grandes inconvenientes con los que se encuentra la sociedad actual es la enorme generación de residuos sólidos urbanos. Cada veinticuatro horas se producen en el mundo, aproximadamente, cuatro millones de toneladas de residuos sólidos, tanto urbanos como industriales. Considerando una densidad media de 200 kg/m^3 para dichos residuos esto supone un volumen de unos 20 millones de metros cúbicos. Si el cálculo se realiza para un año, el volumen necesario para almacenar los cerca de 1500 millones de toneladas de residuos sólidos que se producen ascendería a 7300 millones de metros cúbicos [1].

Existen una serie de factores que han propiciado el enorme aumento de la producción de residuos sólidos, convirtiéndolos en un problema. Algunos de estos factores son:

1. *El crecimiento absoluto de la población mundial.*

La población mundial ha experimentado un enorme crecimiento durante un breve periodo de tiempo. Un ejemplo de este hecho se encuentra entre los años 1800 y 1975. En 1800 la humanidad contaba con 1000 millones de habitantes, cifra que se duplicó en sólo 120 años. Posteriormente, en 1960, se alcanzaban los 3000 millones de habitantes. Sólo 15 años después, la población mundial ascendía a 4000 de millones de habitantes y a finales del siglo XX, 6000 millones de personas habitaban el planeta. Nuevamente, en tan sólo 40 años, la población mundial se había duplicado [1].

Como es lógico pensar, un aumento en la población conlleva un aumento en la producción de residuos. Este aumento resulta mucho más importante en los países

industrializados, como por ejemplo Estados Unidos, que pasó de una producción de residuos sólidos urbanos de 50 millones de toneladas al año en 1920, a 260 millones de toneladas al año en 1980 [1], o Japón, cuyos residuos alcanzaron los 330 millones de toneladas en 1989 [2].

2. La concentración de la población en núcleos urbanos.

El aumento de la población mundial implica la concentración de habitantes en núcleos urbanos. Cada vez existe una población mayor en las ciudades. Se ha calculado que en el año 2000 vivían en ciudades de más de 100.000 habitantes, unos 2600 millones de personas, es decir, un 42 % de la población mundial total.

Esta acelerada urbanización afecta notablemente a la cantidad de residuos sólidos urbanos generados. Además hay que considerar que una parte de la población, que anteriormente vivía en zonas rurales y tendía a revalorizar y autoconsumir sus residuos como nuevas materias primas, ha emigrado a las ciudades. El autoconsumo de residuos no es una práctica viable en la ciudad, con lo que la producción de basuras por habitantes se eleva todavía más.

3. El aumento en el nivel de vida.

El mayor nivel de vida de las sociedades genera un aumento en el uso de productos envasados. Esto afecta principalmente al plástico, papel, cartón, hojalata y vidrio que se producen en mayor cantidad, envases que contribuyen al incremento de los residuos urbanos.

Además, debido al mayor poder adquisitivo de la sociedad, la renovación de ciertos productos tiene lugar con relativa rapidez. Existe una gran cantidad de artículos como electrodomésticos, aparatos de uso personal, automóviles, etc. que son desechados y renovados por otros de moderna creación, aumentando la cantidad de residuos producidos, especialmente en países de elevado grado de desarrollo [1].

Los plásticos constituyen uno de los principales componentes de los residuos sólidos urbanos.

El primer plástico comercial fue elaborado hace 100 años, pero el desarrollo de la industria petroquímica hacia el año 1920 impulsó la producción de dicho material convirtiéndolo en uno de los productos de mayor consumo. Entre 1935 y 1958 se desarrollaron nuevos plásticos debido a las necesidades derivadas de la guerra. Estos desarrollos condujeron a la producción de láminas de plástico para el envasado de comida, el uso de plásticos en decoración, automóviles, etc. Pese a esto, todavía los plásticos se consideraban productos de calidad inferior a algunos materiales de uso tradicional. Pero cuando entre 1960 y 1970 se desarrollaron plásticos nuevos y de características mejoradas, estos materiales pasaron a ser la primera elección en muchas técnicas industriales.

A causa de su precio reducido y su gran versatilidad, han sustituido en ciertas aplicaciones a materiales como la madera, el vidrio, el metal, etc. por lo que la producción mundial de plásticos se ha incrementado notablemente con respecto a la de otros materiales desde 1982 hasta 2003. El aluminio o el acero, materiales muy empleados en diversas aplicaciones durante años, son un claro ejemplo de esta sustitución. Este hecho se muestra reflejado en la figura 1.

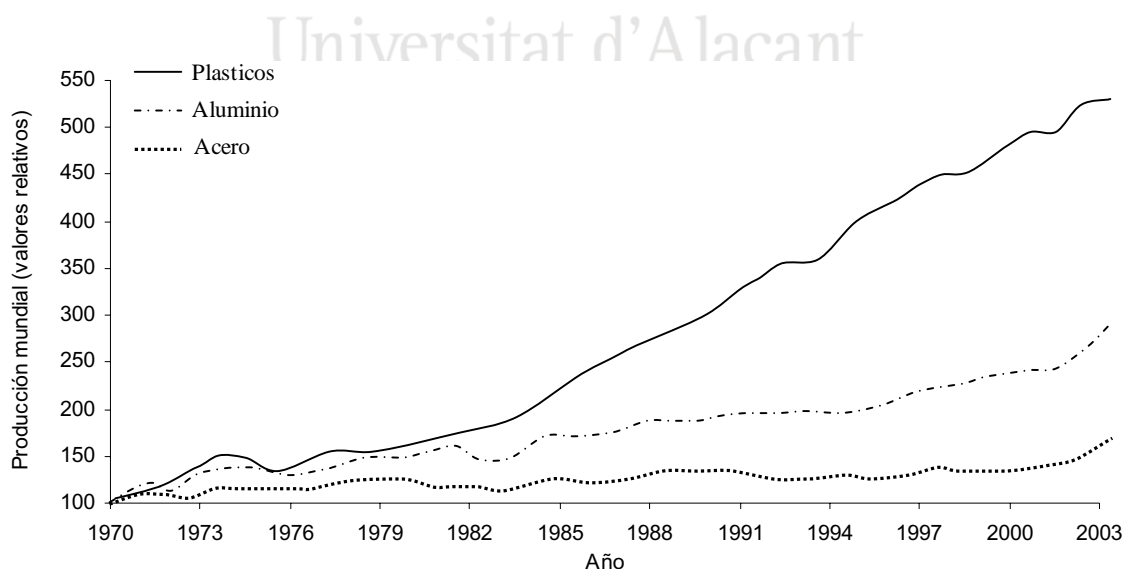


Figura 1. Crecimiento del consumo de plásticos con respecto al consumo de otros materiales (valores relativos; valor año 1970 = 100).

Sólo en Europa del Este, el consumo de este tipo de material alcanzó las 39.706.000 toneladas en el año 2003, lo que supone un incremento de consumo de plásticos del 5.6 % con respecto al año 2001. Del mismo modo, el consumo de plásticos vírgenes por habitante experimentó un importante aumento desde 1991, alcanzando aproximadamente los 98.1 kg/habitante/año en el año 2003 (figura 2).

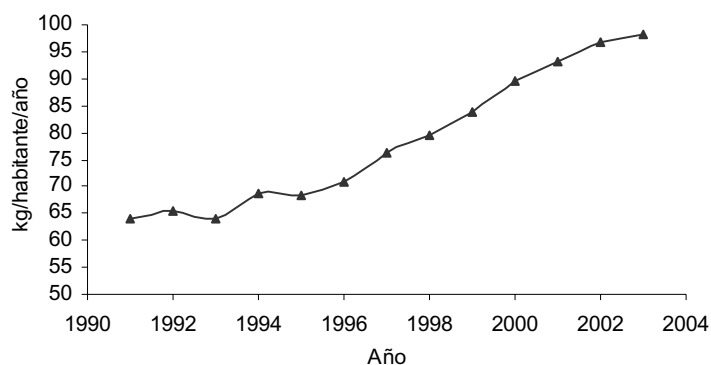


Figura 2. Consumo de kg de plásticos por habitante y año en Europa del Este.

La demanda de materiales plásticos en los distintos sectores de la industria alcanzó valores elevados durante ese mismo año, constituyendo un claro ejemplo de la importante presencia de estos productos en la sociedad actual.

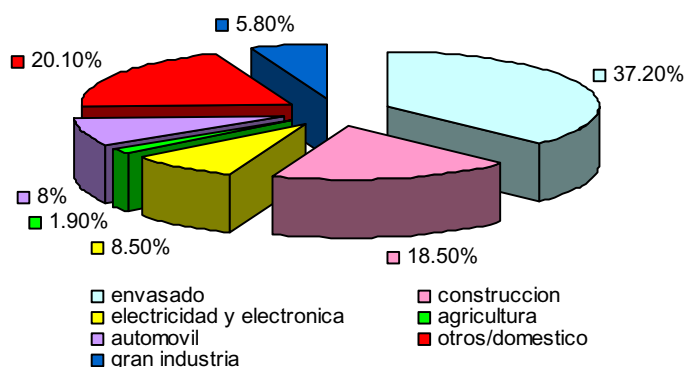


Figura 3. Consumo de plásticos a nivel industrial en Europa del Este en el año 2003.

Como puede observarse en la figura 3, el sector del envasado es el que presenta el mayor consumo de este tipo de material, 14.764.000 toneladas en el año 2003, lo que representa el 37.2 % del total de plásticos consumidos a nivel industrial. Esto es debido a las características ideales de los plásticos para el envasado de productos, como es su ligero peso, su flexibilidad y su facilidad de procesado. Por su resistencia a la corrosión, durabilidad, baja necesidad de mantenimiento, etc. la industria de la construcción consumió 7.350.000 toneladas de plásticos en el año 2003 (18.5 % del consumo total en Europa del Este en ese año). El uso de este tipo de productos en la industria de la electricidad y la electrónica aumentó en un 3.4 % entre los años 2002 y 2003, aspecto que confirma que los plásticos son un material indispensable en este sector. La necesidad de conseguir materiales ligeros que reduzcan el consumo de combustible ha llevado al sector del automóvil a experimentar un aumento del 5.7 % en el empleo de plásticos entre 2002 y 2003 o lo que es lo mismo, a consumir el 8 % de los plásticos producidos en Europa del Este. Por su parte, la agricultura es el sector que mostró menor impacto en el aumento del uso de este material, no mostrando variación en su consumo entre los años 2002 y 2003. [3].

En mayor o menor medida, prácticamente todos los sectores industriales incrementaron el consumo de materiales plásticos en el año 2003, hecho que pone de manifiesto la presencia cada vez mayor de estos productos en los residuos sólidos urbanos llegando a constituir un verdadero problema medioambiental.

1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

En general, los materiales plásticos pueden dividirse en varios grupos en función de sus características.

Según su comportamiento térmico-mecánico se pueden establecer tres grupos de plásticos: los termoplásticos, los elastómeros y los termoestables.

Los materiales *termoplásticos* son aquellos plásticos que tras un aporte calórico suficiente se vuelven deformables, adquieren plasticidad y abandonan el estado sólido. Alcanzan de este modo un estado viscoso-líquido. Cuando el aporte calórico cesa y se

enfrian a temperatura ambiente, vuelven a adquirir el estado sólido y son capaces de absorber esfuerzos mecánicos. De este modo, los semifabricados termoplásticos pueden pasar a un estado elástico, similar al de la goma blanda pudiendo modificar su forma por doblado, por conformado al vacío, etc., pueden soldarse y sus desechos son reciclables, aspecto interesante a la hora de intentar resolver la problemática que este tipo de residuos genera. Dentro de este grupo de plásticos se encuentran el polietileno, el polipropileno, el 1-polibuteno, el poliestireno y el policloruro de vinilo (PVC).

Existe otro tipo de plásticos que a pesar del aporte de calor no adquieren plasticidad resultando imposible su moldeo. Dentro de este tipo de plásticos se encuentran los elastómeros y los termoestables que se diferencian entre sí por la consistencia que presentan a temperatura ambiente. Aquellos plásticos que a temperatura ambiente tienen una consistencia elástica y gomosa se denominan *elastómeros*, mientras que aquellos materiales que a temperatura ambiente presentan una consistencia dura y rígida se llaman *termoestables*. Al primer grupo pertenecen plásticos como el caucho o las gomas, mientras que ejemplos del segundo grupo son los fenoplastos o plásticos de fenol-formaldehído.

Los plásticos pertenecientes a ambos grupos no son termoconformables ni soldables y sus desechos no son reciclables dado que no se pueden moldear por acción del calor y no pueden ser aprovechados para la obtención de otros productos (reciclado secundario).

Aparte de estas características de los materiales plásticos en función de su comportamiento frente al calor, la polaridad que presente el polímero y sus aditivos influyen en gran medida en las propiedades físicas, químicas y mecánicas del producto final. Así, propiedades como la resistencia mecánica, dureza, rigidez, resistencia a la deformación por calor y absorción de agua y humedad, aumentan cuando se incrementa la polaridad del plástico. Por el contrario, la dilatación térmica, el poder de aislamiento eléctrico y la tendencia a acumular cargas electrostáticas disminuyen al aumentar la polaridad del mismo [4].

1.1.1. Polietileno

El polietileno pertenece al grupo de los plásticos conocidos como termoplásticos. Está formado únicamente por átomos de carbono e hidrógeno enlazados en unidades $\sim(\text{CH}_2-\text{CH}_2)\sim$ a lo largo de la cadena polimérica.

Los polímeros de etileno son hidrocarburos saturados de alto peso molecular cuyo comportamiento químico es muy similar al de las parafinas. Las macromoléculas de estos polímeros no están unidas químicamente entre sí, excepto en las variedades de polietilenos reticulados. Es un material semicristalino que presenta una estructura molecular simétrica y una gran tendencia a cristalizar.

Existen varios tipos de polietilenos en función del grado de ramificación de las cadenas, aspecto del que dependen ciertas características físicas de los mismos. El polietileno de alta densidad (HDPE) está constituido por macromoléculas poco ramificadas, tiene gran cristalinidad y una alta resistencia. Por su parte, el polietileno de baja densidad (LDPE) está formado por macromoléculas muy ramificadas y presenta un grado de cristalinidad y una resistencia menor que el polietileno de alta densidad.

Existe además un polietileno con propiedades intermedias a las del HDPE y el LDPE conocido como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El LLDPE se distingue del LDPE y el HDPE, sobre todo, por su mayor resistencia a la tracción, al desgarramiento progresivo y a la perforación, mejor resistencia al impacto a temperaturas muy bajas y mejor resistencia a la termofisuración.

Tabla 1. *Propiedades de los distintos tipos de polietilenos.*

Tipos PE	Grado de ramificación	Intervalo fusión ° C	Densidad aparente g/ml	Resistencia, dureza	Alargamiento	T ^a límite de uso
LDPE	Alto	105-110	0.86-0.92	Escasa	Altos	+80
LLDPE	Medio	115-125	0.92-0.94	Media	Medios	+120
HDPE	Bajo	125-135	0.94-0.96	Alta	Bajos	

En comparación con la mayoría de plásticos, el polietileno presenta una menor resistencia, menor dureza y rigidez. Por el contrario presenta una gran capacidad de ser estirado y una resistencia al impacto muy alta incluso a bajas temperaturas. En general, este polímero tiene un tacto ceroso y una gran dilatación térmica, sobre todo el polietileno de baja densidad.

Presenta, asimismo, una excelente resistencia a ácidos, bases, líquidos orgánicos polares, aceites y grasas. En general no resiste la intemperie, hecho que se puede paliar con la adición de negro de humo o de determinados pigmentos y antioxidantes.

En resumen, el polietileno es un termoplástico estándar, que presenta una de las mayores cuotas de fabricación debido a que sus buenas propiedades y su facilidad de modificación lo hacen apto para una gran cantidad de aplicaciones como puede ser en la fabricación de contenedores, juguetes, utensilios domésticos, etc [4,5].

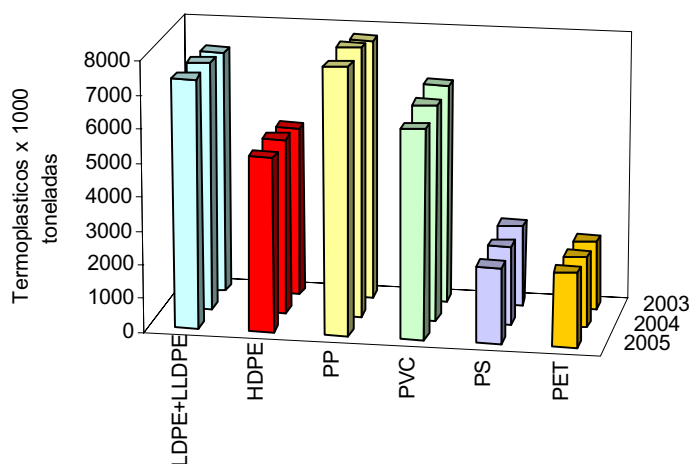


Figura 4. Demanda de plásticos en Europa del Este.

En la figura 4 se muestra la demanda de los distintos tipos de plásticos en Europa del Este durante los años 2003, 2004 y 2005. Como puede observarse, el polietileno, tanto de alta como de baja densidad (HDPE, LDPE), es uno de los polímeros que presenta mayor índice de uso en los años evaluados, por lo que este tipo de termoplástico tendrá una

presencia importante en los residuos sólidos urbanos [3]. Debido a su carácter termoplástico es, por tanto, reciclable, aspecto muy importante a la hora de evaluar su posible eliminación.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Existen una serie de técnicas de eliminación de los residuos sólidos urbanos que han sido utilizadas durante muchos años. El fundamento de cada una de ellas, así como las ventajas e inconveniente que presentan se comentan a continuación.

2.1. USO DE LOS VERTEDEROS SANITARIOS

Constituye uno de los primeros intentos de eliminación de residuos.

El tratamiento mediante vertido y cremación era conocido por las civilizaciones antiguas, pero no es hasta bien entrado el siglo XIX cuando comienza a desarrollarse un sistema de recogida y tratamiento sistemático de residuos. Hasta entonces era muy común arrojar basuras en las calles sin pavimentar provocando la aparición de plagas y epidemias capaces de asolar países y continentes enteros.

Es entre 1930 y 1939, en California, donde surge por primera vez el método de “excavar y tapar” conocido como vertido sanitario.

Los vertederos sanitarios consisten en depresiones o zanjas naturales o artificiales en los cuales se depositan los residuos. Estas basuras son comprimidas hasta el menor volumen posible y cubiertas con tierra u otro material. Posteriormente se apisonan de forma sistemática e higiénica.

Los vertederos bien proyectados ofrecen varias ventajas como es el hecho de que resultan económicos y flexibles, necesitan una inversión de capital relativamente pequeña y pueden favorecer el uso como tierras cultivables de ciertas zonas que de otro modo serían inprovechables. Además, admiten la mayoría de las clases de residuos sólidos existentes sin discriminación, no producen prácticamente ninguna contaminación del aire, permitiendo una eliminación final y completa de los residuos.

Por otro lado, presenta algunos inconvenientes como es el hecho de que el vertido de residuos abarca enormes extensiones de tierra y supone el traslado de los residuos a distancias considerables en comparación con otros métodos de eliminación. Por otro lado, a pesar de que, realizando una cuidada selección del terreno a utilizar y un adecuado mantenimiento del vertedero se puede disponer de una técnica económica de eliminación de residuos [6], la aceptación social no es unánime y estos vertederos tienden a confundirse con basureros.

2.2. TRATAMIENTO BACTERIOLÓGICO DE LOS RESIDUOS

Dado que los residuos sólidos urbanos contienen materia orgánica en mayor o menor medida, un tratamiento bacteriológico de los mismos puede ser adecuado para la eliminación de dicha fracción de las basuras, reduciendo de este modo su volumen. Los procesos de tratamiento bacteriológico para la eliminación de residuos urbanos se iniciaron en los primeros años de la década de 1920.

Este método consiste en la degradación bioquímica de las materias orgánicas para convertirlas en un compuesto similar al mantillo o abono, higiénicamente inofensivo y que no produce molestias. Esta descomposición rápida, pero parcial, de las materias orgánicas, sólidas húmedas, se lleva a cabo mediante la acción de microorganismos aerobios en condiciones controladas.

La eliminación de residuos mediante un tratamiento bacteriológico presenta una serie de ventajas:

1. Es la única técnica actual de eliminación de residuos que permite reutilizar los residuos orgánicos.

2. Es aplicable a una gran cantidad de residuos industriales como los procedentes de las fábricas de productos cárnicos, de papel, de las serrerías, de las fábricas de curtidos, de las ganaderías y de las fábricas de conservas.

3. Es posible recuperar trapos, vidrio, cartón, papel, botes y metal de las estaciones de tratamiento bacteriológico, que pueden eliminarse mediante otras técnicas o reutilizarse.

4. Es posible reducir los gastos de transporte de los residuos hasta el lugar de tratamiento si la estación de tratamiento bacteriológico se encuentra bien localizada.

5. El clima no afecta a las estaciones de tratamiento cerradas.

Pero este método también reúne una serie de inconvenientes:

1. Presenta elevados gastos de instalación y explotación.

2. No se conoce con exactitud si, siempre, el producto final que resulta de cada tratamiento tendrá utilidad posterior o no.

3. Es necesario eliminar por separado los residuos que deterioran las trituradoras como neumáticos, piedras grandes, etc.

4. Si en el material a tratar se encuentran botes y botellas, se deben retirar y eliminar por separado de lo contrario serán triturados con la materia orgánica reduciendo de este modo la calidad del producto final.

5. Es difícil encontrar emplazamiento para la estación de tratamiento bacteriológico ya que, socialmente, se consideran molestas [6].

2.3. USO DE TÉCNICAS DE RECICLADO

Por reciclaje se entiende el aprovechamiento de las materias útiles que aparecen habitualmente en las basuras [1].

No existe una evidencia clara de cuando comenzó a aplicarse el reciclado de los plásticos, pero se estima que el primer esfuerzo importante en este sentido fue

protagonizado por la industria y se produjo a finales de los años 60 e inicios de los 70. Este hecho fue impulsado por una serie de factores.

Por una parte, en 1969 la producción total de plásticos alcanzó la alarmante cifra de 8.5 millones de toneladas, de los cuales el 78 % eran termoplásticos y con posibilidad de ser reciclados. La industria del envasado estaba en pleno crecimiento siendo la responsable de la producción de una gran cantidad de los plásticos elaborados en ese momento. Por otro lado, durante los años 70, el precio de los materiales plásticos aumentó y se produjo una escasez de los mismos como resultado del aumento de los precios del petróleo. Esta combinación de factores llevó a un esfuerzo cada vez más creciente en el reciclado de plásticos para obtener este tipo de materiales a un precio razonable. Muchas de las técnicas de reciclado desarrolladas durante esta época sentaron los inicios de las técnicas actuales. Muchos proyectos nunca salieron del laboratorio, otros sólo se desarrollaron a nivel de planta piloto, mientras que otros estaban encaminados directamente a la comercialización [2].

Actualmente, existen cuatro técnicas de reciclado de los plásticos presentes en los residuos sólidos urbanos:

- Reciclado primario: se define como el reciclado industrial en el cual los plásticos presentes en la basura son mezclados con resina virgen y reintroducidos en los procesos de fabricación de plásticos. Los nuevos productos obtenidos presentan características similares a las de los productos originales.
- Reciclado secundario: este proceso consiste en la conversión de los plásticos presentes en las basuras en nuevos productos mediante modificación de los mismos. No se fabrican nuevos plásticos, sólo se modifican los ya existentes. Estos nuevos productos no pueden reemplazar o competir con productos obtenidos a partir de resinas plásticas vírgenes, pero son capaces de reemplazar materiales como madera o plásticos en aplicaciones que no requieran características tan especiales o específicas como los plásticos de nueva fabricación.
- Reciclado terciario: esta técnica de reciclado implica la degradación química de los plásticos. Los productos obtenidos mediante este procedimiento son materiales que

pueden ser utilizados como materias primas para la obtención de productos químicos o fuel.

- Reciclado cuaternario: este método involucra a las técnicas encaminadas a la recuperación de energía a partir de los plásticos presentes en las basuras [2].

En ocasiones esta clasificación se reduce a tres categorías incluyendo el reciclado terciario y el cuaternario en un sólo tipo de reciclado conocido como reciclado térmico.

De entre todas las posibilidades existentes, en Europa del Este, la recuperación de energía ha constituido la principal vía de reciclado de plásticos desde el año 1993, aumentando su aplicación progresivamente hasta representar el 22.5 % del plástico total recogido en el año 2003 (Tabla 2) [3].

Tabla 2. *Reciclado de plásticos en Europa del Este (en miles de toneladas).*

	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Total de plásticos recogidos	18457	19166	19341	19980	20607	21150
Reciclado secundario	1614	1888	2213	2521	2808	3130
Reciclado terciario	361	346	329	298	330	350
Recuperación de energía	3834	3949	4411	4583	4678	4750
Total de plásticos reciclados	31 %	32 %	36 %	37 %	38 %	39 %

2.3.1. Reciclado secundario o reciclado mecánico

Se conoce habitualmente como el auténtico reciclado y consiste en convertir los productos plásticos en otros productos que puedan ser reutilizados.

El proceso comienza con la separación de los plásticos del resto de componentes de los residuos sólidos urbanos. Este paso ha de realizarse principalmente a mano, si no ha habido una recogida selectiva previa. Posteriormente, el material plástico es granulado, fundido o parcialmente fundido y moldeado para dar lugar a otros productos [7-9]. Pero este método de reciclado presenta una serie de limitaciones de uso, como es el hecho de que