



Escuela de Ingenieros Industriales y Civiles
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

**Simulación de un Proceso de Pirólisis
de Plásticos empleando ASPEN –
HYSYS**

Autora: D^a Fayna Rodríguez Mendoza
Tutor: Dr. D. Juan José Santana Rodríguez

**Simulación de un Proceso de Pirólisis de Plásticos empleando ASPEN –
HYSYS**

Autora

Tutor

D^a Fayna Rodríguez Mendoza

Dr. D. Juan José Santana Rodríguez

Las Palmas de Gran Canaria, julio 2015

Prólogo

La siguiente memoria contiene la información requerida para la simulación y análisis de sensibilidad de aquellos parámetros más relevantes relacionados con el proceso de pirolisis del polietileno. Se hace un ligero repaso sobre la problemática que genera el plástico como residuo, donde se pone de manifiesto la importancia de su gestión y de su reutilización. A la hora de seleccionar el tipo de residuo plástico a revalorizar, se hace un breve recorrido sobre la importancia de la química de los polímeros y sobre los polímeros más importantes, destacando alguna de sus propiedades más importantes. A continuación se analizan los factores que afectan a la recuperación de los residuos plásticos y los principales sistemas de recuperación. Una vez seleccionado el plástico a reutilizar y habiendo llegado a la conclusión de que la gasificación de los plásticos es una alternativa viable hoy en día, nos centramos en las principales tecnologías de pirólisis y gasificación de plásticos, haciendo un análisis de los principales factores que afectan al proceso. Con todo ello, se ha seleccionado un proceso de pirolisis para simular el proceso de gasificación del polietileno empleando Aspen Plus. Para concluir, se hace un breve estudio de los principales factores que afectan al proceso, como paso previo a la optimización del proceso.

INDICE

1. JUSTIFICACIÓN	1
1.1 Peticionario	2
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Introducción.....	3
2.2 Materias primas	5
2.3 Residuos de plásticos	5
2.3.1 Los Plásticos en los residuos sólidos urbanos	6
2.3.2 Los residuos Plásticos en Canarias	8
2.4 La industria del plástico	11
2.5 Los plásticos en el medio ambiente	12
2.5.1 Los plásticos en el medio marino	12
2.5.2 Emisiones tóxicas que afectan a la salud	13
3. LOS POLÍMEROS	15
3.1 Introducción histórica	15
3. 2 Definición de polímero	20
3.2.1 Polimerización	21
3.2.2 Estructura molecular.....	28
3.2.3 Constitución de los polímeros.....	28
3.2.3.1 Clasificación química de los polímeros	29
3.2.3.2 Clasificación según el número de unidades repetitivas	29
3.2.3.3 Clasificación según la Arquitectura de cadena.....	30
3.2.3.4 Clasificación según la Configuración de la cadena	31
3.2.3.5 Clasificación según su comportamiento mecánico.....	31
3.2.3.6 Clasificación Según su comportamiento térmico	32
3.2.3.7 Clasificación según su uso	33
3.2.4 Tamaño molecular	33
3.2.5 La estructura supramolecular.....	37
3.2.6 Cristalinidad de los polímeros	38
3.2.7 Fibras Poliméricas.....	43
3.2.8 Propiedades térmicas de los polímeros	44

3.2.9 Propiedades mecánicas de los polímeros	51
4. RECUPERACIÓN DE LOS PLÁSTICOS.....	57
4.1 Factores que afecta a la recuperación de residuos plásticos	57
4.2 Degradación de los plásticos	57
4.3 Incompatibilidad de los plásticos.....	57
4.4 Competencia frente al material virgen	59
5. SISTEMAS DE RECUPERACIÓN.....	63
5.1 Métodos para la clasificación de residuos plásticos.....	63
5.2 Separación por centrifugación	66
5.3 Tipos de reciclaje	68
5.3.1 Reutilización o Re-extrusión (Reciclaje Primario).....	68
5.3.2. Reciclaje Mecánico (Secundario).....	69
5.3.3 Reciclado químico (Terciario)	70
5.3.4 Recuperación Energética (Cuaternario).....	74
6. INTRODUCCIÓN AL MATERIAL UTILIZADO	75
6.1 El polietileno	75
6.1.1 Polietileno de alta densidad (<i>High-density polyethylene</i> , HDPE).....	76
6.1.2 Polietileno de baja densidad (<i>Low-density polyethylene</i> , LDPE).....	77
6.1.3 Polietileno lineal de baja densidad (<i>Linear Low-density polyethylene</i> ,.....	
LLDPE).....	78
7. PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN DE PLÁSTICOS	81
7.1 Introducción.....	81
7.2 Los productos de la pirólisis de plásticos	82
7.3 Parámetros que afectan a la pirólisis	83
7.3.1 Influencia del tipo de reactor utilizado	83
7.3.1.a Reactores discontinuos	83
7.3.1.b Reactor de lecho fluidizado	84
7.3.1.c Reactor tipo <i>Spouted bed</i>	87
7.3.1.d Reactor de tornillo.....	87
7.3.1.e Reactor extrusor	88
7.3.1.f Reactor de tanque	89
7.3.1.g Reactor de esferas	91
7.3.1.h Reactor “ <i>riser</i> ”	92

7.3.1.i Reactor de cono rotatorio	92
7.3.2 Influencia de la temperatura de pirólisis.....	94
7.3.3 Influencia de la velocidad de calentamiento	95
7.3.4 Influencia del tiempo de residencia.....	95
7.3.5 Cantidad de muestra y tamaño de partícula	95
7.3.6 Densidad y humedad de la muestra.....	96
7.3.7 Tipo de contacto material – catalizador.....	96
7.4 Mecanismos de reacción en la pirólisis de polietileno.....	97
7.5 Gasificación.....	101
7.5.1 Factores que afectan la gasificación.....	102
7.5.1.a Temperatura del proceso	102
7.5.1.b Tiempo de residencia	103
7.5.1.c Agente oxidante	103
7.5.1.d Materia prima	103
8. NUEVAS TECNOLOGÍAS EN PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN	105
8.1 Nuevas tecnologías en pirólisis	105
8.2 Nuevas tecnologías en gasificación	107
8.3 Ejemplos de Plantas Industriales Tratamiento de residuos plásticos	109
9. SIMULACIÓN DEL PROCESO.....	111
9.1 Introducción.....	111
9.2 Aspen Plus TM	111
9.3 Descripción del proceso	112
9.3.1 Justificación del proceso	112
9.3.2 Caracterización del proceso	113
9.3.3 Especificación de componentes.....	113
9.3.4 Definición de las características de los componentes	113
9.3.5 Selección de Modelos termodinámicos.....	115
9.3.6 Construcción de los modelos de reactores	128
9.3.7 Definición de corrientes y subcorrientes.....	129
9.3.8 Etapas del proceso	131
9.3.9 Simulación	134
10. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	157
10.1 Introducción.....	157
10.2 Análisis de sensibilidad empleando Aspen Plus	157

10.3 Resultados obtenidos.....	159
11. CONCLUSIONES.....	165
12. ANEXOS	167
13. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Producción mundial y Europea de plásticos: 1950-2013	3
Figura 2: Producción mundial de materiales plásticos 2013	4
Figura3: Esquema de producción general de plástico.....	4
Figura 4: Código de identificación de resinas de plástico.....	8
Figura 5: Recogida Selectiva de Envases Ligeros	9
Figura 6: Recogida de envases en los residuos urbanos año 2010 en Gran Canaria	11
Figura 7: Demanda de plásticos por segmentos en el 2013	11
Figura 8: Monómero en el polietileno (Etileno)	20
Figura 9: Polimerización por apertura de doble enlace.....	21
Figura 10: Curva energética de la homopolimerización	22
Figura 11: Tipos de co-polímero según el número de unidades repetitivas	30
Figura 12: Tipos de polímero según arquitectura.....	30
Figura 13: Tipos de polímero según su comportamiento térmico	32
Figura 14: Gráfico de la distribución de pesos moleculares para un polímero.....	34
Figura 15: Distribuciones de pesos moleculares de polímeros anómalos	36
Figura 16: Variación de la fuerza de tensión con el peso molecular de las molécula.....	36
Figura 17: Modelos más característicos del estado amorfo.....	38
Figura 18: Modelo de estado cristalino según Flory.....	38
Figura 19: Polímero plegado sobre sí mismo	40
Figura 20: Estructura lamelar	40
Figura 21: Polímero plegado sobre sí mismo con zonas fuera del plegamiento.....	41
Figura 22: Disposición de las porciones cristalina y amorfa en una esferulita polimérica cristalina	41
Figura 23: Relación entre los modelos macroconformacionales	43
Figura 24: Disposición de las moléculas de polímero en una fibra	43
Figura 25: Empaquetamiento del Nylon 6,6.....	44
Figura 26: Dependencia Volumen específico y temperatura	46
Figura 27: Plastificantes	47
Figura 28: Gráficos calor y temperatura para un polímero cristalino (izquierda) y para uno amorfo (derecha).....	48
Figura 29: Serie de polímeros metacrilatos con sus correspondientes Tg.....	50
Figura 30: Gráfico de tensión y elongación	53
Figura 31: Gráfico de tensión y deformación para un polímero flexible.....	53
Figura 32: Gráfico de la tenacidad	54
Figura 33: Comportamiento mecánico de varios tipos de polímeros.....	55

Figura 34: Rangos de transformación de distintos materiales poliméricos	58
Figura 35: Esquema general de la separación de residuos plásticos mediante flotación	65
Figura 36: Esquema de los 4 tipos de recuperación de desechos plásticos	69
Figura 37: Esquema de los procesos de reciclado químico.....	72
Figura 38: Polimerización del Polietileno	75
Figura 39: Estructura molecular del HDPE.....	76
Figura 40: Estructura molecular de un LDPE	78
Figura 41: Esquema de la estructura del polietileno de alta densidad (HDPE), de baja densidad (LDPE) y lineal de baja densidad (LLDPE).....	79
Figura 42: Esquema de productos resultantes de la pirólisis.....	81
Figura 43: Diagrama esquemáticos de reactor de lecho fluidizado circulante (CFB)	85
Figura 44: Diagrama esquemático de un reactor “ <i>spouted bed</i> ” (lecho en surtidor)	86
Figura 45: Diagrama esquemático de un reactor de tornillo	88
Figura 46: Diagrama esquemático de un reactor extrusor.....	89
Figura 47: Diagrama esquemáticos de un reactor de tanque agitado.....	89
Figura 48: Diagrama esquemáticos de un reactor de esferas	91
Figura 49: Diagrama esquemáticos de un reactor “ <i>riser</i> ”	92
Figura 50: Diagrama esquemático de un reactor de cono rotatorio acoplado con una zona de combustión (IFB)	93
Figura 51: Algoritmo de desarrollo de la simulación	130
Figura 52: Diagrama de bloques del proceso en <i>Aspen Plus</i>	131
Figura 53: Pantalla de inicio de <i>Aspen Plus</i>	135
Figura 54: Ventana para la selección de elementos básicos simulación.....	136
Figura 55: Ventana creación componentes de la simulación	137
Figura 56: Ventana selección de los componentes de la simulación	137
Figura 57: Ventana definición de componentes	139
Figura 58: Selección parámetros de densidad y entalpía para un <i>nonconventional solid</i>	140
Figura 59: Ventana selección del modelo termodinámico	141
Figura 60: Ventana selección corrientes	141
Figura 61: Ventana introducción variables termodinámicas del PE.....	142
Figura 62: Ventana introducción del análisis "PROXANAL"	143
Figura 63: Ventana introducción del análisis "ULTANAL"	143
Figura 64: Ventana introducción variables termodinámicas del Aire.....	144
Figura 65: Ventana introducción variables termodinámicas del agua	145
Figura 66: Ventana selección bloques	145
Figura 67: Características de los bloque seleccionados	146
Figura 68: Variables de selección en el bloque <i>RStoic</i>	147

Figura 69: Definición de la reacción.....	147
Figura 70: Reacción en el Secador	148
Figura 71: Definición de reacciones en paralelo	148
Figura 72: Cálculo de calores de reacción	149
Figura 73: Especificaciones del módulo	150
Figura 74: Selección del rendimiento	150
Figura 75: Ventana introducción variables termodinámicas	151
Figura 76: Ventana introducción reacciones Gasificador	152
Figura 77: Ventana introducción parámetros del mezclador.....	153
Figura 78: Ventana introducción variables separador	153
Figura 79: Variación de agua y reacción en el secador.....	154
Figura 80: Balances de materia y energéticos en el Secador.....	154
Figura 81: Balances de materia y energéticos en el mezclador	154
Figura 82: Balances de materia y energéticos en el separador	155
Figura 83: Balances de materia y energéticos en el pirolizador	155
Figura 84: Balances de materia y energéticos en el gasificador	156
Figura 85: Ventana introducción del análisis sensibilidad "Vary"	157
Figura 86: Ventana introducción del análisis sensibilidad datos.....	158
Figura 87: Ventana introducción del análisis sensibilidad "Define"	158
Figura 88: Variación de los caudales de CH ₄ y el H ₂ con el flujo de vapor.....	159
Figura 89: Variación de los caudales de los productos de gasificación con el flujo de vapor	160
Figura 90: Análisis de sensibilidad del CH ₄ y el H ₂ respecto al flujo de aire.....	161
Figura 91: Análisis de sensibilidad de los productos con variación de flujo de aire	162
Figura 92: Análisis de sensibilidad con variación de presión en el gasificador.	163

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Reducción Cantidad de plásticos empleada en diferentes artículos	6
Tabla 2: Usos más frecuentes de los diferentes materiales poliméricos	7
Tabla 3: Dependencia del grado de polimerización en la tasa de conversión en una reacción de crecimiento gradual.....	22
Tabla 4: Polímeros más comunes que se obtiene por adición	25
Tabla 5: Polímeros más comunes que se obtienen por condensación	26
Tabla 6: Propiedades por tipo de polimerización	27
Tabla 7: Compatibilidades de materiales plásticos (información técnica suministrada por Bayer)	59
Tabla 8: Densidades y porcentaje en los RSU de los principales polímeros	64
Tabla 9: Poder calorífico de algunos plásticos comparados con combustibles comunes	74
Tabla 10: Propiedades de los distintos tipos de Polietileno.....	79
Tabla 11: Características de los procesos de pirólisis.....	97
Tabla 12: Ejemplos de diferentes hornos rotatorios.....	107
Tabla 13: Selección de las características de los componentes	114
Tabla 14: Modelos de coeficientes de actividad recomendados	119
Tabla 15: Aplicación de métodos de coeficiente de actividad	119
Tabla 16: Paquetes básicos recomendados en función del tipo de proceso.....	120
Tabla 17: Ecuaciones de estado disponibles	122
Tabla 18: Modelos de actividad disponibles	122
Tabla 19: Modelos de Presión de vapor disponibles.....	122
Tabla 20: Otros modelos disponibles	122
Tabla 21: Definición de corrientes y subcorrientes	129
Tabla 22: Sumario de Reacciones de gasificación.....	132
Tabla 23: Etapas del proceso.....	134
Tabla 24: Reacción química en diferentes rangos de temperaturas.....	134
Tabla 25: Lista de componentes simulación	137
Tabla 26: Proximate y Ultimate Analysis del combustible PE usado en este estudio	139
Tabla 27: Variables alimentación PE.....	142
Tabla 28: Variables alimentación Aire	144
Tabla 29: Variables alimentación Agua.....	144
Tabla 30: Parámetros funcionamiento módulo <i>RStoic</i>	146
Tabla 31: Parámetros funcionamiento módulo <i>RYield</i>	149
Tabla 32: Parámetros funcionamiento módulo <i>RGibbs</i>	151
Tabla 33: Parámetros de funcionamiento módulo Mixer	152
Tabla 34: Valores del parámetro de no aletoriedad de la ecuación NRTL.....	168

1. JUSTIFICACIÓN.

El consumo de materiales plásticos es enorme y ha ido creciendo constantemente en vista de las ventajas derivadas de su versatilidad, costo relativamente bajo, y la durabilidad (debido a su alta estabilidad química y baja degradación). Algunos de los plásticos más utilizados son las poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, que tienen una producción y un consumo masivo, sobre todo en muchas aplicaciones, tales como envases, construcción, la electricidad y la electrónica, la agricultura y la atención a la salud. A su vez, la propiedad de alta durabilidad hace que la eliminación de los residuos plásticos sea un problema medioambiental muy grave, debido a que el desecho en vertedero sea la vía de eliminación más utilizada. Los desechos plásticos pueden ser clasificados como residuos plásticos industriales y municipales de acuerdo a sus orígenes; estos grupos tienen diferentes cualidades y propiedades y son sometidos a diferentes estrategias para su tratamiento.

Por la baja degradabilidad de éste tipo de residuo hace que la eliminación en vertederos no sea la más adecuada [1]; por otro lado, la revalorización de dichos residuos con la combustión para la obtención de energía lleva consigo la generación de gases tóxicos desprendidos durante el proceso, con los problemas medio ambientales que ello ocasiona. Es por ello, que el reciclado y la recuperación de materiales poliméricos adquieran especial interés en nuestros días [2].

En el libro verde sobre una estrategia europea frente a los residuos de plásticos en el medio ambiente [3] nos dice que gestionar mejor los desechos de plásticos no solo plantea dificultades, sino que también ofrece oportunidades. Aunque el plástico es un material completamente reciclable, solo una pequeña fracción de los desechos de plásticos se recicla en la actualidad. Mejorar el reciclaje contribuiría al logro de los objetivos de la Hoja de ruta hacia una Europa eficiente en el uso de los recursos y ayudaría a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y las importaciones de materias primas y combustibles fósiles. La adopción de medidas adecuadamente diseñadas para el reciclaje del plástico puede mejorar también la competitividad y crear nuevas actividades económicas y puestos de trabajo.

Los esfuerzos por recuperar estos materiales y transformarlos en recursos aprovechables han sido muchos y han estado auspiciados por las legislaciones nacionales y comunitarias. La nueva Directiva Marco de Residuos de 2008 [4] tiene como claro objetivo reducir la generación de residuos y su impacto sobre la salud y el medio ambiente. Para ello se basa en la jerarquía clásica de cinco principios que deben cumplirse, y que son: reducir la generación de residuos; reutilizar los objetos o componentes; reciclar los materiales; recuperar y valorizar energéticamente los materiales que no puedan ser reciclados; y vertido final de los residuos que no puedan someterse a ningún tratamiento de los mencionados. El objetivo es que, para el año 2020 al menos el 50% del papel, metal, plástico

y vidrio procedente de residuos domésticos o asimilables a éstos pueda ser recuperado para su reutilización o reciclado.

Otra novedad relevante que recoge esta Directiva es la exclusión de la categoría de reciclado de todos aquellos tratamientos físicos o químicos cuyo producto final vaya a ser empleado como combustible, debiendo considerarse como valorización energética.

La imposición legal de reducir las tasas de deposición en vertedero, la imposibilidad para incrementar la capacidad de incineración en muchos países, debido en gran medida al rechazo social, y ciertas limitaciones del reciclado mecánico, entre las que destacan la necesidad de segregar los distintos tipos de polímeros y el reducido número de ciclos de fusión y moldeo que un mismo material puede soportar manteniendo una calidad aceptable [5], son algunos de los principales motivos que llevaron a buscar otros procesos alternativos para la valorización de los residuos plásticos. Desde otro punto de vista, el de los productos resultantes, surgen nuevos motivos para desarrollar tratamientos químicos. La creciente necesidad de materias primas para la industria, así como de combustibles, hace necesaria la búsqueda de nuevas fuentes para estos recursos, fuentes que sean accesibles y económicamente competitivas. En este sentido, los residuos plásticos presentan dos grandes ventajas. Por una parte, se generan en elevadas cantidades, y por otra parte son un recurso barato para la industria.

1.1. Peticionario.

El petionario de este proyecto es la Escuela de Ingenierías Industriales y Civiles de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, como parte del programa formativo de la titulación de Grado en Ingeniero Químico Industrial.

2. ANTECEDENTES.

2.1. Introducción.

El plástico es un material relativamente nuevo que no se empezó a producir a nivel industrial hasta 1972. Hoy en día está presente en todos los productos industriales y de consumo, y la vida moderna es inconcebible sin él. Al mismo tiempo, esas características que hacen el plástico tan útil, como su durabilidad, su ligereza y su bajo coste, hacen también que su eliminación resulte problemática. La producción durante los últimos diez años ha sido equivalente a la de todo el siglo XX. Se calcula que (en el supuesto de que se mantenga la situación actual) en 2020 se comercializarán en la UE 66,5 Mt de plástico y que la producción mundial de plásticos podría triplicarse de aquí a 2057.

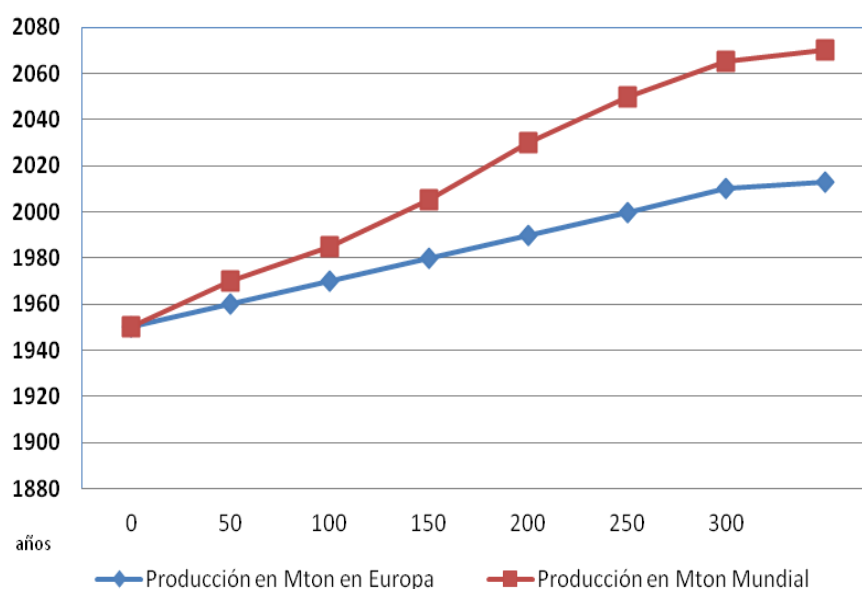


Figura 1: Producción Mundial y Europea de plásticos: 1950-2013 (Fuente: www.Plasticseurope.es)

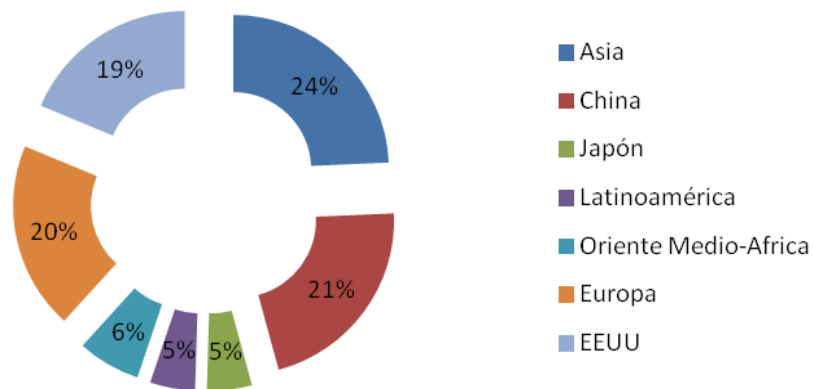


Figura 2: Producción mundial de materiales plásticos 2013, total 299 Mt (Fuente: www.Plasticseurope.es)

La producción que polímeros sigue el esquema que se muestra en la **Figura 3**. En el lado de los elementos aportados se incluyen monómeros, co-monómeros, catalizadores y disolventes, así como energía y agua, mientras que en el lado de los elementos producidos se observan, además del producto, efluentes gaseosos, aguas residuales y residuos.

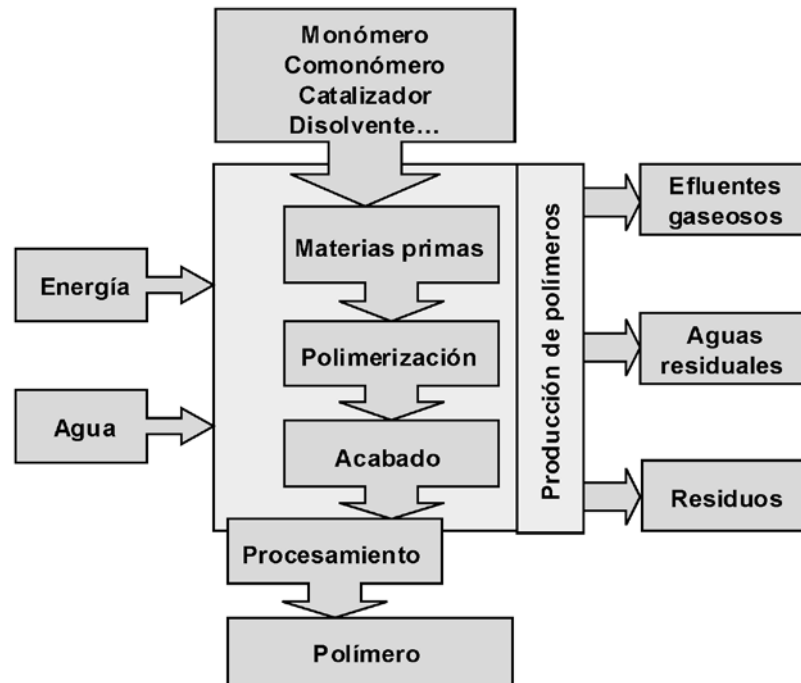


Figura 3: Esquema de producción general de plástico

2.2. Materias primas.

El proceso propiamente dicho de producción de polímeros requiere a causa de la naturaleza del proceso unas materias primas extremadamente puras. Por lo tanto, antes de utilizar estas materias hay que eliminar los productos secundarios procedentes de la síntesis de monómeros, las impurezas de los contenedores de almacenamiento, el oxígeno, los productos de degradación o los estabilizantes añadidos para el transporte.

Para obtener productos con un peso molecular extremadamente elevado, una pureza general del 99,99 % no suele ser suficiente. En estos casos, es necesario obtener una pureza del 99,9999 %, como sucede en el caso del politetrafluoroetileno. Asimismo, se toman precauciones especiales para evitar la presencia de oxígeno por motivos de seguridad e impurezas, que interfieren en el proceso. En algunas ocasiones se puede aceptar la presencia de elementos inertes, como el nitrógeno o los gases no reactivos, hasta un nivel determinado de partes por millón.

Las unidades de purificación general, como la destilación, extracción o cristalización fraccionada, suelen ser parte del suministro de monómeros. Los monómeros más habituales se describen en el documento BREF [6] relativo a productos químicos orgánicos de gran volumen (LVOC). En caso de que la unidad de polimerización requiera una calidad de monómero específica, y la purificación adicional necesaria se integre en la instalación de polímeros, se incluirá en este documento.

Los grupos más importantes de monómeros son:

- Etileno, propileno, butadieno, isopropeno, estireno;
- cloruro de vinilo, ésteres de vinilo, éteres de vinilo, cloropreno;
- ésteres acrílicos y metacrílicos, -amidas y -nitrilos;
- ácido adípico, diamina de hexametileno, caprolactama;
- ácido tereftálico, etilenglicol;
- formaldehído;
- aromáticos, como fenol, cresol, bisfenol A;
- anhídrido maleico.

2.3. Residuos de plásticos.

La producción de plástico aumenta con el PIB y lleva asociado un incremento global de la generación de desechos de plásticos, que entre 2008 y 2015 será de 5,7 Mt (23 %). Esta evolución está impulsada

principalmente por un incremento del 24 % en el sector de los envases y forma parte de una tendencia ininterrumpida de incremento de los desechos de plásticos en Europa. Si no mejoran el diseño de los productos y las medidas de gestión de los residuos, los desechos de plásticos aumentarán en la UE al aumentar la producción.

Las tendencias observadas en la UE se acentuarán probablemente en las economías que están creciendo a un ritmo más rápido, como la India, China, Brasil e Indonesia, pero también en los países en desarrollo. Según las previsiones, la población mundial crecerá en 790 millones de habitantes cada decenio y podría superar los 9 000 millones de habitantes en 2050, con una nueva clase media de unos 2 000 millones de personas. Esto incrementará probablemente la demanda de plástico y la cantidad de desechos de plásticos en todo el mundo.

2.3.1. Los Plásticos en los residuos sólidos urbanos.

Los plásticos se encuentran presentes en todos los sectores, pero es como material de envase y embalaje donde más se utilizan debido a una serie de ventajas:

- Son ligeros, y por tanto se reducen los gastos de transporte, permitiendo transportar más producto con menos envase, con lo que se consigue una mayor economía.
- Facilidad y economía de transformación.
- Son duraderos y a menudo proporcionan un recipiente más seguro. En variedad de usos la sustitución del vidrio por plástico evita accidentes, roturas, cortes.
- Pueden fabricarse en infinidad de formas y presentarse en forma rígida o flexible.
- Son aislantes térmicos, acústicos y eléctricos.
- Pueden ser especialmente aptos para ser usados con alimentos húmedos y en el microondas.

Tabla 1: Reducción Cantidad de plásticos empleada en diferentes artículos

Artículo	Peso en 1970 (g)	Peso en 1990 (g)	Reducción (%)
Bolsa de supermercado	23	6,5	70
Vaso de yogur de PS	6,5	3,5	45
Botella de PET	66	42	35

Atendiendo a las características citadas, es fácil encontrar aplicaciones que mejoren la calidad de vida, desde embalajes a cables eléctricos, carcasas de electrodomésticos, films protección, envases, ventanas, salpicaderos de automóviles, y un largo etcétera. La lista es tan amplia que resulta sorprendente la rapidez con la que se ha generado. Esta diversificación ha dado pie, por ejemplo, a la necesidad de crear un código de identificación de materias plásticas, que facilite la clasificación de las mismas.

Tabla 2: Usos más frecuentes de los diferentes materiales poliméricos.

Tipo de Polímero	Usos comunes
PET Tereftalato de Polietileno	Envases para alimentos como: aderezos, mermeladas, jaleas, refrescos, agua, etc.
HDPE Polietileno de alta densidad	Algunas bolsas de supermercado, bolsas para congelar, envases de leche, helado, jugos, champú, detergentes, químicos, cubetas, etc.
PVC Policloruro de vinilo	Envases para plomería, tuberías, mangueras, suelas para zapatos, cables, correos para reloj, etc.
LDPE Polietileno de baja densidad	Película de empaque, bolsas de basura, envases para laboratorio, etc.
PP Polipropileno	Bolsas para frituras, equipos de jardinería, cajas para alimentos, cintas para empacar, envases para uso veterinario, etc.
PS Poliestireno	Cajas para discos compactos, cubiertos de plástico, imitaciones de cristal, juguetes, etc.



Figura 4: Código de identificación de resinas de plástico.

Si se analiza el consumo de los diferentes tipos de plásticos que se producen se observa como el consumo se centra en unos pocos tipos de materiales, como son el HDPE, LDPE, PP, PS y PVC. Estos plásticos suponen más del 70 % del total de polímeros que se consumen en España. Este aumento en el consumo de materiales poliméricos supone junto a otros factores un incremento en los residuos generados.

No obstante, hay que resaltar el problema que presentan los plásticos como residuos, se trata de un tipo de material con una densidad muy baja. Lo que para su uso y aplicación es una ventaja, se convierte en un problema cuando éste pasa a ser residuo, ya que se trata de un tipo de residuo que pesa muy poco pero ocupa un volumen considerable.

Este hecho y el aumento producido en la generación de residuos, ha determinado el nacimiento de toda una normativa referente a su gestión, que está evolucionando muy rápido debido a la aparición de nuevas tendencias en favor del reciclado y la reutilización de tales residuos. Dichas metodologías de gestión tienen como principal objetivo la reducción del volumen de los residuos generados; que puede conseguirse, básicamente, por dos vías, la primera de ellas es la disminución en la generación de residuos, limitando o aprovechando más las materias primas disponibles; y la segunda reciclando o transformando los residuos de tal forma que sean útiles para otras aplicaciones.

2.3.2. Los Residuos plásticos en Canarias.

Los envases de plástico, de metal y brick provienen de los residuos domiciliarios por medio de su recogida selectiva en los contenedores amarillos y de las recogidas específicas puerta a puerta que realizan directamente los gestores autorizados (entidades e instituciones, hoteles, centros comerciales, comercios, industrias, etc.), aunque una parte proviene del tratamiento que se realiza con la fracción mezcla de los contenedores grises (en algunos casos verde oscuro) en los complejos ambientales. Todos los envases que provienen de los contenedores amarillos llegan a los complejos

ambientales para su clasificación para su posterior entrega a los gestores autorizados para su tratamiento, ya sea en Canarias, ya sea en la Península, según de la isla de que se trate y de los acuerdos concertados por los diferentes Cabildos.

Según datos del Gobierno de Canarias, la aportación en Canarias de estos envases proveniente de la recogida selectiva domiciliaria en 2012 fue de 7,07 kg por habitante, con un total de 14.971 toneladas y no se cuenta con datos desagregados por tipo para estos envases (aunque en su informe se indica como fuente de datos ECOEMBES, la cantidad total publicada por el SIG, unas 15.890 toneladas en total, es algo mayor, por lo que entendemos que esta diferencia se podría deber a que el SIG ya ha incluido las otras vías de recuperación en esta cantidad (recogidas específicas gestores y fracción mezcla). Actualmente sólo existe en Canarias una empresa, PLASCAN, S.A., perteneciente al Grupo Martínez Cano, que es únicamente reciclador y trata los siguientes tipos de envases procedentes de las plantas de clasificación de los complejos ambientales de todas las islas, por los cuales puja ante ECOEMBES en subasta pública por un periodo determinado a los cuales hay que sumar los procedentes de recogidas específicas puerta a puerta (incluso industriales y agrícolas).

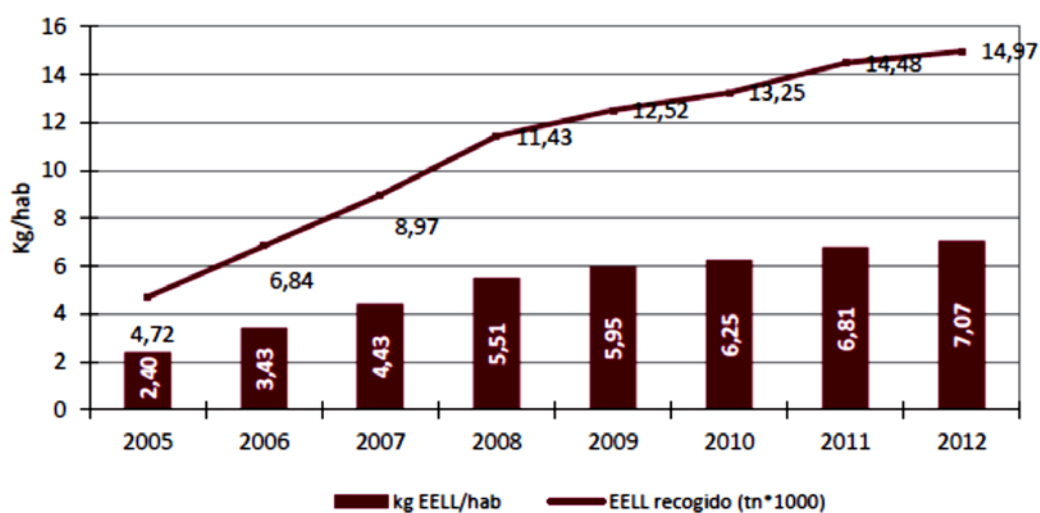


Figura 5: Recogida Selectiva de Envases Ligeros (Fuente: Informe de Coyuntura Ambiental 2012. Residuos. Gobierno de Canarias).

El Plan Integral de Residuos de Canarias, en adelante PIRCAN, aprobado por Consejo de Gobierno el 13 de mayo de 1997, surgió como un instrumento que permitiera coordinar las distintas acciones a llevar a cabo en el campo de los residuos generados en las Islas Canarias, teniendo en cuenta las directrices emanadas de la Unión Europea y adaptando éstas a las peculiaridades canarias tales como la doble insularidad, territorio ultra periférico, imposibilidad de aprovechar economías de escala y,

el alto peso específico del sector turístico, que puede verse afectado por la vulnerabilidad ambiental de las islas.

En este plan, que abarca todos los residuos generados en la Comunidad Autónoma de Canarias, se inscriben las siguientes categorías:

- Residuos Sólidos Urbanos
- Residuos Industriales
- Residuos Sanitarios
- Residuos Agrícolas y Ganaderos
- Residuos Forestales

Haciendo suyos los objetivos del PIRCAN y con sujeción a lo establecido en los correspondientes Planes Insulares de Ordenación, cada Cabildo Insular aprobará un Plan Director de Residuos. En definitiva, estos planes han de servir de marco de referencia para instrumentar todas las actuaciones necesarias para una correcta gestión de los residuos urbanos en cada isla.

Estos planes abarcan desde el grado de contenerización necesario para atender de forma óptima a los productores, hasta el ordenamiento espacial de cada una de las islas con el fin de racionalizar y homogeneizar el sistema de gestión.

Actualmente, la Consejería de Política Territorial y Medio Ambiente, ya ha elaborado los planes directores correspondientes a las islas de Fuerteventura, Lanzarote, Gran Canaria, La Gomera y El Hierro.

Cada Plan Director es específico para cada una de las islas, si bien se siguen unos criterios comunes a la hora de concebir la planificación.

A continuación podemos ver desglosado en la Isla de Gran Canaria la generación de residuos de envases:

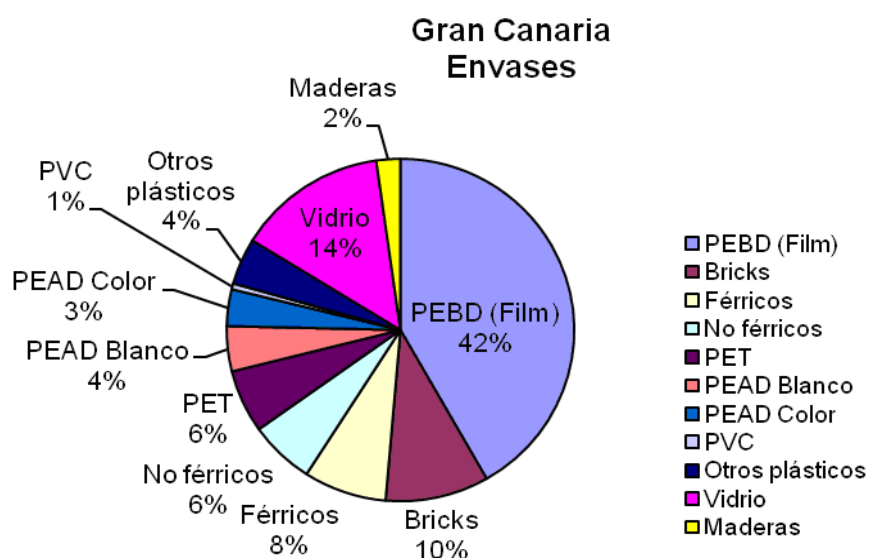


Figura 6: Recogida de envases en los residuos urbanos año 2010 en Gran Canaria (Fuente Gobierno de Canarias).

2.4. La industria del plástico.

La industria del plástico desempeña un papel económico importante en Europa: da empleo a alrededor de 1,45 millones de personas en más de 59 000 empresas y genera un volumen de negocios en la región de unos 300 000 millones EUR al año. El sector de la producción proporciona 167 000 puestos de trabajo y el de la transformación, 1,23 millones (EU-27, 2005-2011, ESTAT), principalmente en PYME.

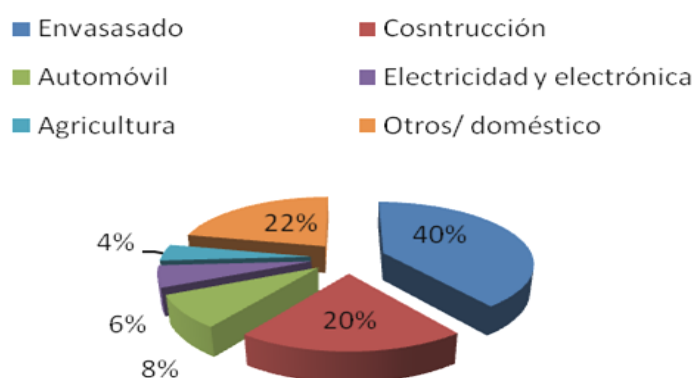


Figura 7: Demanda de plásticos por segmentos en el 2013 (Fuente: www.Plasticseurope.es).

En el sector de la gestión de los residuos, las actividades de recogida y clasificación de residuos procedentes de aparatos eléctricos y electrónicos y de los plásticos, que crean 40 y 15,6 puestos de

trabajo, respectivamente, por cada 1000 toneladas de material procesado, son las que proporcionan mayores oportunidades de empleo. El reciclado de plásticos podría crear, por sí solo, 162018 puestos de trabajo en la Unión Europea si el porcentaje de reciclado ascendiera hasta el 70 % de aquí a 2020.

El plástico se utiliza sobre todo en los envases, como producto de bajo coste que en general no es reutilizable o cuya reutilización no está prevista. El mercado de la transformación del plástico está dominado por los envases de plástico (40,1 %), seguidos del sector de la construcción (20,4 %). Se prevé que la industria del plástico registre un crecimiento a largo plazo de alrededor del 4 % a nivel mundial, muy por encima del crecimiento global previsto del PIB. Europa sigue siendo exportador neto de productos de plástico, por valor de 13 000 millones EUR en 2009, pero la producción china se ha situado a niveles similares desde 2008.

2.5. Los plásticos en el medio ambiente.

2.5.1. Los plásticos en el medio marino.

Una vez en el medio ambiente, y especialmente en el medio marino, los desechos de plásticos pueden durar centenares de años. Los 10 millones de toneladas de basura, principalmente plásticos, que van a parar cada año a los océanos y los mares de todo el mundo, convirtiéndolos en el mayor vertedero de plásticos del planeta, dañan el medio litoral marino, así como la vida acuática. Se calcula que las placas de residuos que hay en los océanos Atlántico y Pacífico pesan del orden de 100 Mt, de las que alrededor de un 80 % son plásticos. Los residuos de plásticos causan daños a las especies marinas, que pueden enredarse con ellos o ingerirlos. La «pesca fantasma», mediante aparejos pesqueros de plástico abandonados, tiene un elevado coste económico y causa un daño ecológico sustancial. Las especies invasivas utilizan los desechos de plásticos para recorrer grandes distancias en los océanos. La mayoría de los desechos de plásticos quedan depositados en el fondo marino.

El plástico no es inerte. El plástico convencional contiene un gran número, y a veces una gran proporción, de aditivos químicos que pueden ser disruptores endocrinos, carcinogénicos o provocar otras reacciones tóxicas y que, en principio, pueden migrar al medio ambiente, aunque en pequeñas cantidades. Los contaminantes orgánicos persistentes (COP), por ejemplo, plaguicidas como el DDT y los policlorobifenilos (PCB), que se encuentran en las aguas circundantes pueden adherirse a fragmentos de plástico potencialmente nocivos y entrar en la cadena alimentaria a través de la fauna marina que ingiere esos plásticos (el efecto «caballo de Troya»). Estos COP no se descomponen muy fácilmente de manera natural, sino que se acumulan en los tejidos corporales, donde pueden tener efectos cancerígenos, mutagénicos y de otro tipo para la salud.

Las partículas pequeñas y finas (los denominados «microplásticos»), resultado de décadas de fotodegradación y abrasión mecánica, son especialmente preocupantes. La concentración en el agua de estas ubicuas partículas, que llegan incluso a las zonas más remotas, es a veces superior a la del plancton. Si estos microplásticos, y los aditivos químicos que contienen, son ingeridos en grandes cantidades por la fauna marina, pueden tener un gran potencial de contaminación de la cadena alimentaria a través de la interacción predador-presa.

La deficiente gestión de los residuos en tierra, y, en concreto, los porcentajes marginales de valorización de los residuos de plásticos, agravan el problema de la contaminación marina por plásticos, una de las nuevas preocupaciones medioambientales más importantes a nivel mundial. Los expertos calculan que alrededor del 80 % de los desechos marinos de plásticos procede de la tierra.

Las principales fuentes en tierra de los desechos marinos compuestos por plásticos parecen ser las siguientes: vertidos de aguas pluviales, aliviaderos, basura ocasionada por el turismo, vertidos ilegales, actividades industriales, transportes inadecuados, productos cosméticos, materiales para el esmerilado con arena sintética y fibras de poliéster o acrílicas del lavado de ropa. En la mayoría de los océanos del mundo, incluso en zonas no industrializadas como el Pacífico Sudoccidental, pueden encontrarse granulados de plástico.

2.5.2. Emisiones tóxicas que afectan a la salud.

La incineración de los residuos plásticos es considerada por diversos organismos internacionales, entre ellos, Naciones Unidas, como una de las principales fuentes de emisiones tóxicas al medioambiente.

Las emisiones están agrupadas en: emisiones atmosféricas (gases ácidos, Compuestos Orgánicos Persistentes –COPs- como dioxinas y furanos, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, cloruro de hidrógeno, material particulado, compuestos orgánicos volátiles, metales pesados como el cadmio, el mercurio, el plomo y sulfuro de hidrógeno); residuos sólidos (cenizas minerales inertes, compuestos inorgánicos) y otros subproductos, por ejemplo, el agua residual utilizada para lavar los residuos en el proceso de pretratamiento y el lavado de gases.

Dioxinas y furanos. Son sustancias extremadamente tóxicas, cancerígenas, persistentes y bioacumulables. Poseen la capacidad de dispersarse grandes distancias de su fuente.

El mayor problema en relación a emisiones surge cuando se incineran plásticos; las dioxinas y furanos supuestamente se destruyen a altas temperaturas. Sin embargo, son compuestos

organoclorados muy estables y tienen la capacidad de formarse nuevamente en la fase de enfriamiento. El contenido de metales como el cobre en los residuos a incinerar es crucial, ya que tiene un efecto catalizador en la formación de dioxinas.

3. LOS POLÍMEROS.

3.1. Introducción histórica.

Un polímero se identifica con una molécula de alto peso molecular, donde se repiten una serie de pequeños grupos llamados meros. Existen muchos polímeros naturales, algunos de ellos procedentes de las resinas de los árboles como el látex, el sellac o la resina de pino. Pero no sólo se encuentran polímeros en el mundo vegetal sino que también se pueden obtener polímeros a partir de proteínas animales como la quitina o la queratina. No hay que olvidar la existencia de fibras naturales de origen animal y vegetal, lana, seda, lino y algodón, cuya estructura proteínica confiere una naturaleza polimérica.

En el siglo XVIII, se empezó a trabajar con la modificación de los polímeros naturales para conseguir nuevas aplicaciones. Un ejemplo claro está en la modificación de la queratina de cuernos y pezuñas; en este caso se deslaminaba en finas capas mediante el reblandecimiento en agua, para la fabricación de botones y peines. Gracias a esta modificación la queratina sustituyó al marfil en algunas aplicaciones.

Otro de los polímeros naturales que fue transformado es el sellac, obtenido de las secreciones de los árboles debido al ataque de insectos. Este compuesto puede reticularse mediante la adición de sulfuro, pudiéndose moldear. El sellac también sustituyó al marfil en algunas aplicaciones, pero en este caso era mucho más caro que la modificación de la queratina debido a la importación de otros países. El látex es otro polímero natural modificado. El látex puede coagularse en seco mediante calor, pero las propiedades obtenidas empeoran con el tiempo, produciéndose un endurecimiento y cuarteamiento del material. En 1820, Macintosh mejora sus propiedades mediante la solvatación con alcanfor, utilizándolo como recubrimiento.

En 1828, Thomas Hancock le adiciona sulfuro para mejorar sus propiedades a largo plazo, es la vulcanización. Este proceso es estudiado con más rigor por Charles Goodyear en 1839, obteniendo el primer caucho vulcanizado comercializado. En 1843, G. Montgomery comienza la investigación de otro látex natural originario de Malasia: es el gutta percha. Sus propiedades son diferentes del caucho de hevea (no presentaba el carácter elastomérico), pero su carácter aislante facilita su utilización en el sector eléctrico y recubrimiento de cables telegráficos.

Otra importante fuente de polímeros y que creó el interés de los investigadores es la celulosa, principal componente de la materia vegetal. Mercer en 1844 obtuvo fibras de celulosa a partir del algodón. Poco más tarde, C. Schoenbain, obtiene una solución viscosa mediante ataque químico de

la celulosa con ácido nítrico, que permitía el moldeo. A esta nueva sustancia se la denominó nitrato de celulosa. A partir de este producto y trabajando con alcanfor, que actúa como plastificante se consiguieron varios productos, como el “*parkesine*”. En 1868, John Wesley Hyatt patenta el “*celluloid*”, que empieza a utilizarse de manera masiva como sustituto del marfil en la fabricación de bolas de billar. Aunque no fue el primero en modificar un polímero natural, ni tan siquiera en sustituir el marfil, se le considera como el padre de la moderna edad de los plásticos por su visión de futuro y valorar las enormes posibilidades que estos materiales ofrecían. Hasta su muerte en 1920 estuvo desarrollando técnicas de procesos, materiales y aplicaciones.

Hasta 1907 sólo se había trabajado en la modificación de polímeros naturales, pero en ese mismo año Baekeland descubre una forma moldeable de resina de fenolformaldehído, es la bakelita, considerada como el primer polímero desarrollado de forma puramente sintética. La bakelita comienza a consumirse en grandes cantidades en la fabricación de teléfonos. Comienzan a desarrollarse las resinas termoestables, y como hito importante hay que destacar la fabricación de las resinas de urea formaldehído, primeras resinas que pueden colorearse. En 1930 se desarrolla la melamina, resina cargada con cargas minerales, con gran aplicación en la industria eléctrica. El desarrollo de estos materiales, llevó consigo una evolución de las técnicas de transformación. El diseño de nuevas máquinas era necesario, Eckert y Ziegler fabricaron las primeras máquinas de inyección, por otro lado, I. Shaw desarrolló el moldeo por transferencia, para la realización piezas técnicas.

Uno de los pasos importantes que dio la industria fue la creación de un laboratorio de investigación y síntesis de polímeros por DuPont, el cual estaba dirigido por W. H. Carothers. Se desarrollan nuevos polímeros como el neopreno, el polietilentereftalato (PET) y diversos tipos de poliamidas. A finales de los años 30 se comercializa la poliamida bajo el nombre de nylon; es el comienzo comercial de los termoplásticos. En este momento los nombres de las compañías eclipsan a los nombres propios así se oye hablar de productos desarrollados por Ici, Dupont, Bayer, frente a los nombres propios, monopolio tan sólo roto por investigadores de gran renombre como Ziegler y Natta.

Las empresas no sólo investigaron en la síntesis de nuevos polímeros sino que también estudiaron la forma de producirlos de manera industrial. *Dow Chemical* desarrolla a nivel industrial la polimerización del poliestireno, que ya había sido descubierta en 1866 por Bertholet. La polimerización del cloruro de vinilo fue estudiada en 1872 por Bauman, pero fue la *Union Carbide* quien desarrolla los primeros productos en 1933. Aparecen nuevos plásticos como los poliuretanos desarrollados por Bayer o las siliconas por *Dow Corning*.

Tras la Segunda Guerra Mundial, se desarrollan nuevos polímeros, en 1947 fueron las resinas epoxi y en 1948 el ABS. En 1950 se comercializan los polímeros fluorados (el teflón) y en 1953 el policarbonato. El polióxido de fenilo en 1956 y los poliéteres clorados en 1959. Polivinilfluoruro en 1961, el etilenvinilacetato, ionómeros y poliamidas en 1964. Los años 70 son escenario del nacimiento de los plásticos de altas prestaciones (poliamidas, polietersulfona). En los últimos años se han desarrollado nuevos procesos de polimerización, mediante el empleo de catalizadores metalocénicos que han permitido mejorar las prestaciones de los materiales poliméricos y se han constituido como una herramienta para el diseño de materiales.

Paralelamente al desarrollo de materiales, también se produjo una evolución en los procesos y equipos utilizados. En los años 40 se desarrolla el espumado del poliestireno, y en 1943 se establece la normalización de moldes con el fin de economizar en su fabricación. En la década de los 50 las máquinas de inyección son similares a las actuales y se desarrolla la extrusión por soplado. El sistema tubular de fabricación de bolsas fue desarrollado en la década de los 60. Las invenciones se continúan en 1970 se desarrollan las técnicas de inyección de espumas; en los 80 las de inyección soplado, y en la última década van ganando terreno técnicas como la co-extrusión y la co-inyección, es decir el trabajo de varios materiales simultáneamente. Todo esto se ha traducido en un gran consumo de los materiales plásticos, y si se exceptúan los materiales de construcción, representan el mayor volumen de materiales consumidos, y en 1983 el consumo de los plásticos superó al consumo producido en las aleaciones férreas.

Otro aspecto importante de los materiales poliméricos es su uso como matrices en los denominados materiales compuestos. A pesar de ser considerados como nuevos materiales, el uso de materiales compuestos es tan antiguo como el hombre, ya en los inicios de la construcción se utilizaba el adobe (arcilla con pajas de trigo) como material de construcción. Sin embargo, es en las dos últimas décadas donde se ha producido la expansión tecnológica de los materiales compuestos. Los materiales compuestos aparecen ante la necesidad de conseguir materiales estructurales de peso reducido pero de alto y específico comportamiento mecánico y de gran resistencia a la corrosión.

La primera referencia de la fibra de vidrio data de 1713, cuando en el transcurso de una conferencia dada por Reaumur en la Academia de Ciencias de Paris, presentó varias muestras de tejido de fibra de vidrio. No obstante, hasta 1931 no se comenzó la producción de las primeras fibras de vidrio aptas para ser tejidas. La primera fibra de vidrio de alta resistencia fue obtenida por primera vez en 1938.

Las matrices orgánicas base de los materiales compuestos fueron apareciendo según la siguiente relación:

- Las matrices fenólicas se descubren en 1907 por Baekeland.
- Carton Ellis obtiene las matrices de poliéster insaturado en 1933.
- En 1935, Ciba patenta las resinas de melamina-formaldehído.
- Pierre Castan patenta las matrices de resinas epoxi en 1938.
- En 1946, Ciba comercializa las matrices de epoxi.

La fabricación de depósitos a presión, por medio de enrollamiento continuo de fibras de vidrio, fue la primera aplicación estructural de los materiales compuestos modernos.

Aunque hay otras aplicaciones, como el aislamiento de conductores eléctricos sometidos a altas temperaturas (fue la primera aplicación industrial hacia 1930) los alojamientos de radares resueltos en 1940 con fibra de vidrio y resina de poliéster o el fuselaje central del helicóptero h-21 fabricado por *Piasecki Aircraft* en la década de los 50 realizado en fibra de vidrio y resina de poliéster. Pero no fue hasta la década de los 60, cuando estos materiales tuvieron su gran desarrollo. A partir de este momento todos los aviones incorporaron en mayor o menor medida elementos fabricados en materiales compuestos de fibra de vidrio.

Otros tipos de fibras han tenido un desarrollo más reciente, como la fibra de carbono de alta resistencia y alto módulo, y las fibras orgánicas de rigidez y resistencia elevada tienen su principal campo de aplicación en la industria aeronáutica, aeroespacial y de defensa. La fibra orgánica de mayor éxito ha sido la desarrollada por Dupont con la marca registrada Kevlar en sus dos versiones: Kevlar 29 y 49.

Actualmente los plásticos reforzados con fibra están substituyendo en múltiples aplicaciones a los metales que se venían utilizando tradicionalmente, debido fundamentalmente a la relación resistencia – peso. No obstante, no existe una evidencia documental en lo que al reciclado de plásticos se refiere, aunque probablemente el reciclado, en una de sus variantes, comenzara a practicarse paralelamente al desarrollo en la fabricación de plásticos sintéticos. Ya que puede deducirse fácilmente que los desechos en buen estado provenientes del ciclo productivo son materiales aprovechables y valiosos. De este modo, el pequeño porcentaje de residuos generados en las operaciones de inicio, purga, lavado, paro, etc. de las máquinas, que ronda del 1 al 3 % según la tecnología empleada, se empezó a reprocesar con el fin de incluirlo de nuevo en dicho ciclo productivo; proceso que, según la terminología ampliamente utilizada, recibe el nombre de reciclado primario.

Hasta el final de la Segunda Guerra Mundial este fue el único modo de reciclado de plásticos empleado, cuyo único fin fue el de la optimización de la materia prima. Al mismo tiempo, la industria de fabricación de plásticos emergía y crecía, año tras año las cifras de producción aumentaban así

como las de generación de nuevos plásticos. Por ejemplo, en EEUU, en 1969, la producción de plásticos fue de 333.000 toneladas, de las cuales sólo 107.000 toneladas fueron de plásticos sintéticos. Es a partir de entonces, a mitad de siglo XX, cuando aparecen los primeros reprocesadores independientes (los que han utilizado tecnología propia con el fin de revalorizar los residuos plásticos, es decir, lo que se ha llamado reciclado secundario); cuyos productos han tenido que competir en el mercado con los vírgenes, producidos por las compañías ya establecidas.

El primer esfuerzo importante por parte de la industria está directamente encaminado al reciclaje de residuos plásticos, a parte del reciclaje de los residuos propios, aparece a finales de los años sesenta y principios de los setenta, como consecuencia de diversos factores. En primer lugar, a la importante cifra de producción (333.000 t, en 1969 en EEUU); en segundo lugar, a las importantes tasas de generación de residuos plásticos en el ambiente urbano (1.800 t por año, en 1969 en EEUU); y por último, por el considerable aumento de los precios de las materias vírgenes, debido sobre todo al embargo del petróleo y el consiguiente aumento del precio del barril. Esta combinación de factores tiene como consecuencia el refuerzo de la industria del reciclaje, con el fin de obtener productos de calidad a un coste razonable. Es, por tanto, en esta época cuando se realizan las investigaciones y los desarrollos tecnológicos que han formado las bases de la industria del reciclaje de hoy en día.

La década de los setenta es, pues, prolífica en cuanto a adelantos y presentaciones de nuevos desarrollos tecnológicos se refiere; exhibiendo cada una de las grandes compañías establecidas en el sector su peculiar sistema de tratamiento de residuos plásticos encaminado a la obtención de nuevas fuentes de materia prima, así como de otros productos. En consecuencia, aparecen novedosos sistemas de pirólisis, hidrólisis, etc., de dónde se obtienen monómeros para la fabricación de nuevos plásticos (en la fracción ligera) y aceites y asfaltos (en la fracción pesada) aprovechados para otros fines. También la incineración con y sin recuperación de energía comienza a utilizarse en esta década. Tanto en EEUU, como en Japón y en Alemania se empieza a generar una industria, apoyada por instituciones públicas, que implanta sistemas con la finalidad de revalorizar la incipiente masa de residuos plásticos que comienzan a amontonarse en vertederos. Merece una mención especial la *Golden Arrow Dairy Company* (San Diego), que es probablemente la primera compañía en desarrollar un programa de reciclaje de botellas de leche fabricadas con HDPE.

La celebración del día de la tierra el 22 de abril de 1970 despierta o aviva el interés del público por los problemas medioambientales, teniendo la suficiente fuerza como para dar lugar a una legislación ecológica y al establecimiento de la *US Environmental Protection Agency* en EEUU. En Europa apareció en 1990 el instituto para la gestión de residuos plásticos (PWMI), entidad que actúa como autoridad en todos los aspectos del reciclaje de plásticos y como punto de referencia para la comisión europea sobre estos temas, además de ser el punto focal para el desarrollo de políticas de acción por

parte de la industria fabricante de plásticos y la fuente de planes de acción conjunta con las asociaciones industriales nacionales y las compañías miembro. Puede comprenderse, desde otra perspectiva, la importancia del reciclado de los plásticos, atendiendo a las cifras de producción de materiales poliméricos en España desde mitad del siglo hasta nuestros días. En la última mitad de la década de los cincuenta y principios de los sesenta el consumo era prácticamente nulo; destacando el fuerte incremento en los años setenta y ochenta, por la considerable modernización del país en esos años. En consecuencia, el problema de los residuos plásticos comienza a gestarse en esta época y ya en la década de los noventa, aparecen diversos problemas causados por los residuos.

3.2. Definición de polímero.

Un polímero puede definirse como un material constituido por moléculas formadas por unidades constitucionales que se repiten de una manera más o menos ordenada. Dado el gran tamaño de estas moléculas, reciben el nombre de macromoléculas. De hecho, el nombre de estos compuestos ya sugiere su constitución interna, puesto que la palabra polímero deriva de los términos griegos poli y meros, que significan mucho y partes, respectivamente. Cuando la molécula está formada por pocas unidades, se habla de un oligómero, derivado etimológicamente del término griego oligo (poco).

En los polímeros, las unidades que se repiten a lo largo de la estructura reciben el nombre de unidad constitucional repetitiva (UCR), que también se les denomina con la palabra residuo.

El proceso químico mediante el cual se obtiene un polímero se conoce con el nombre de polimerización. En este proceso, el polímero se forma a partir de la unión entre sí de pequeñas moléculas. A estas pequeñas moléculas se les denomina monómeros. Para que una molécula pueda generar el polímero, es necesario que presente dos o más grupos funcionales que puedan reaccionar, es decir, debe tener una funcionalidad igual o superior a dos.

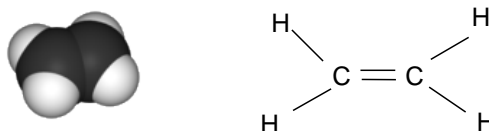


Figura 8: Monómero en el polietileno (etileno).

3.2.1. Polimerización.

La polimerización es el proceso de reacción más importante y permite producir, entre otros materiales, los siguientes plásticos: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC) y poliestireno (PS). El principio de reacción incluye la apertura del doble enlace de un monómero Figura 9 y la vinculación de muchas moléculas monoméricas para formar una macromolécula con una larga cadena saturada.

Estas reacciones suelen ser exotérmicas, es decir, que producen energía.

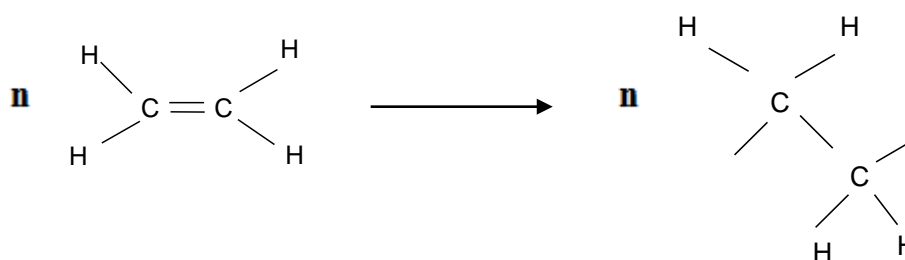


Figura 9: Polimerización por apertura de doble enlace (por ejemplo etileno).

El número mínimo de moléculas combinadas (n) puede variar entre 10 y 20. Los productos de esta reacción reciben el nombre de telómeros u oligómeros. En el caso de los polímeros, el número de moléculas combinadas (n) se sitúa entre 1000 y 100000 o más. El crecimiento del polímero se produce con mucha rapidez, en tan sólo unos segundos o minutos. Por ello, existen macromoléculas totalmente formadas casi desde el inicio de la reacción. Sin embargo, el tiempo total necesario para conseguir una conversión elevada de monómero a polímero suele ser de varias horas.

El proceso de polimerización propiamente dicho se puede llevar a cabo en masa inerte, en agua o en disolventes o dispersantes orgánicos.

El grado de polimerización: n indica cuántas unidades repetitivas se encuentran en un polímero. Se suele indicar esta cantidad con una n al final de los corchetes que indican la unidad monomérica.

El grado de polimerización suele ser menor que en el caso de la polimerización en cadena (entre 1000 y 10000), dadas las características inherentes del proceso. La molécula crece paso a paso, relativamente despacio.

El crecimiento se produce lentamente de monómero a dímero, trímero, etc., hasta que se forman las macromoléculas completas, con una tasa de conversión muy elevada hacia el final del tiempo de reacción, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Dependencia del grado de polimerización en la tasa de conversión en una reacción de crecimiento gradual.

Grado de polimerización	Conversión necesaria
2	50%
10	90%
100	99%
1000	99,9%
10000	99'99%

En la Figura 10 se puede observar la curva energética durante el tiempo de reacción de la homopolimerización de etileno en polietileno.

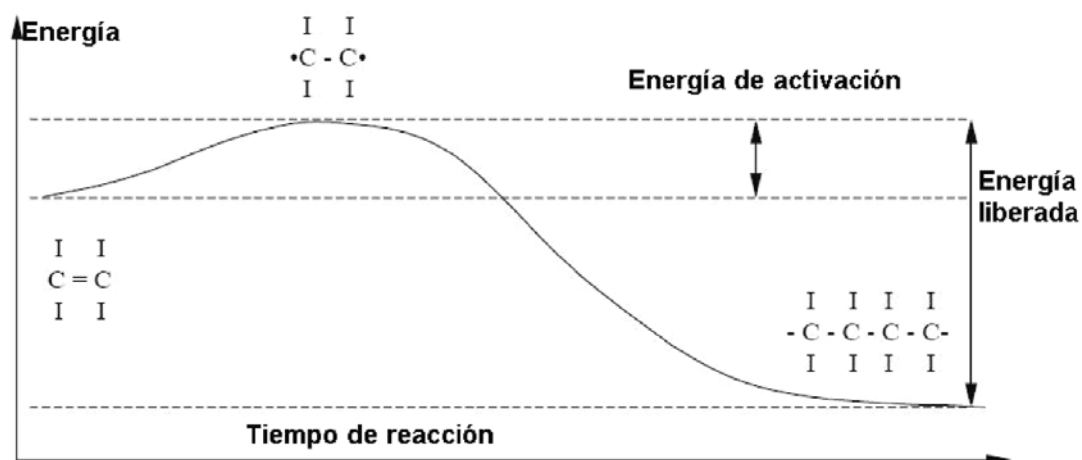


Figura 10: Curva energética de la homopolimerización.

Básicamente existen dos tipos de reacciones de polimerización: **de adición** y **de condensación**.

Las **polimerizaciones de condensación** proceden a través de reacciones por etapas de los grupos funcionales, mientras que las **polimerizaciones de adición** son reacciones en cadena que implican centros activos de tipo radical o iónico.

a) Polimerización por adición o en cadena.

En los polímeros de adición, la fórmula de la unidad estructural es la misma que la del monómero, exceptuando los dobles enlaces que han desaparecido. En tales polímeros no aparecen grupos funcionales en las cadenas, sino que están formados por la sucesión de átomos de carbono, aunque ciertos grupos funcionales pueden estar presentes como sustituyentes laterales. Al desarrollarse el polímero a partir de un centro activo, se obtienen polímeros de peso molecular elevado. La reacción transcurre a través de un mecanismo caracterizado por la coexistencia entre cadenas de alto peso molecular y monómero que no ha reaccionado.

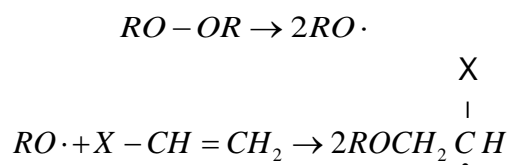
Etapas de una polimerización en adición

Las reacciones de polimerización pueden dividirse en: **iniciación, propagación y terminación.**

Iniciación

En esta etapa se van a crear los radicales libres. La formación de dichos radicales puede producirse de varias formas:

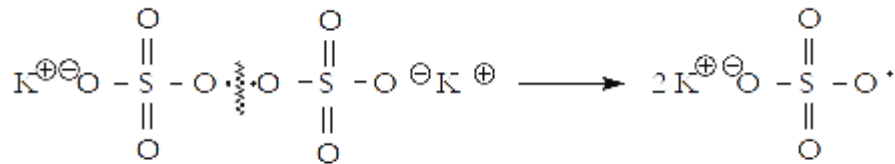
- Por acción de calor.
- Por acción Fotoquímica.
- Por acción de compuestos productores de radicales libres.



Esta última forma de iniciación es la más utilizada. Los iniciadores deben ser compuestos relativamente inestables que fácilmente puedan dar lugar a radicales libres.

Para la reacción de polimerización del etileno pueden emplearse diversos tipos de catalizadores. Dentro de estos tipos están los peróxidos orgánicos que actúan como generadores de radicales libres.

Peróxidos: El persulfato potásico (peróxido inorgánico) se rompe homolíticamente para dar dos radicales libres:



Un **radical libre** puede definirse como un grupo de átomos que tienen un electrón desapareado (electrón libre) que puede enlazarse de forma covalente a un electrón desapareado (electrón libre) de otra molécula. Se denotan con un punto seguido a la fórmula de la especie.

Propagación

En esta etapa de la reacción se forma la cadena activada. El aumento de la cadena por incorporación de sucesivas unidades de monómero se llama propagación. La energía de activación necesaria para la etapa de propagación es de unas 29288 J/mol por lo que la secuencia de las adiciones es muy rápida. Puede ser de unas milésimas de segundo.

Terminación

Esta fase se caracteriza por la pérdida de actividad y producción de polímero. La polimerización puede concluir cuando se adiciona un radical a la cadena o cuando dos cadenas en crecimiento se combinan.

En la etapa de terminación o cierre se obtiene el polímero, por pérdida de actividad de las cadenas activadas que se han ido formando durante la etapa de propagación. La terminación se puede producir en cualquier momento. Generalmente tiene lugar cuando aumenta la viscosidad, ya que entonces hay un exceso de resto polimérico frente a monómero.

Posibles mecanismos de terminación:

- Apareamiento.
- Desproporción.
- Transferencia de cadena.

Terminación por apareamiento.

Dos cadenas activadas se adicionan entre sí con pérdida de actividad: $M_n^* + M_n^* \rightarrow M_{n+n}$

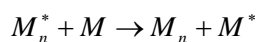
Terminación por desproporción.

Entre dos cadenas activas, iguales o distintas, puede producirse un proceso de desproporción obteniéndose al final dos cadenas distintas: $M_m^* + M_n^* \rightarrow M_m + M_n$

Transferencia de cadena.

La etapa de terminación puede desarrollarse mediante un mecanismo de transferencia de cadena que puede tener lugar:

- entre la cadena activa que se ha formado en la etapa anterior y un monómero:



- entre la cadena activa y el polímero: $M_n^* + M_n \rightarrow M_n + M_n^*$

- entre la cadena activa y un reactivo T que vamos a llamar agente de transferencia:

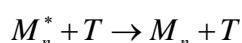


Tabla 4: Polímeros más comunes que se obtiene por adición

Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Polietileno	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Polipropileno	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
Poliestireno	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$
Poli(cloruro de vinilo)	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
Poliacrilonitrilo	PAN	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$
Poli(metacrilato de metilo)	PMMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$
Polibutadieno (1,4-cis)	PB	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

b) Polimerización por condensación.

En los polímeros de condensación, la fórmula de la unidad estructural tiene normalmente algunos átomos menos que la del monómero, ya que casi siempre se separa una partícula pequeña en la polimerización. Por otra parte, en estos polímeros los grupos funcionales generalmente forman parte del esqueleto de la cadena. El mecanismo de la reacción por etapas consiste en la reacción sucesiva de dos monómeros que tienen funciones complementarias o un monómero con dos funciones

complementarias. Los polímeros resultantes se caracterizan por tener pesos moleculares inferiores a los obtenidos mediante mecanismos en cadena.

Un segundo tipo de reacción que sirve para sintetizar polímeros es la polimerización por condensación. En una reacción de condensación dos moléculas se unen para formar una molécula más grande por eliminación de una molécula pequeña, como agua.

Por ejemplo: una amina (compuesto con grupo $-NH_2$) reacciona con un ácido carboxílico (un compuesto que contiene el grupo $-COOH$) para formar un enlace entre el N y el C con formación de agua como se muestra en la siguiente reacción:

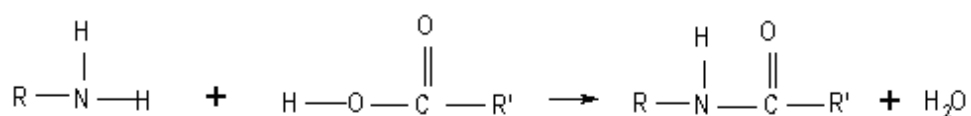


Tabla 5: Polímeros más comunes que se obtienen por condensación.

Polímero	Abreviatura	Unidad de repetición
Poliéster		$-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{COO}-$
Poliamida	PA	$-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}-$
Policarbonato	PC	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Poli(etilen terftalato)	PET	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$
Poliuretano	PU	$-\text{NH}-\text{COO}-\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}'-$
Resina de Fenol-formaldehido		$ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ -\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $

Tabla 6: Propiedades por tipo de polimerización

Característica	En Cadena	Por etapas
Reacciones	Las reacciones de iniciación, propagación y terminación tienen diferente cinética, termodinámica y mecanismo.	Un solo tipo de reacción es responsable de la formación del polímero.
Crecimiento	Las moléculas monómeras se adicionan al extremo activo de la partícula intermedia.	Cualquiera de las especies moleculares presentes puede reaccionar.
Tiempo	Una vez iniciada, las cadenas poliméricas se forman rápidamente, por ejemplo 10^{-1} a 10^{-6} s. Tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos pero afectan poco al peso molecular.	Las cadenas de polímeros se forman lentamente, algunas veces requieren horas y días. Tiempos de reacción largos son esenciales para obtener altos pesos moleculares.
Peso Molecular	Enseguida aparecen polímeros de alto peso molecular en el transcurso de la reacción.	El peso molecular se eleva regularmente durante la reacción y se requiere alta conversión para obtener pesos moleculares elevados.
Concentración del monómero	La concentración del monómero disminuye de modo continuo en el transcurso de la reacción.	El monómero desaparece en las primeras etapas de la polimerización. Por ej. Cuando el grado de polimerización es de 10 queda menos del 1% del monómero.
Composición de la mezcla de reacción	La mezcla contiene monómero, polímero de alto peso molecular y solamente 10^{-8} partículas en crecimiento.	En cualquier momento están presentes especies moleculares relativamente amplias y tienen distribución calculable.
Termodinámica	El peso del doble enlace del monómero al sencillo del polímero implica exotermicidad.	La mayor parte de las reacciones químicas empleadas tienen E, las mezcla a polimerizar se calienta normalmente a alta temperatura.

3.2.2. Estructura molecular.

La estructura química de un polímero incluye la composición, la constitución molecular y el tamaño molecular.

La composición viene definida por la composición atómica y se expresa mediante el análisis elemental. Los polímeros orgánicos se caracterizan por la presencia inevitable de los átomos de carbono e hidrógeno. Otros átomos frecuentes, denominados heteroátomos, son el oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y ciertos halógenos.

La constitución molecular determina de forma inequívoca la identidad de un polímero y comprende la constitución química, la arquitectura de la molécula y la configuración.

El tamaño molecular se define mediante valores promedios, dado el carácter polidisperso que inevitablemente tienen los polímeros. Los pesos moleculares pueden oscilar entre unos cuantos miles y varios millones, y en el caso de los polímeros fuertemente entrecruzados, se puede considerar que el peso molecular es infinito.

Asimismo, una molécula de polímero puede adoptar diversas formas espaciales o conformaciones. La conformación puede modificarse por rotación de los enlaces simples. Las distintas disposiciones espaciales que resultan son las múltiples conformaciones moleculares que pueden generarse. La conformación particular que adopta una cadena de polímero, es decir aquella más estable, viene determinada por su constitución y por su tamaño, pero también por las condiciones del entorno en que se encuentra, por lo que no puede considerarse como una característica intrínseca del polímero.

3.2.3. Constitución de los polímeros.

Una molécula de polímero consiste en una cadena ininterrumpida de átomos (esqueleto o cadena principal) de la que, por lo general, cuelgan otros átomos o grupos de átomos (grupos laterales). Tal y como ha sido comentado anteriormente, se conoce como unidad constitucional repetitiva (UCR) el segmento de cadena que, con tamaño mínimo, puede representar exactamente la estructura del polímero.

Los polímeros o macromoléculas son moléculas que se forman a partir de unidades moleculares más simples llamadas monómeros, los que se unen mediante enlaces covalentes. El número de unidades que se repiten en una molécula grande se llama grado de polimerización.

En muchos casos el grado de polimerización es muy grande, obteniéndose polímeros de alto peso molecular también llamados macromoléculas. Muchas propiedades de las macromoléculas dependen de su alto peso molecular y de la interacción de sus largas cadenas. Entre estas propiedades pueden citarse: la viscosidad (fundido), dureza, temperatura de fusión, resistencia al impacto, elasticidad, resistencia a la tensión, flexibilidad.

Los polímeros sintéticos han revolucionado la vida actual. Sin embargo, como varios de estos productos son prácticamente indestructibles en el medio ambiente, su producción ha creado un problema ambiental muy serio.

3.2.3.1. Clasificación química de los polímeros.

La clasificación química de los polímeros en familias se establece basándose en la constitución química de la unidad repetitiva. Atendiendo a esta clasificación, se distinguen dos grupos principales:

- **Polímeros heterocadena:** la cadena principal contiene heteroátomos, es decir, átomos distintos al carbono y al hidrógeno.
- **Polímeros homocadena:** la cadena principal no contiene heteroátomos, es decir, está formada solamente de carbono e hidrógeno.

3.2.3.2. Clasificación según el número de unidades repetitivas.

Los polímeros pueden clasificarse en dos grandes grupos dependiendo del número de unidades repetitivas del que están formados. Así pues, un polímero puede ser:

- **Homopolímero:** está constituido por una única unidad repetitiva.
- **Copolímero:** está constituido por dos o más unidades repetitivas distintas.

La organización de las diferentes unidades repetitivas en los copolímeros puede tener lugar de diferentes maneras:

- **Al azar:** las unidades repetitivas se encuentran dispersas de forma estadística.
- **Alternantes:** las unidades repetitivas se suceden alternativamente.
- **En bloque:** existen secuencias largas de cada una de las unidades repetitivas.
- **De injerto:** a una cadena formada por la misma unidad repetitiva le cuelgan como ramificaciones cadenas formadas por otra unidad repetitiva.

-A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-B-B-A-	Copolímero al azar o estadístico
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-	Copolímero alternado
-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-	Copolímero en bloque
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	Copolímero de injerto
B B B	
B B B	
B B B	

Figura 11: Tipos de co-polímero según el número de unidades repetitivas.

3.2.3.3. Clasificación según la Arquitectura de cadena.

Según la morfología de la cadena, los polímeros se clasifican en:

- **Polímeros lineales:** no existen otras ramas que no sean aquellas correspondientes a los grupos laterales ya presentes en el monómero.
- **Polímeros ramificados:** existen cadenas más o menos largas, de constitución idéntica a la cadena principal, que emergen de manera estocástica de la cadena principal.
- **Polímeros entrecruzados:** se pueden considerar como polímeros ramificados en los que las ramificaciones entrelazan las cadenas unas con otras, de manera que todo el conjunto puede concebirse como una sola macromolécula de tamaño ilimitado.
- **Polímeros estrella:** son un caso particular de los polímeros ramificados en el que tres o más cadenas emanan de una misma unidad central.
- **Polímeros peine:** contienen cadenas laterales de igual o distinta longitud, dispuestas con una cierta regularidad a lo largo de la cadena principal.
- **Polímeros escalera:** están constituidos por una sucesión regular de ciclos. También pueden describirse como grupos de dos cadenas entrecruzadas entre sí.

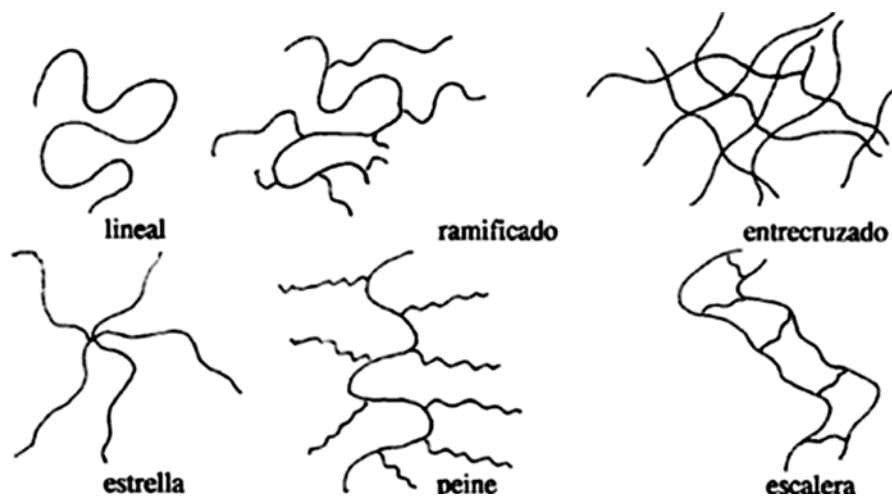


Figura 12: Tipos de polímero según arquitectura.

3.2.3.4. Clasificación según la Configuración de la cadena.

Una característica de los polímeros que tiene interés estructural y que se deriva de su constitución es la **direccionalidad**. Un polímero o un monómero presentan direccionalidad en la cadena si no tienen un eje de simetría perpendicular a ella. La condición necesaria, pero no suficiente, para que un polímero sea direccional es que el monómero también lo sea. De este modo, un polímero o un monómero pueden ser:

- **Direccional:** no presenta un eje binario perpendicular a ella.
- **Adireccional:** sí que presenta un eje de simetría.

A su vez, los monómeros direccionales pueden incorporarse a la cadena polimérica con dos orientaciones distintas. En función de esto, los polímeros pueden clasificarse en:

- **Regiorregulares:** las unidades repetitivas quedan orientadas de manera regular en la cadena.
- **Regioirregulares:** las unidades repetitivas quedan orientadas de manera irregular en la cadena.

Finalmente, para el caso de polímeros generados a partir de monómeros del tipo A-B, es decir, con grupos funcionales distintos en sus extremos, se pueden obtener:

- Polímeros **cabeza-cola:** la orientación es la misma para todas las unidades.
- Polímeros **cabeza-cabeza** o, lo que es lo mismo, **cola-cola:** la orientación cambia alternativamente a lo largo de la cadena.

En general, los polímeros regiorregulares suelen ser cabeza-cola. Por otro lado, las uniones cabeza-cabeza se producen en pequeña proporción y suelen considerarse como defectos de cadena.

3.2.3.5. Clasificación según su comportamiento mecánico.

Existe una clasificación de aplicación muy general, que atiende al comportamiento mecánico del material. Según ella, los materiales formados por polímeros se clasifican en tres grandes grupos:

- **Elastómeros:** son los materiales que tienen una consistencia elástica y gomosa.
- **Fibras:** son materiales poliméricos con propiedades optimizadas en una dirección, que presentan una relación longitud/diámetro de como mínimo 100.

- **Plásticos:** son todos aquellos polímeros de síntesis cuyas propiedades son intermedias entre las de los elastómeros y las de las fibras.

3.2.3.6. Clasificación según su comportamiento térmico.

Los polímeros pueden dividirse, según su comportamiento térmico, en tres grandes grupos:

- **Termoplásticos:** son polímeros que, al someterlos a un calentamiento progresivo, se reblandecen y funden en un proceso que puede ser reversible. Se trata de polímeros lineales o ramificados sin enlaces covalentes intermoleculares. Su moldeo es factible. A su vez, este grupo de polímeros puede dividirse en:
 - **Amorfos:** son polímeros termoplásticos que no cristalizan debido a que sus irregularidades impiden que una cadena se ordene junto a sus vecinas.
 - **Semicristalinos:** son polímeros termoplásticos constituidos por moléculas lineales muy regulares. Presentan zonas, denominadas cristalitas, donde las moléculas muestran un ordenamiento.
- **Elastómeros:** son polímeros que presentan una consistencia elástica y gomosa que se pierde a temperaturas muy bajas. Se trata de moléculas reticuladas de malla poco tupida. No son termoconformables ni soldables.
- **Termoestables:** son polímeros que al calentarlos no funden, sino que se mantienen rígidos y sólidos a temperatura elevada, hasta que se descomponen por efecto de la energía térmica. Son moléculas reticuladas de malla muy tupida. No son procesables por fundido.

En la Figura siguiente se muestra un esquema de los distintos tipos de polímeros comentados.

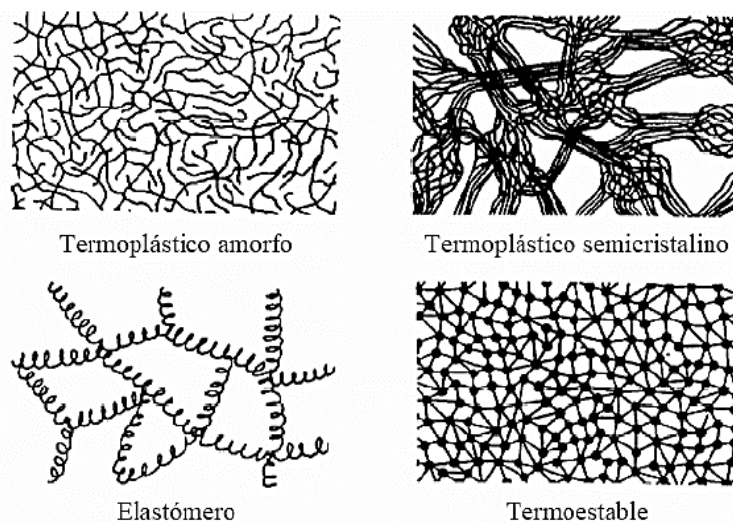


Figura 13: Tipos de polímero según su comportamiento térmico.

3.2.3.7. Clasificación según su uso.

Los plásticos pueden clasificarse según el tipo de utilización que tenga, lo cual está directamente relacionado con la cantidad producida y con su precio. Así, una primera clasificación consiste en dividir los plásticos en:

- Plásticos “*commodities*”:
son plásticos de uso cotidiano, con un consumo masivo y un precio relativamente barato.
- Plásticos de **altas prestaciones**:
son plásticos de menor utilización, con unas aplicaciones concretas y un precio relativamente caro.

Esta clasificación es muy general. Existe una clasificación un poco más detallada, según la cual los plásticos pueden dividirse en:

- Plásticos **estándar**:
son “*commodities*” de producción y uso masivos.
- Plásticos **técnicos**:
son “*commodities*” de uso industrial, utilizados en general, para la construcción de piezas.
- Plásticos **especiales**:
son plásticos que poseen algunas propiedades concretas muy optimizadas.
- Plásticos de **altas prestaciones**:
son plásticos de un gran valor añadido que se usan en aplicaciones muy concretas.

3.2.4. Tamaño molecular.

Como consecuencia de los procesos de polimerización empleados para la obtención de los polímeros sintéticos, las cadenas de las moléculas de polímero obtenidas suelen presentar diferentes longitudes, es decir, que la masa molecular no es única para todas las moléculas.

Estas distribuciones de masas moleculares se suelen caracterizar por valores promedios mediante el peso molecular medio en número M_n y el peso molecular medio en peso M_w .

En general, a medida que aumentan los pesos moleculares, aumentan también las propiedades mecánicas del material plástico, pero por el contrario también aumenta la dificultad de procesar o transformar el material como consecuencia del aumento de su viscosidad.

El peso molecular de los polímeros es distinto que para las moléculas pequeñas, no sólo por el hecho de que los polímeros tienen pesos moleculares elevados. Pensemos en una molécula pequeña, por ejemplo hexano de peso molecular 86. Si a esta molécula le agregamos un átomo de carbono y los correspondientes hidrógenos, habremos incrementado el peso molecular a 100, pero la molécula deja de ser hexano, y se convierte en heptano. Si tenemos una mezcla de algunas moléculas de hexano con otras de heptano, la misma no se comportará como si fuera de hexano o heptano puros. Las propiedades de la mezcla, como por ejemplo el punto de ebullición, presión de vapor, etc., no serán las correspondientes al hexano ni al heptano puro.

Con los polímeros, la situación es distinta. Por ejemplo, si tenemos una muestra de polietileno y algunas de las cadenas tienen 50000 átomos de carbono y otras tienen 50002 átomos de carbono, esta pequeña diferencia no tendrá ningún efecto en las propiedades físicas y químicas de las macromoléculas. Debido a la imposibilidad de controlar rigurosamente el crecimiento de un polímero durante su síntesis, una muestra de un dado polímero sintético estará compuesta por moléculas con cadenas de distinto número de carbono, y por ende de distinto peso molecular. Si construimos un gráfico del número de moléculas (o fracción de moléculas) en la muestra que tienen un dado peso molecular vs el peso molecular, lo que obtenemos es una curva en forma de campana, denominada función distribución de pesos moleculares, como la que se muestra en la **Figura 14**.

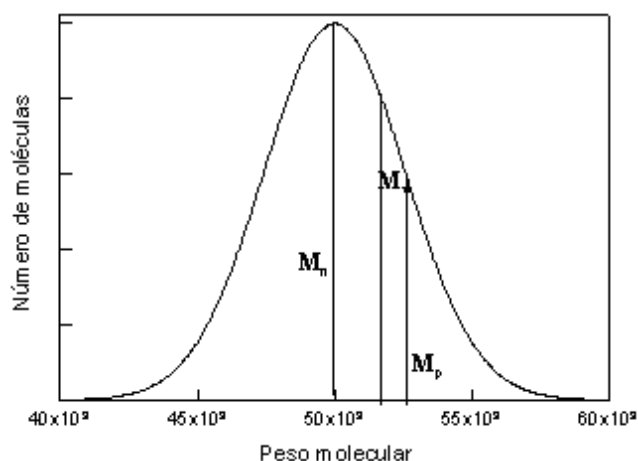


Figura 14: Gráfico de la distribución de pesos moleculares para un polímero con peso molecular medio en número de 50000.

Las cadenas de polímero a la derecha de la curva son mucho más grandes que las de la izquierda que son más pequeñas. Un número mucho más grande de moléculas queda agrupado alrededor del punto más alto de la curva. La existencia de una distribución de pesos moleculares nos indica que cuando nos referimos a los polímeros debemos hablar de pesos moleculares promedio.

El peso molecular promedio puede ser calculado de diferentes maneras, y cada una tiene su propio valor.

Peso Molecular Promedio en Número (M_n): es el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido por el número total de moléculas poliméricas. Se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$M_n = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

El subíndice i agrupa a las moléculas con peso molecular M_i . n_i es el número de moléculas que hay en la muestra de polímero con peso molecular M_i , y $\sum_{n_i} = N$ es el número total de moléculas en la muestra.

Peso Molecular Medio en Peso (M_p): Está basado en el hecho de que una molécula más grande contiene más de la masa total de la muestra polimérica que las moléculas pequeñas. El peso molecular medio en peso se calcula de acuerdo a la ecuación (2). Los términos i , n_i y M_i tienen igual significado que en la ecuación (1). $\sum n_i \cdot M_i$ es el peso total de la muestra, y por lo tanto $f_i = n_i \cdot M_i / M$ es la fracción en peso de las moléculas con peso molecular M_i respecto del peso total de la muestra.

$$M_p = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^2}{\sum_i n_i \cdot M_i} = \sum_i n_i \cdot \frac{M_i}{M} \cdot M_i = \sum_i f_i \cdot M_i \quad (2)$$

El peso molecular también puede calcularse a partir de la viscosidad de una solución polimérica. El principio es muy simple: las moléculas de polímeros más grandes forman una solución más viscosa que las moléculas pequeñas. El peso molecular obtenido por medición de la viscosidad (M_v), es distinto al peso molecular promedio en número o en peso, pero su valor es más parecido al promedio en peso que al promedio en número.

A pesar de todas las definiciones de peso molecular medio definidas para un polímero, ninguna de ellas da una idea real de la composición del polímero, tal como puede verse al comparar los distintos pesos moleculares promedio y la distribución de pesos. Si las distribuciones moleculares formaran siempre una campana, con sólo conocer los promedios sería suficiente. Pero no siempre es así, a veces las distribuciones moleculares se presentan distorsionadas, como ocurre en la polimerización vinílica por radicales libres cuya distribución de peso molecular se muestra en la Figura 15 A veces la distribución es aún más extraña, como la que muestra la Figura 15 B, donde el peso molecular

promedio en número es una total mentira ya que no existe una sola molécula de ese peso en toda la muestra. Estos ejemplos demuestran claramente la conveniencia de conocer la distribución de pesos moleculares.

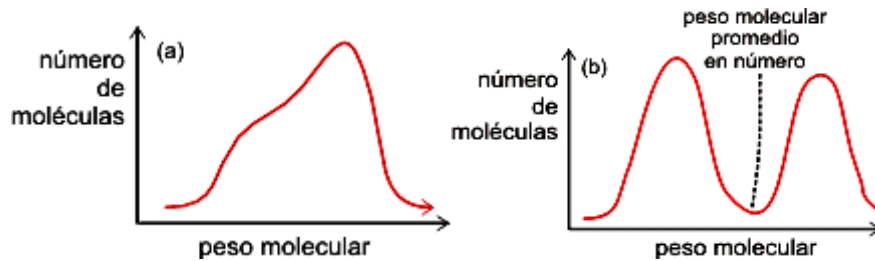


Figura 15: Distribuciones de pesos moleculares de polímeros anómalos.

Nota que para una muestra de hexano, si calculas su peso molecular promedio en número y en peso, ambos valores coinciden y son iguales al peso molecular de la molécula, ya que se trata de una muestra con un único tipo de molécula (todas las moléculas del hidrocarburo tienen una cadena con seis átomos de carbono. Este concepto sirve para definir el índice de polidispersión de una muestra de polímero.

Índice de polidispersión: es la relación entre M_p/M_n ; si esta relación es igual a 1 la muestra de polímero es monodispersa, y cuánto > 1 sea la relación más polidispersa será la muestra.

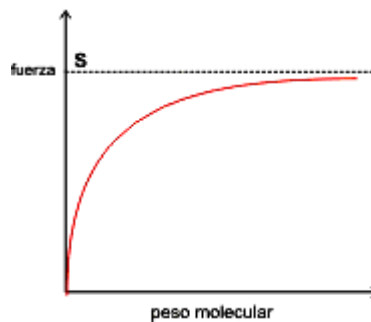


Figura 16: Variación de la fuerza de tensión con el peso molecular de las molécula.

Muchas propiedades tienen este tipo de comportamiento, comienzan con valores muy pequeños a bajo peso molecular y se saturan a peso molecular infinitamente alto. Como los polímeros poseen una distribución de pesos moleculares, las propiedades variarán también siguiendo esta distribución.

Las propiedades de los polímeros dependen fuertemente de la longitud de las cadenas, y por ende de su peso molecular, tal como se muestra en la Figura 16 para la variación de la fuerza de tensión con el peso molecular.

Existen tres aspectos fundamentales por los cuales los polímeros actúan de modo distinto a las moléculas pequeñas. Estos son: enredo de cadena, adición de fuerzas intermoleculares y escala de tiempo en que se mueven. La mayor parte de los polímeros de uso industrial son polímeros lineales, es decir, son moléculas cuyos átomos se encuentran unidos formando una larga cadena. Generalmente, aunque no siempre, esta cadena no es ni recta ni rígida, sino flexible. Las cadenas tienden a torcerse y envolverse entre sí, de modo que las moléculas del polímero formarán colectivamente una enorme maraña enredada.

Cuando un polímero se funde, las cadenas se comportan como tallarines enredados en un plato. Si tratas de retirar uno del plato, éste se deslizará sin mayores problemas. En cambio, las cadenas de un polímero en el estado sólido se encuentran tan enrolladas entre sí, que es difícil desenrollarlas. Esto es lo que hace tan fuertes a muchos polímeros en materiales como plásticos, pinturas, etc.

Por otro lado, las fuerzas intermoleculares afectan tanto a los polímeros como a las moléculas pequeñas. El tamaño de las moléculas de polímero hace que aún fuerzas tan débiles como las de Van de Waals, resulten en conjunto muy fuertes para la interacción entre las cadenas poliméricas. Esta es otra razón por la cual los polímeros son en general materiales muy resistentes.

El tamaño de los polímeros hace que estas moléculas se muevan mucho más lentamente que las moléculas pequeñas. Un grupo de moléculas pequeñas puede moverse rápidamente y en forma caótica, sin embargo, si se las une a lo largo de una extensa cadena, se desplazarán más lentamente siguiendo el mismo movimiento ondulante que hacen los niños formando un trencito. Si se disuelve un material polimérico en un solvente, la solución resultará muy viscosa. Tal como mencionamos anteriormente, la medición de la viscosidad se emplea para estimar el peso molecular del polímero.

3.2.5. La estructura supramolecular.

a) El estado amorfo.

El estado amorfo se caracteriza por una ausencia tanto de orden axial como de orden ecuatorial, no conociéndose con precisión su estructura detallada, ya que dada la ausencia de orden, las técnicas estructurales habituales suministran una información escasa. Los estudios realizados, de carácter

preferentemente teórico, suministran modelos conceptuales más o menos capaces de explicar el comportamiento físico de este estado Figura 17.



Figura 17: Modelos más característicos del estado amorfo.

b) El estado Cristalino.

El estado cristalino en polímeros es, en realidad, bifásico, coexistiendo la fase cristalina junto con la amorfa, por lo que estos materiales deberían ser denominados como semicristalinos. La relación cuantitativa entre estas dos fases viene expresada por la cristalinidad.

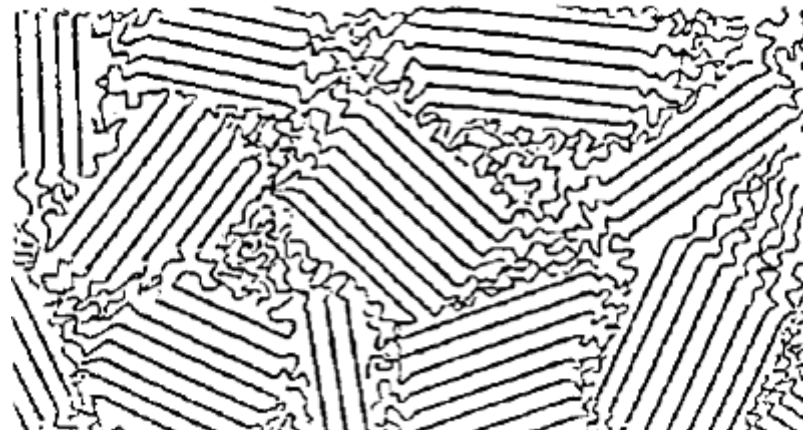


Figura 18: Modelo de estado cristalino según Flory.

3.2.6. Cristalinidad de los polímeros.

La cristalinidad se define como la fracción en peso de fase cristalina presente en la masa polimérica (ecuación 3).

$$\bar{w}_c = \frac{W_c}{W} \quad (3)$$

donde W_c es el peso de la fase cristalina, W es el peso total de la muestra y w_c es el índice de

cristalinidad, cuyo valor oscila entre 0,4 para polímeros poco cristalinos y 0,95 para muestras muy bien cristalizadas de polímeros de constitución muy regular.

$$\bar{w}_c = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_c)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)} \quad (4)$$

donde ρ , ρ_c , y ρ_a son las densidades de la muestra problema, de una muestra 100% cristalina y de una muestra 100% amorfa, respectivamente.

La densidad cristalina (ρ_c) se calcula en base a los parámetros cristalográficos. La densidad amorfa (ρ_a) se determina experimentalmente mediante una muestra vitrificada a partir del fundido. Cuando no es posible evitar totalmente la cristalización, el valor de la densidad amorfa se obtiene por extrapolación a temperatura ambiente de la del fundido.

a) Factores determinantes de la cristalinidad.

En las condiciones óptimas de cristalización, el grado de cristalinidad de un polímero viene determinado por la constitución de su cadena molecular. En general puede decirse que todo defecto que reduzca la regularidad constitucional de la cadena afecta negativamente a la cristalinidad.

- **Comonomeros:** la cristalinidad disminuye con la copolimerización, siendo este efecto mayor cuanto más diferentes sean las constituciones de los comonomero.
- **Tamaño:** la cristalinidad disminuye con el peso molecular.
- **Configuración:** la cristalinidad está estrechamente vinculada a la estereorregulidad, hasta el punto de que la ausencia de tacticidad suele ser sinónimo de carácter amorfo.
- **Ramificaciones:** la presencia de ramas disminuye la cristalinidad, siendo el efecto más pronunciado cuanto más irregulares sean éstas.

Las estructuras cristalinas de los polímeros

La fase cristalina en polímeros semicristalinos se concibe como una continuación ordenada de la fase amorfa, pudiendo formar parte una misma cadena tanto de una zona amorfa como de una zona cristalina.

La red cristalina en polímeros presenta unas características peculiares que derivan de la forma de cadena que tienen las moléculas:

- Un eje de la celdilla (por convenio suele asignarse a c) que coincide con el eje molecular.

- Las celdillas cúbicas se presentan raramente.
- Las cadenas adoptan su conformación más estable y se empaquetan lateralmente en las celdillas dejando entre ellas el mínimo hueco posible.
- Es frecuente la existencia de polimorfismo.

Morfologías cristalinas

La mayor parte de los polímeros se extienden sólo una corta distancia para luego plegarse sobre sí mismos, como se observa en la **Figura 19**. En el caso del polietileno las cadenas se extienden alrededor de 100 Å antes de plegarse.

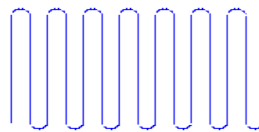


Figura 19: Polímero plegado sobre sí mismo.

Los niveles de organización supramolecular de un polímero cristalino se identifican con dos tipos de morfologías: las *lamelas* y las *esferulitas*.

a) La estructura lamelar.

Las *lamelas* son microcristales de grosor muy pequeño ($l \leq 25\text{nm}$) y de dimensiones basales que pueden llegar a ser de decenas de micrómetros. En estos cristales, la cadena molecular se dispone perpendicularmente a las bases y se pliega sobre sí misma con una cierta periodicidad que determina el grosor de los mismos.

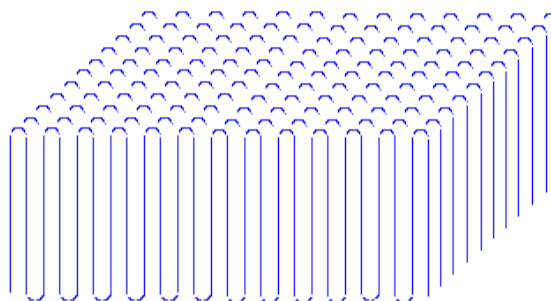


Figura 20: Estructura lamelar.

No siempre el material polimérico es tan ordenado. A veces, una parte de la cadena está incluida en la lamela (zona cristalina) y la otra parte permanece fuera tal como se observa en la Figura 21. Las cadenas en la lamela se encuentran en movimiento constante, entrando y saliendo de la misma.

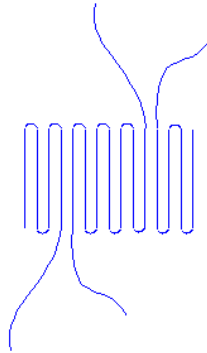


Figura 21: Polímero plegado sobre sí mismo con zonas fuera del plegamiento.

Esta disposición de las cadenas muestra una parte del polímero cristalina y la otra parte “amorfa”, correspondiente a las cadenas sin ningún ordenamiento. Aún los polímeros más cristalinos no son completamente cristalinos, y tienen en realidad los dos componentes.

b) La estructura esferulítica.

La lamela crece como rayos desde un núcleo central, formando una esfera que se denomina “esferulita”. En una porción de polímero cristalino, existen varios millones de esferulitas. En medio de la lamella cristalina hay regiones en las que no existe ningún orden en la disposición de las cadenas poliméricas. Dichas regiones desordenadas son las porciones amorfas. La **Figura 22** muestra la conformación de una esferulita polimérica cristalina.

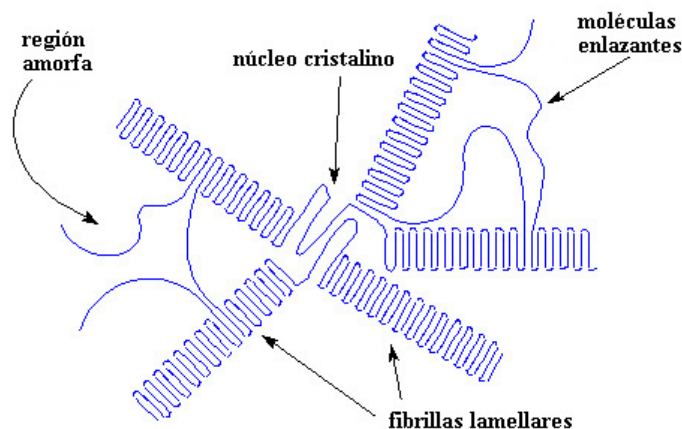


Figura 22: Disposición de las porciones cristalina y amorfa en una esferulita polimérica cristalina.

Como puede verse también en la Figura 22, una única cadena polimérica puede formar parte tanto de una lamela cristalina como de una porción amorfa. Algunas cadenas comienzan en una lamela, atraviesan la región amorfa y finalmente se unen a otra lamela. Dichas cadenas reciben el nombre de moléculas vínculo.

Por lo tanto, ningún polímero es completamente cristalino. Esta propiedad es muy conveniente en la fabricación y uso de los materiales plásticos. La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos. Un polímero totalmente cristalino sería demasiado quebradizo como para ser empleado como plástico. Las regiones amorfas le confieren a un polímero la habilidad de poder plegarse sin romperse. Para fabricar fibras, es necesario que los polímeros sean lo más cristalinos posible. Esto es porque una fibra es en realidad un largo cristal. Muchos polímeros presentan una mezcla de regiones amorfas y cristalinas, algunos son altamente cristalinos y otros son altamente amorfos.

La estructura polimérica y las fuerzas intermoleculares son los factores determinantes que hacen que algunos polímeros sean altamente cristalinos y otros altamente amorfos. Si la estructura de un polímero es regular y ordenada, el polímero se empaqueta fácilmente en forma de cristales. Se observa lo contrario si su estructura es desordenada. Tomaremos como ejemplo al poliestireno para comprender mejor este concepto. Existen dos clases de poliestireno. El poliestireno “atáctico” sumamente cristalino y el poliestireno “sindiotáctico” sumamente amorfo.

En el poliestireno sindiotáctico los grupos fenilo se sitúan alternativamente a ambos lados de la cadena (todos los carbonos con cuatro sustituyentes diferentes tienen la misma conformación en forma alternada) por lo que es muy ordenado y puede por lo tanto empaquetarse fácilmente formando cristales. El polímero adopta una forma en zig zag planar. Si los grupos fenilo hubiesen estado ubicados de un mismo lado de la cadena, el polímero es isotáctico. En estos casos el polímero adopta una forma de hélice para disminuir la interacción entre los grupos fenilo. El poliestireno atáctico tiene los grupos fenilo dispuestos al azar, hacia uno u otro lado de la cadena. Sin ordenamiento, las cadenas no pueden empaquetarse correctamente. Por lo tanto el poliestireno atáctico es altamente amorfo.

c) El estado semicristalino.

La morfología de un polímero depende de las contribuciones de tres tipos de macroconformaciones:

- El ovillo estadístico, propio de los polímeros amorfos y del estado fundido.
- La estructura lamelar, propia de los monocristales de polímeros cristalinos.

- La estructura en cadena extendida, presente en polímeros de cadena rígida, donde no es factible el plegamiento.

En los polímeros sólidos semicristalinos, el modelo comúnmente aceptado es el de la *micela con flecos*. Este modelo flexible (figura 23) puede aproximarse más o menos a cualquiera de los modelos anteriormente citados en función del material que se trate y del grado de cristalinidad que posea.

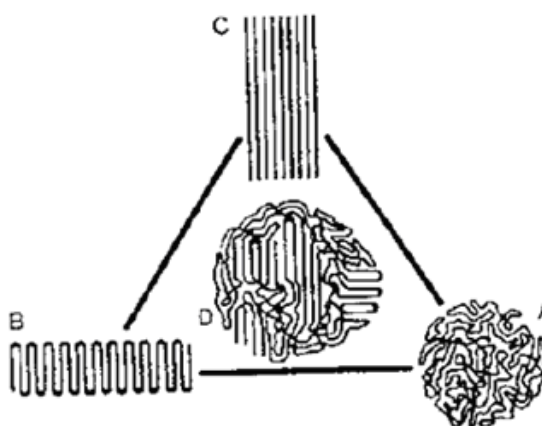


Figura 23: Relación entre los modelos macroconformacionales: a) Ovillo estadístico, b) Lamela, c) Cadena extendida, d) micela con flecos de los dos anteriores.

3.2.7. Fibras Poliméricas.

A escala macroscópica una fibra se define como un objeto flexible y homogéneo que presenta una relación longitud/diámetro de como mínimo 100. Sin embargo, lo que caracteriza la estructura de fibra es la existencia de un orden monoaxial a escala molecular con dirección paralela al eje del filamento. Aunque es posible obtener fibras en fase amorfa, la mayoría de ellas, tanto las naturales como las sintéticas, poseen un elevado grado de cristalinidad. Los parámetros estructurales que definen la estructura de fibra son la cristalinidad y el grado de orientación. La medida de este último se lleva a cabo mediante diferentes técnicas, como la difracción de rayos X o la microscopía óptica de polarización. Una fibra polimérica es un polímero cuyas cadenas están extendidas en línea recta (o casi recta) una al lado de la otra a lo largo de un mismo eje, tal como se ve en la Figura 24.

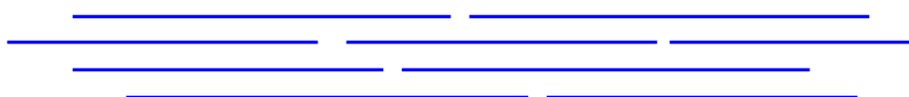


Figura 24: Disposición de las moléculas de polímero en una fibra.

Los polímeros ordenados en fibras como éstas, pueden ser hilados y usados como textiles. Las prendas que usas están hechas de fibras poliméricas. Algunos de los polímeros que pueden ser empleados como fibras son: polietileno, nylon, poliéster, celulosa, poliuretanos, etc.

Es importante señalar que las fibras están siempre constituidas por polímeros dispuestos en cristales, ya que tienen que ser capaces de poder empaquetarse según un ordenamiento regular, a los efectos de alinearse en forma de fibras. De hecho, las fibras son cristales. Podemos demostrar esto observando en la **Figura 25** como los átomos de oxígeno de los carbonilos y los hidrógenos de la amida en el Nylon 6,6 se unen por enlaces puente de hidrógeno permitiendo que las cadenas de polímero se alineen ordenadamente para formar fibras cristalinas.

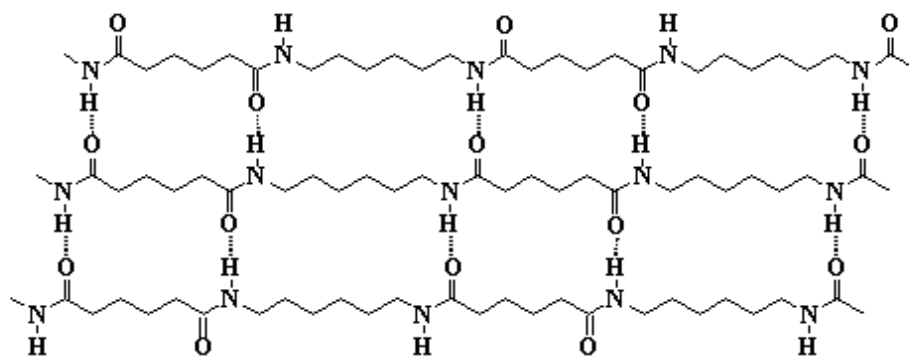


Figura 25: Empaquetamiento del Nylon 6,6.

Los enlaces por puente de hidrógeno y otras interacciones secundarias entre cadenas individuales, mantienen fuertemente unidas a las cadenas poliméricas. Tan fuerte, que éstas no apetecen particularmente deslizarse una sobre otra. Esto significa que cuando se estiran las fibras de nylon, no se extienden mucho, si es que lo hacen.

3.2.8. Propiedades térmicas de los polímeros. Temperatura de transición vítrea “Tg”

Cuando un polímero es enfriado, hay una cierta temperatura (distinta para cada polímero) llamada temperatura de transición vítrea, Tg, a la que el polímero se vuelve rígido y quebradizo. Esta transición es algo que sólo le ocurre a los polímeros, lo cual es una de las propiedades que los hacen diferentes. Un ejemplo de transición vítrea es lo que le ocurre a los cubos u objeto plástico cuando se los deja a la intemperie durante el invierno, que se quiebran y rompen con mayor facilidad que durante el verano. Algunos polímeros son empleados a temperaturas por encima de sus temperaturas de transición vítrea y otros por debajo. Los plásticos duros como el poliestireno y el poli (metil metacrilato), son usados por debajo de sus temperaturas de transición vítrea; es decir, en su estado vítreo. Sus Tg (de aproximadamente 100 °C) están muy por encima de la temperatura ambiente. Los

cauchos en cambio, son usados por encima de sus T_g , donde son blandos y flexibles.

Este comportamiento puede ser entendido en término de los materiales vítreos, los cuales están formados típicamente por sustancias que contienen largas cadenas, retículos de átomos unidos o aquéllas que poseen una estructura molecular compleja. Normalmente tales materiales tienen una alta viscosidad (resistencia interna a la fluencia existente entre dos capas de líquido, cuando hay un movimiento relativo de una con respecto a la otra; esta resistencia interna es el resultado de la interacción de las moléculas líquidas en movimiento) en estado líquido. Cuando ocurre un enfriamiento rápido a la temperatura en que se espera una mayor estabilidad del estado cristalino, el movimiento es demasiado lento o la geometría demasiado delicada para adquirir una conformación cristalina; por tanto la característica aleatoriamente arreglada del líquido persiste por debajo de la temperatura, a la cual la viscosidad es tan alta, que el material es considerado para ser sólido. El término vítreo se convierte en sinónimo de persistencia del estado de desequilibrio. En efecto, una vía de acceso al estado de la menor energía podría no estar habilitada.

Para ser más cuantitativa la caracterización del fenómeno de la transición líquido-vítrea y la T_g , se nota que durante el enfriamiento de un material amorfo desde el estado líquido, no ocurre un cambio abrupto en el volumen, tal y como sucede en el caso de un material cristalino a través de su punto de enfriamiento " T_c "; en lugar de eso, a la temperatura de transición vítrea T_g , hay un cambio en la pendiente de la curva de volumen específico vs. Temperatura, desplazándose desde un valor bajo en el estado vítreo hasta uno más elevado en el estado elástico por encima del rango de las temperaturas. Esta comparación, entre un material cristalino (1) y uno amorfo (2), se muestra en la **figura 26**. Note que las intersecciones de los dos segmentos de rectas de la curva 2 definen la cantidad de T_g .

Las mediciones del volumen específico mostradas aquí, hechas sobre el polímero amorfo (2), son llevadas a cabo en un dilatómetro a bajo régimen de calentamiento. En este aparato, la muestra es colocada en un bulbo de vidrio y se cubre con líquido, generalmente mercurio, de forma tal que el líquido, además de cubrirla, la rebose parcialmente y se abra paso a través de un estrecho tubo capilar de vidrio, el cual es utilizado para que cualquier cambio relativamente pequeño que ocurra en el volumen del polímero, causado por la variación de la temperatura, produzca cambios fácilmente medibles en la altura del mercurio en el capilar.

Mientras que el método dilatométrico es el más preciso para determinar la temperatura de transición vítrea, en cambio constituye un procedimiento experimental tedioso; es por ello que frecuentemente estas mediciones se realizan empleando el calorímetro diferencial de barrido (CDB o con las siglas en inglés: DSC). En este instrumento, el flujo de calor, dentro y fuera de una pequeña muestra (de 10 a 20 mg) es medido de manera tal que la muestra está subordinada a un cambio lineal programado de la temperatura.

Existen otros métodos de medición, tales como la densidad, la constante dieléctrica, el módulo de elasticidad y otros.

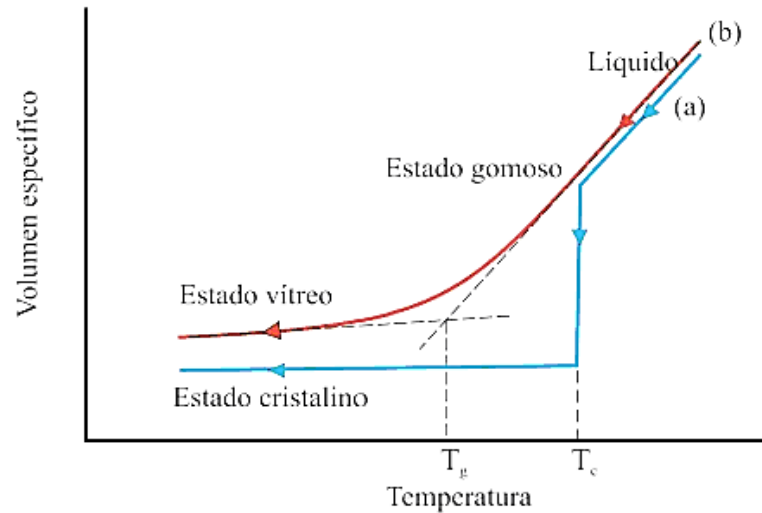


Figura 26: Dependencia Volumen específico/temperatura.

Se debe aclarar algo en este punto: la transición vítrea no es lo mismo que la fusión. La fusión es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos; ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. La transición vítrea es una transición que se manifiesta en los polímeros amorfos; es decir, polímeros cuyas cadenas no están dispuestas según un ordenamiento cristalino, sino que están esparcidas en cualquier ordenamiento, aún en estado sólido.

Pero incluso los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40-70% de la muestra polimérica. Esto explica por qué una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión. Pero lo más importante es saber que la porción amorfa sólo experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina sólo la fusión. La temperatura exacta a la cual las cadenas poliméricas experimentan este gran cambio en su movilidad, depende de la estructura del polímero.

El movimiento que permite que un polímero sea flexible, no es generalmente el traslacional, sino uno conocido como movimiento segmental de rango largo. Si bien la totalidad de la cadena polimérica puede parecer no desplazarse hacia ninguna dirección, los segmentos de dicha cadena pueden en cambio, serpentear, balancearse y rotar como un tirabuzón gigante. Cuando la temperatura cae por debajo de la T_g el movimiento segmental de rango largo se termina. Cuando este movimiento se detiene, ocurre la transición vítrea y el polímero cambia de un estado blando y flexible a otro rígido y quebradizo.

Para medir los puntos de fusión y las Tg, además de los calores latentes de fusión y los cambios de capacidad calorífica también se emplea la calorimetría diferencial de barrido.

Peculiaridades de la transición vítrea.

Cuando un polímero tiene una Tg más alta de lo deseado, se le puede agregar un plastificante, que es una molécula pequeña que penetra entre las cadenas poliméricas separándolas (es decir contribuye a aumentar el volumen libre entre las cadenas). Cuando esto ocurre, las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad, permitiendo el movimiento aún a temperaturas más bajas de lo que lo harían sin el plastificante. De esta forma, la Tg de un polímero puede ser disminuida con el objeto de hacerlo más flexible y fácil de manipular.

El nitrobenzeno, el sulfuro de carbono y el β -naftil salicilato suelen emplearse con frecuencia como plastificantes Figura 27.

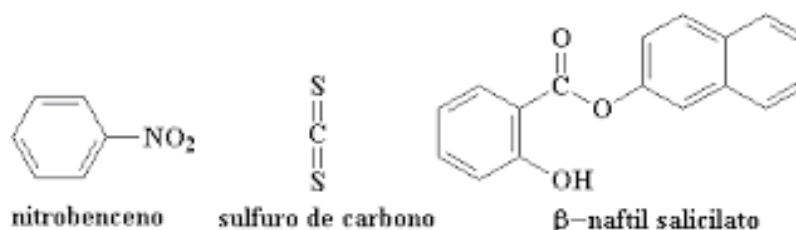


Figura 27: Plastificantes.

Es común imaginar a la transición vítrea como a un tipo de fusión del polímero. Pero no es la manera correcta. Hay muchas diferencias importantes entre la transición vítrea y la fusión, aparte de las ya señaladas. Un dado polímero a menudo tendrá dominios tanto cristalinos como amorfos, de modo que la muestra exhibirá un punto de fusión y una Tg. Pero, como ya mencionamos, las cadenas que funden no son las mismas cadenas que experimentan la transición vítrea.

Existe otra gran diferencia entre fusión y transición vítrea. Cuando se calienta un polímero cristalino a velocidad constante, la temperatura aumentará a velocidad constante. Recuerda en este punto que pasa con los sólidos cristalinos cuando los calientas (concepto de capacidad calorífica). La temperatura seguirá aumentando hasta que el polímero llegue a su punto de fusión. Cuando esto sucede, la temperatura se mantendrá constante por un momento, aun cuando se suministre más calor. Se mantendrá constante hasta que todo el polímero haya fundido completamente. Luego, la temperatura del polímero comenzará a ascender nuevamente. El aumento se detiene porque la fusión requiere energía. Toda la energía que usted agregue a un polímero cristalino en su punto de fusión,

se utilizará en la fusión y no en un aumento ulterior de la temperatura. Este calor se denomina calor latente de fusión (la palabra latente significa oculto). Una vez que el polímero fundió, la temperatura comienza a ascender de nuevo, pero ahora lo hace a una velocidad más lenta. El polímero fundido tiene mayor capacidad calorífica que el polímero cristalino en estado sólido, de modo que puede absorber más calor con incrementos de temperatura más pequeños.

Cuando una sustancia cristalina funde, ocurren dos cosas: absorbe una cierta cantidad de calor, el calor latente de fusión, y experimenta un cambio en su capacidad calorífica. Cualquier cambio de estado, ya sea fusión o congelamiento, ebullición o condensación, que involucre un cambio en la capacidad calorífica y un calor latente, se denomina transición de primer orden. Cuando se calienta un polímero amorfo hasta su T_g , sucede algo diferente. Primero se calienta y la temperatura se eleva a una velocidad determinada por la capacidad calorífica del polímero, exactamente como vimos hasta ahora. Pero cuando se alcanza la T_g la temperatura se sigue incrementando ya que no hay calor latente de transición vítrea. Pero por encima de la T_g ya no lo hace a la misma velocidad que por debajo. El polímero experimenta un incremento en su capacidad calorífica luego de alcanzar la transición vítrea. Puesto que la transición vítrea involucra un cambio en la capacidad calorífica pero no un calor latente, esta transición se denomina transición de segundo orden. Estas diferencias se ilustran en los gráficos de evolución de la temperatura con el suministro de calor al polímero que se muestran en la Figura 28.

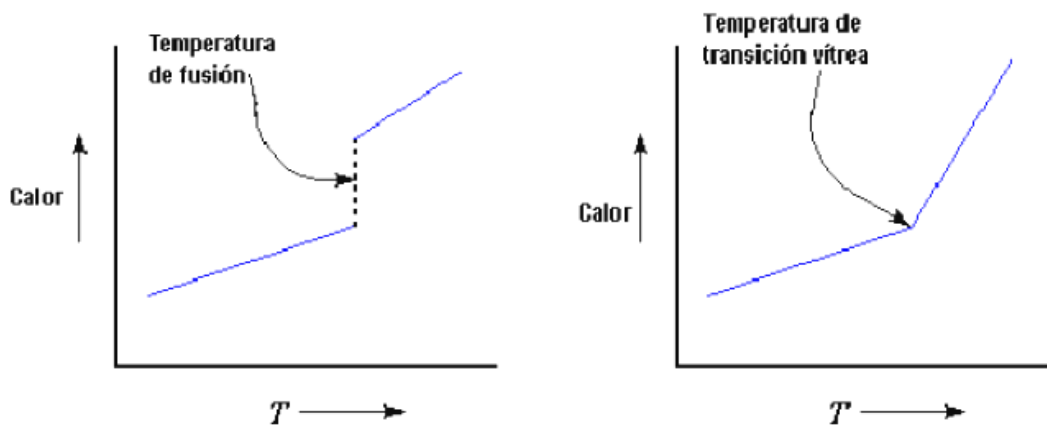


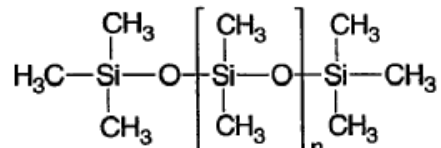
Figura 28: Gráficos calor y temperatura para un polímero cristalino (izquierda) y para uno amorfo (derecha).

La curva de la izquierda de la Figura 28 muestra lo que ocurre cuando se calienta un polímero 100% cristalino. Puede verse que la misma es discontinua. ¿Distingues la ruptura? Esa es la temperatura de fusión. En ese punto, se adiciona una gran cantidad de calor sin que provoque aumento alguno de la temperatura. Ese es el calor latente de fusión. Vemos que la pendiente se hace mayor una vez que se

traspone la ruptura. Esta pendiente es equivalente a la capacidad calorífica, es decir, que el aumento de la misma corresponde al aumento de capacidad calorífica por encima del punto de fusión. En el gráfico de la derecha, que muestra lo que ocurre con un polímero 100% amorfo cuando es calentado, no obtenemos una ruptura. El único cambio que vemos en la temperatura de transición vítrea, es un incremento de la pendiente, lo que significa, obviamente, que tenemos un aumento en la capacidad calorífica.

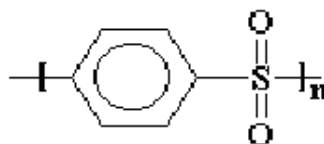
La facilidad con que se mueven las cadenas determinan porqué algunos polímeros tienen Tg altas, y otros Tg bajas. Una cadena polimérica que pueda movilizarse fácilmente, tendrá una Tg muy baja, mientras que uno que no se mueve tanto, tendrá una Tg alta. Cuanto más fácilmente pueda moverse un polímero, menor calor habrá que suministrarle para que las cadenas empiecen a contornearse para salir de un estado vítreo rígido y pasar a otro blando y flexible.

Existen varios factores que afectan la movilidad de una cadena polimérica: Flexibilidad de la cadena principal y la presencia y conformación de los grupos pendientes. Cuanto más flexible sea la cadena principal, mayor será el movimiento del polímero y más baja será su Tg. Este es el caso de las siliconas, en particular la llamada polidimetilsiloxano cuya Tg es de $-127\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Polidimetilsiloxano:

En el otro extremo tenemos el ejemplo de la poli(fenil sulfona), cuya cadena principal es extremadamente rígida. No se conoce la Tg de este polímero, puesto que se descompone al calentarlo a más de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Poli(fenil sulfona):

El agregado de grupos éter a la cadena principal torna al polímero más flexible. Los grupos pendientes también ejercen un gran efecto en la movilidad de la cadena, actuando como un anzuelo que atrapa cualquier molécula cercana cuando la cadena polimérica intenta moverse como un tirabuzón. Los grupos pendientes voluminosos también pueden disminuir la Tg, debido a que existe un límite para el empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Cuanto más alejadas se encuentren

unas de otras, se podrán mover con mayor facilidad. Esto disminuye la Tg, del mismo modo que un plastificante. Por lo general, cuando más volumen libre exista, menor será la Tg. Podemos verlo mejor con una serie de polímeros metacrilato, dónde se observa una gran disminución cada vez que se alarga la cadena alquílica pendiente en un carbono. Se observa una Tg de 120° para el poli(metil metacrilato) y de apenas 20 °C para el poli (butil metacrilato) (Figura29).

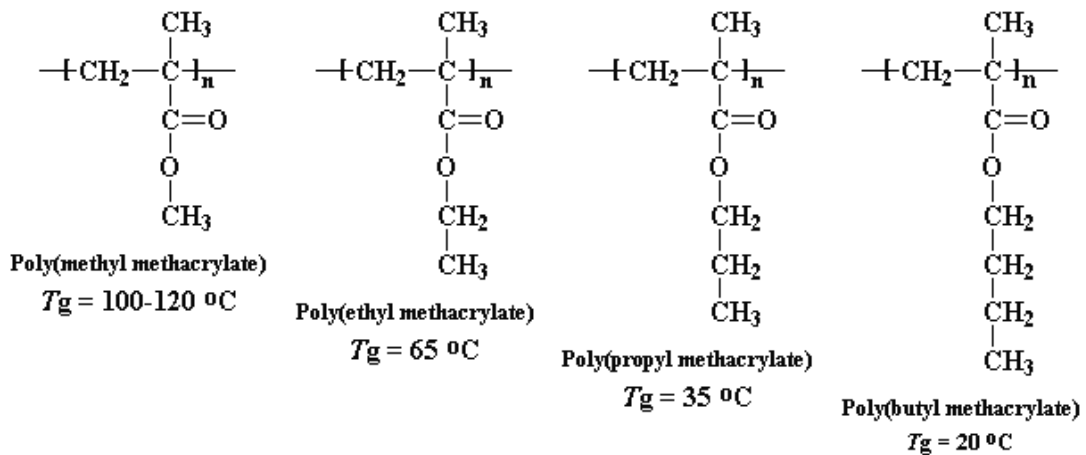


Figura 29: Serie de polímeros metacrilatos con sus correspondientes Tg.

Tg y las propiedades mecánicas.

Otra propiedad importante de los polímeros, que también depende fuertemente de sus temperaturas, es su respuesta a la aplicación de una fuerza, como se indica en sus dos tipos principales de comportamiento: elástico y plástico. Un material elástico retornará a su estado inicial, una vez que haya sido retirada la fuerza que lo sacó del mismo, mientras que un material plástico no lo recobraría. En los materiales plásticos la fluencia es tan elevada, como en los líquidos altamente viscosos. La mayor parte de los materiales evidencian una combinación de los comportamientos elástico y plástico, exhibiendo el comportamiento plástico después que el límite elástico ha sido excedido.

El vidrio es uno de los pocos materiales completamente elásticos que existe, mientras se encuentra por debajo de su Tg. Él permanecerá elástico hasta que alcance su punto de ruptura. La Tg del vidrio ocurre entre los 510 y 560°C, esto significa que él siempre será un sólido frágil a temperatura ambiente. En comparación: el cloruro polivinílico (PVC) tiene una Tg = 83°C y es bueno, por ejemplo para la fabricación de tuberías de agua fría, pero inadecuado para agua caliente. El PVC también será siempre un sólido frágil a temperatura ambiente.

3.2.9. Propiedades mecánicas de los polímeros.

Se habla mucho de polímeros "resistentes" (o "fuertes"), "tenaces" y hasta "dúctiles". La resistencia, la ductilidad y la resiliencia y otras son propiedades mecánicas.

Resistencia.

La resistencia es una propiedad mecánica que se puede relacionar acertadamente, pero no se sabría con exactitud qué significa la palabra "resistencia" cuando se trata de polímeros. En primer lugar, existen varios tipos de resistencia. Está la resistencia a la tracción. Un polímero tiene resistencia a la tracción si soporta cargas axiales que tienden a alargarlo. La resistencia a la tracción es importante para un material que va a ser estirado o a estar bajo tensión. Las fibras necesitan tener buena resistencia a la tracción. Luego está la resistencia a la compresión. Un polímero tendrá resistencia a la compresión si soporta cargas axiales que tienden a compactarlo. El concreto es un ejemplo de material con buena resistencia a la compresión. Cualquier cosa que deba soportar un peso encima, debe poseer buena resistencia a la compresión. También está la resistencia a la flexión. Un polímero tiene resistencia a la flexión si es capaz de soportar cargas que provoquen momentos flectores en su sección transversal.

Existen otras clases de resistencia de las que se podría hablar. Un polímero tiene resistencia a la torsión, si es resistente cuando en su sección transversal actúan momentos torsores. También está la resistencia al impacto (tenacidad). Una muestra tiene resistencia al impacto si es fuerte cuando se la golpea agudamente de repente, como con un martillo.

Para definir lo que significa ser resistente se presentará el ejemplo de la resistencia a la tracción: se toma la muestra y se trata de estirarla axialmente. Generalmente esta operación se ejecuta en máquinas tipo prensa. Esta máquina simplemente sujeta cada extremo de la muestra y luego procede a alargarla. Mientras dura el alargamiento de la muestra, va midiendo la fuerza (P) que está ejerciendo. Cuando se conoce la fuerza que se está ejerciendo sobre la muestra, se divide ese número por el área (F) de su sección transversal; el resultado es la tensión que está experimentando la muestra. La tensión requerida para romper la muestra representa la resistencia a la rotura del material a la tracción.

De igual forma ensayos similares pueden ser ejecutados para medir la resistencia a la rotura por compresión y flexión. En todos los casos, la resistencia es la tensión necesaria para romper la muestra.

Elongación.

Mas, las propiedades mecánicas de un polímero no se remiten exclusivamente a conocer cuán resistente es; la resistencia indica cuánta tensión se necesita para romper algo, sin embargo no dice nada de lo que ocurre con la muestra mientras se trata de romper; ahí es donde corresponde estudiar el comportamiento de elongación de la muestra polimérica. La elongación es un tipo de deformación, que simplemente expresa el cambio en la forma que experimenta cualquier material bajo tensión. Cuando se habla de tensión, la muestra se deforma por alargamiento. Esto precisamente es la elongación.

Por lo general, se habla de porcentaje de elongación, que es el largo de la muestra después del alargamiento (L), dividido por el largo original (L_0), y multiplicado por 100.

$$L / L_0 \times 100\% = \text{Elongación}$$

Existen muchos fenómenos vinculados a la elongación, que dependen del tipo de material que se está estudiando; dos mediciones importantes son la elongación final y la elongación elástica. La elongación final es crucial para todo tipo de material, representa cuánto puede ser alargada una muestra antes de que se rompa. La elongación elástica es el porcentaje de elongación al que se puede llegar, sin una deformación permanente de la muestra; es decir, cuánto puede estirarse, logrando que ésta vuelva a su longitud original luego de suspender la tensión. Esto es importante si el material es un elastómero. Los elastómeros tienen que ser capaces de estirarse bastante y luego recuperar su longitud original. La mayoría de ellos pueden estirarse entre el 500% y el 1000% y volver a su longitud original sin inconvenientes.

Módulo.

Los elastómeros deben exhibir una alta elongación elástica, pero para algunos otros tipos de materiales, como los plásticos, por lo general es mejor que no se estiren o deformen tan fácilmente. Si se quiere conocer cuánto un material resiste la deformación, se mide algo llamado módulo. Para medir el módulo de tracción, se hace lo mismo que para medir la resistencia y la elongación final; esta vez se mide la resistencia ejercida sobre el material, tal como se procede con la resistencia a la tracción, incrementándose lentamente la tensión y midiendo la elongación que experimenta la muestra en cada nivel de tensión, hasta que finalmente se rompe. Luego, se grafica la tensión versus elongación. En el gráfico, la altura de la curva cuando la muestra se rompe, representa la resistencia a la tracción y la pendiente representa el módulo de tracción. Si la pendiente es pronunciada, la

muestra tiene un alto módulo de tracción, lo cual significa que es resistente a la deformación, si es suave, la muestra posee bajo módulo de tracción y por tanto puede ser deformada con facilidad.

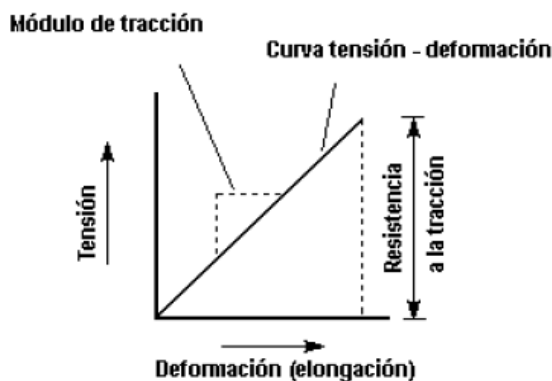


Figura 30: Gráfico de tensión y elongación.

Hay ocasiones en que la curva tensión-elongación no es una recta, como en el gráfico anterior, algunos polímeros, especialmente plásticos flexibles, se obtienen otros tipos de dependencia, como ésta:



Figura 31: Gráfico de tensión y deformación para un polímero flexible.

A medida que la tensión se incrementa, la pendiente, es decir el módulo, no es constante, sino que va experimentando cambios con la tensión. En casos como éste, generalmente se toma como módulo la pendiente inicial, como puede verse en la curva de arriba. En general, las fibras poseen los módulos de tracción más altos, y los elastómeros los más bajos, mientras que los plásticos exhiben módulos intermedios.

El módulo se mide calculando la tensión y dividiéndola por la elongación. Pero dado que la elongación es adimensional, no tiene unidades por cual dividirlos. Por lo tanto el módulo es expresado en las mismas unidades que la resistencia, es decir, en MPa.

Tenacidad.

El gráfico de tensión versus alargamiento puede darnos otra valiosa información. Si se mide el área bajo la curva tensión-alargamiento, coloreada de rojo en la figura de abajo, el número que se obtiene es algo llamado tenacidad.



Figura 32: Gráfico de la tenacidad.

La tenacidad es en realidad, una medida de la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa. Si la altura del triángulo del gráfico es la resistencia y la base de ese triángulo es el alargamiento, entonces el área es proporcional a resistencia por alargamiento. Dado que la resistencia es proporcional a la fuerza necesaria para romper la muestra y el alargamiento es medido en unidades de distancia (la distancia a que la muestra es alargada), entonces la resistencia a la tracción es proporcional a la fuerza por la distancia y según la Física: fuerza por distancia es energía:

$$\text{Resistencia} \times \text{Deformación} \approx \text{Fuerza} \times \text{Distancia} = \text{Energía}$$

Desde el punto de vista físico la resistencia plantea cuánta fuerza es necesaria para romper una muestra, mientras que la tenacidad plantea cuánta energía hace falta para romperla, aunque en realidad, ambas no reflejan las diferencias desde el punto de vista práctico.

Lo importante es saber que justamente, dado que un material es resistente, no necesariamente tiene que ser tenaz. Esta situación se ilustra mejor gráficamente figura 33.

La curva en azul (1) representa la relación tensión-elongación de una muestra que es resistente, pero no tenaz. Como puede verse, debe emplearse mucha fuerza para romperla, pero no mucha energía, debido a que el área bajo la curva es pequeña. Asimismo, esta muestra no se estirará demasiado antes de romperse. Los materiales de este tipo, que son resistentes, pero no se deforman demasiado antes de la ruptura, se denominan frágiles.

Por otra parte, la curva en rojo (2) representa la relación tensión-elongación para una muestra que es tenaz y resistente. Este material no es tan resistente como el de la curva en azul (1), pero su área bajo la curva es mucho mayor, por lo tanto puede absorber mucha más energía.

La deformación permite que la muestra pueda disipar energía. Si una muestra no puede deformarse, la energía no será disipada y por lo tanto se romperá.



Figura 33: Comportamiento mecánico de varios tipos de polímeros.

En la vida real, generalmente se desean materiales que sean tenaces y resistentes. Idealmente sería genial tener un material que no se doblara ni rompiera, pero eso es prácticamente imposible. Deben hacerse concesiones en dependencia de las necesidades para cumplir cada asignación de servicio, inclusive de un mismo material. Al observar las curvas de la figura 33 detenidamente: la muestra (1) tiene mucho mayor módulo que la muestra (2). Si bien es deseable que para muchas aplicaciones los materiales posean elevados módulos y resistencia a la deformación, en el mundo real es mucho mejor que un material pueda doblarse antes que romperse y si el hecho de flexionarse, alargarse o deformarse de algún modo impide que el material se rompa, tanto mejor. De modo que cuando se diseñan nuevos polímeros o nuevos composites, frecuentemente se sacrifica un poco de resistencia con el objeto de conferirle al material mayor tenacidad.

4. RECUPERACIÓN DE LOS PLÁSTICOS.

4.1. Factores que afecta a la recuperación de residuos plásticos.

Existen una serie de factores que afectan al proceso de reciclado de los materiales poliméricos en su conjunto, que inciden sobre la viabilidad de su recuperación, son aspectos tanto técnicos como económicos:

- Degradación durante su uso y proceso.
- Incompatibilidad de los plásticos.
- Competencia del material virgen.

4.2. Degradación de los plásticos.

Uno de los aspectos negativos que presentan los plásticos es la pérdida de propiedades por efecto de la degradación. En el campo de los metales, el material recuperado mantiene sus propiedades independientemente de los ciclos de reciclado sufridos. En cambio, los plásticos sufren un proceso de degradación que conlleva el deterioro del material. Estos procesos son irreversibles y modifican propiedades fundamentales para su uso, pero además también varían su comportamiento durante procesados posteriores.

La degradación más común es la oxidación, que se produce al aportar energía al polímero y formar este radicales que van rompiendo las cadenas. Este aporte de energía se puede producir por diversas causas, bien durante la transformación del polímero, en la cual éste es sometido a elevadas temperaturas y a fuerzas de cizalla en máquinas y moldes, o bien, debido a la exposición a la luz solar, ya que la radiación ultravioleta es capaz de activar los enlaces orgánicos.

La degradación térmica genera por lo general un aumento de la fluidez y la fragilidad del material. Se trata de un proceso autocatalítico, por lo que en un material aparentemente sin degradar, pero donde ya se ha iniciado el proceso, se puede acelerar la degradación a gran velocidad, si se vuelve a transformar o a reciclar.

Otro proceso que también puede producirse es la reticulación del polímero, es decir, la formación de entrecruzamientos en la molécula o la aparición de ramificaciones. Este hecho suele darse por la presencia de dobles enlaces $C=C$, y por norma general produce un aumento de la rigidez del material.

4.3. Incompatibilidad de los plásticos.

La incompatibilidad de los polímeros es el principal obstáculo para la recuperación de materiales plásticos, ya que solo hablando de termoplásticos se encuentran cerca de 40 tipos de materiales. Esta incompatibilidad es debida fundamentalmente a cuestiones de proceso e interacción entre los materiales.

Por poner un ejemplo, los termoestables no funden y su presencia es perjudicial en la recuperación de los termoplásticos, incluso dentro de los termoplásticos se encuentran diferencias en cuanto a rangos de fusión o transformación, lo que origina la imposibilidad de una recuperación conjunta Figura 34.

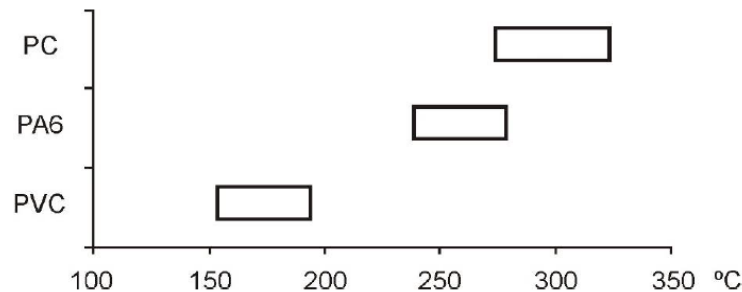


Figura 34: Rangos de transformación de distintos materiales poliméricos.

Además dependiendo de la naturaleza química, los polímeros son más o menos miscibles entre ellos. Por lo general existe una cierta incompatibilidad entre materiales cristalinos y amorfos. Esta incompatibilidad produce una laminación del material, y ésta depende del porcentaje de impureza presente.

Si la impureza está presente en una cantidad inferior al 3% y produce problemas en el producto final o durante el proceso, se consideran materiales incompatibles. Si este límite aumenta hasta el 7-10% se consideran parcialmente compatibles, y si se puede trabajar hasta 20-25 % son materiales compatibles. Mezclas donde el componente mayoritario no alcanza el 70 % no son aconsejables, incluso si los materiales son completamente compatibles. Estas mezclas tienen propiedades muy dependientes del porcentaje de mezcla, y teniendo en cuenta que en reciclado es difícil de controlar la composición exacta, es mejor no realizarlas.

Tabla 7: Compatibilidades de materiales plásticos (información técnica suministrada por Bayer).

	ABS	ASA	PA	PBT	PC	PE	PET	PMMA	POM	PP	PS	PVC	SAN
ABS	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
ASA	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PA	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PBT	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PC	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PE	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PET	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PMMA	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
POM	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PP	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PS	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
PVC	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
SAN	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Columna: Plástico principal en la mezcla Fila: Segundo componente o impureza													
● Totalmente compatible													
● Parcialmente compatibles													
● Incompatibles													

Por otra parte la compatibilidad entre materiales no es simétrica; es decir se puede reciclar una poliamida con impurezas de polietileno (hasta un 5 %), pero no a la inversa, polietileno con impurezas de poliamida, ya que en este caso la poliamida entorpece el proceso por tener un punto de fusión más elevado.

4.4. Competencia frente al material virgen.

A diferencia de los metales, donde técnicamente no existen diferencias entre el material primario o virgen, y el recuperado; en el campo del reciclado de materiales plásticos sí que se encuentra una competencia directa entre los dos materiales, diferenciándose en cuanto a precios y características.

Desde el punto de vista del usuario y del transformador que utiliza material reciclado para fabricar productos de consumo, existen determinados aspectos que deben tenerse en cuenta antes de optar por utilizar material recuperado.

El precio de los plásticos vírgenes oscila mucho dependiendo del material a trabajar, como ocurre con otros grupos o familias de materiales. Si se analizan los materiales más comunes (PP, PVC, PE,...) estos tienen un precio muy similar a un acero de baja aleación, siempre hablando en peso, en cambio otros polímeros como el PC o la PA son mucho más caros.

El precio de los materiales plásticos es variable y depende de diversos factores. En primer lugar y de elevada importancia, del precio de la materia prima, principalmente el petróleo y el gas natural. Es un factor común a todos los plásticos un incremento del precio cuando sube el valor del petróleo. Otro factor que influye en el precio, es la energía necesaria y la dificultad de síntesis, por normal general cuanto más complejo es un plástico más caro suele ser. Y por último la capacidad productiva. Por norma general, los plásticos reciclados presentan propiedades inferiores a las que presentan los materiales vírgenes, en cambio un punto a su favor es el precio de los mismos.

Pero la gran diferencia se encuentra entre el material virgen y el material reciclado, los precios del material virgen prácticamente duplican al del material reciclado.

Uno de los problemas que puede presentar el reciclado es que su calidad sea menor que la de los materiales vírgenes. Esto va a incidir negativamente en dos puntos:

- ◆ En la calidad del producto fabricado.
- ◆ En el proceso de fabricación.

Este último punto es casi más importante que el anterior y en ocasiones menos valorado. Evidentemente, cuando se recibe un material reciclado de menor calidad y repercute en las propiedades del producto final suele detectarse con bastante prontitud y el error o problema suele subsanarse con facilidad.

Sin embargo cuando el material presenta unas propiedades finales aceptables, pero por el contrario sus propiedades de proceso son variables (fluidez), se pueden originar retrasos en la producción y la necesidad de reajustes en la transformación. Esto puede suponer un perjuicio, sobre todo cuando se utilizan técnicas de transformación como la extrusión, cuyo beneficio es muy sensible a la relación materia transformada/tiempo.

Otro de los problemas o inconvenientes que se encuentra en la utilización de material plástico reciclado es el volumen de material que puede asegurar el suministrador. En el caso de material virgen, contamos con cierta seguridad, además siempre existen suministradores alternativos.

La empresa recicladora de plásticos depende de la calidad y cantidad del suministro de residuos. En algunos casos, como los recuperadores de polietileno de invernadero o poliestireno procedente de envases alimentarios, se tiene asegurado un suministro estable a medio plazo. En otros casos, los cambios de materiales o sistemas de producción pueden alterar este punto y la empresa debe buscar alternativas. Por ejemplo, la recuperación de PVC tenía una fuente de suministro importante, todo el material procedente de botellería de agua, la sustitución del PVC por PET hizo que buscasen residuos de PVC de otros sectores.

Otra de las limitaciones que se pueden encontrar a la hora de utilizar material recuperado es la disponibilidad de material con ciertas propiedades. Las empresas productoras de materias primas suelen suministrar grados de material plástico que cubren todas las aplicaciones, desde materiales poco fluidos para extrusión hasta plásticos muy fluidos para inyección. En el caso del recuperado la disponibilidad de polímero está limitada por el tipo de residuo, y la gama que se puede ofertar es más limitada. Frente a esto los recicladores tienen dos opciones:

- ◆ Reformular el plástico, mediante la incorporación de aditivos, modificadores de proceso y propiedades. Estas acciones presentan el inconveniente de diversificar la producción y reducir stocks y ofertas.

- ◆ Reformular el plástico mediante la realización de blends. La incorporación de otros materiales, también recuperados, en un porcentaje hasta del 10-15 %, permite ampliar la gama de materiales plásticos ofertados y de paso revalorizar materiales (los añadidos), ya que por encontrarse en pequeñas cantidades no son rentables de reciclar.

5. SISTEMAS DE RECUPERACIÓN.

5.1. Métodos para la clasificación de residuos plásticos.

Anteriormente se ha comentado la dificultad de recuperar materiales poliméricos de forma conjunta, la incompatibilidad entre ellos y los diferentes rangos de temperatura que dificultan el proceso de recuperación. Para evitar la presencia de diversos materiales poliméricos en el proceso, es necesaria la separación de éstos. Son diversos los métodos que pueden utilizarse para separar los diferentes materiales, basándose en sus diferencias en cuanto a comportamiento químico y/o físico.

Una de las diferencias en cuanto a características físicas se refiere, es la densidad de los diversos grupos de materiales. Los hay poco densos, inferior a 1 g/cm^3 , y los hay muy densos con densidades que duplican la densidad del agua. En base a este concepto, un método sencillo y de fácil aplicación es la separación por flotación: la disposición de diversas balsas con diferentes densidades permite separar los materiales con distinta gravimetría.

El término separación por gravedad, es una expresión general que designa las operaciones que utilizan la fuerza de la gravedad para separar partículas cuyo peso específico está comprendido entre ciertos límites en mezclas de partículas de diferentes densidades, formas y tamaños.

Todos los métodos de separación por gravedad implican la suspensión, parcial o completa, de las partículas sólidas en un fluido, que puede ser, el aire, el agua, un líquido orgánico denso o una suspensión de sólidos en un líquido. La separación se efectúa por el movimiento relativo de las partículas, el medio y diversas superficies con las que aquel o éste se ponen en contacto.

Como operación industrial, el método de flotación-hundimiento tiene limitaciones impuestas por el límite inferior de tamaño de las partículas que pueden manejarse. Los materiales de un tamaño inferior a cinco milímetros alteran la viscosidad del medio, lo que afecta a la nitidez de la separación e introduce el problema de separar el medio de los productos. Por esta razón, el procedimiento de flotación-hundimiento es más eficaz con materiales para los cuales el tamaño de liberación es superior 5 mm o cuando se usa como un paso de concentración previa para rechazar la fracción inútil de tamaño grueso.

En los procedimientos de separación por gravedad, se vierte de un modo continuo la mezcla a separar en un recipiente que contiene un líquido cuyo peso específico tiene un valor intermedio entre los pesos específicos de los materiales de la mezcla que se quiere separar.

El producto más ligero, o sea, el que flota, se hace rebosar por desplazamiento del material entrante, mientras que el más pesado, o sea, el que se hunde, se saca por separado desde el fondo del recipiente elevándolo con aire o por otro procedimiento.

Este método ha adquirido mucha importancia en los últimos años y se utiliza para tratar grandes toneladas de minerales de diversos tipos.

Los procedimientos de flotación-hundimiento tienen una ventaja, y es que permiten manejar grandes cantidades de material, si es necesario, en instalaciones relativamente pequeñas, además se pueden hacer separaciones del orden de una diferencia de 0,1 - 0,2 en el peso específico. Esta tipo separación es mucho más precisa que la que puede realizarse por otros métodos de separación por gravedad.

Tabla 8: Densidades y porcentaje en los RSU de los principales polímeros.

Polímero	Densidad (g/cm ³)	Porcentaje de RSU
LDPE	0,914-0,940	42,5 %
HDPE	0,941 – 0,960	16,6 %
PP	0,860 – 0,907	6,4 %
PET	1,310-1,370	6,2 %
PS	1,040 – 1,050	13,2 %
PVC	1,160 – 1,400	10,4 %

Como se puede observar las diferencias de densidad entre los plásticos más corrientes son relativamente pequeñas, por lo que la separación por flotación en muchas ocasiones no alcanza los niveles de pureza deseables, por esto, normalmente este sistema de clasificación suele combinarse con otros métodos, que en un momento dado pueden proporcionar una separación con purezas muy altas.

A continuación se puede observar un esquema general de separación de los plásticos más abundantes en los residuos mediante el sistema de flotación.



Figura 35: Esquema general de la separación de residuos plásticos mediante flotación.

Este sistema de separación resulta muy apropiado para separar algunos tipos de plásticos entre sí, cuando sus densidades tienen diferencias suficientes. La gran ventaja de este método es su sencillez, ya que se necesita poca inversión para su desarrollo, y además el coste de la separación es bajo, al no utilizar productos ni tecnologías muy costosas.

Otro método de separación basado en la diferencia de densidades es la separación hidrociclónica, que requiere la utilización de un equipo que emplea agua u otro líquido como medio de separación.

El medio líquido, con el material a separar, entra en el hidrociclón de forma involuta. Debido a las fuerzas centrífugas que se forman y al diseño del propio hidrociclón se crean una serie de corrientes en la que se distribuyen los plásticos en dos fracciones; una ligera y otra pesada, generando un remolino interior ascendente, que arrastra y hace salir por arriba la fracción ligera y otro exterior descendente que expulsa por abajo la fracción más pesada junto con las impurezas que contiene.

Variando las condiciones del equipo, así como las características del método se consiguen separaciones de purzas muy altas. Como ya se ha indicado este sistema presenta la ventaja de poder separar plásticos hasta conseguir una gran pureza, y además la operación se puede repetir tantas veces como se desee, ya que el hidrociclón no afecta a las características de los polímeros. El principal problema del hidrociclón se centra en el plano económico, ya que este sistema se basa en un equipo de alto coste, por lo que la separación aunque buena, resulta demasiado cara para la aplicación en los residuos plásticos normales.

Otra posibilidad es la separación por aire, este es un método de separación en seco basado en las diferencias tanto de densidad como de morfología de las partículas a separar. En este caso son necesarias diferencias muy grandes en las características físicas de los plásticos para conseguir buenas separaciones.

El principal uso de este sistema se reduce a la selección de films y películas, del resto de la corriente de residuos, donde alcanza buenos resultados gracias a las diferencias morfológicas de estos con el resto de materiales. También se pueden separar por este método los polímeros espumados, que pueden dar lugar a problemas en otros sistemas de separación, y que son muy abundantes en los residuos sólidos urbanos en la actualidad.

5.2. Separación por centrifugación.

Otro método de separación basado en las diferencias de densidad de las sustancias a separar, es la separación por centrifugación. Para ello debe disponerse de una máquina centrífuga, que no es más

que un cilindro que gira rápidamente a una velocidad constante, existen centrífugas de eje vertical y de eje horizontal.

Una partícula determinada sedimenta por la acción de la gravedad en un fluido dado con una determinada velocidad máxima. Para aumentar la velocidad de sedimentación, la fuerza de la gravedad que actúa sobre la partícula, puede ser sustituida por una fuerza centrífuga mucho más intensa.

Los separadores centrífugos han sustituido a buena parte de los separadores por gravedad en las operaciones de producción, debido a su mayor eficacia y a su tamaño mucho menor para una determinada capacidad.

La elevada fuerza de sedimentación en una centrífuga da lugar a que se puedan obtener velocidades prácticas de sedimentación con partículas mucho menores que en el caso de un clasificador por gravedad.

Mientras que con una fuerza mayor no se modifican las velocidades relativas de sedimentación de las partículas pequeñas, sí que se vencen los efectos perturbadores de las corrientes de convección libre y el movimiento browniano de un clasificador por gravedad.

Con partículas gruesas se puede cambiar el régimen de sedimentación, de forma que una partícula que sedimenta por gravedad de acuerdo con la ley de Stokes puede sedimentar en régimen intermedio o con la ley de Newton en una centrífuga. Por lo tanto, las partículas que sedimentan con igual velocidad en una unidad por gravedad pueden a veces separarse de forma parcial en una centrífuga.

Por otra parte, los flóculos sueltos o los aglomerados débiles que sedimentan rápidamente en un sedimentador por gravedad, a menudo se rompen en un clasificador centrífugo y sedimentan lentamente, o no sedimentan en absoluto, a pesar de la mayor fuerza disponible para la sedimentación.

En la centrífuga separadora, la mezcla de plásticos a separar suspendida en agua se introduce de forma axial en la centrífuga, donde se encuentra la parte superior del agua, rotando a gran velocidad.

Por medio de las fuerzas centrífugas, los plásticos más pesados, es decir con mayor densidad que el agua son desplazados contra las paredes de la centrífuga, mientras que las partículas más ligeras van a la parte opuesta de la pared.

Para realizar separaciones de plásticos de diferentes densidades, pueden utilizarse diversos líquidos de separación, según sean las densidades de los plásticos a separar.

Este sistema de separación no presenta grandes problemas económicos, ya que las instalaciones centrífugas no suponen una gran inversión y su mantenimiento así como los productos empleados para la separación tampoco representan grandes desembolsos.

Con este sistema, se pueden separar plásticos obteniendo grados de pureza muy aceptables, además la operación se puede repetir tantas veces como se desee y conseguir así grados de pureza aún mayores.

Otros métodos de separación son la separación por disolución selectiva, separación electrostática, separación mediante láser, separación espectroscópica, etc. Aunque se trata de métodos válidos son excesivamente costosos para su implantación a nivel industrial.

5.3. Tipos de reciclaje.

5.3.1. Reutilización o Re-extrusión (Reciclaje Primario).

La reutilización siempre ha sido vista como una opción preferente ante el reciclaje pues utiliza menos energía y recursos, conserva combustibles fósiles dado que la producción de plásticos usa entre un 4 y un 8% de la producción mundial de petróleo, y reduce las emisiones de dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de azufre (SO_2). La separación y diferenciación de botellas plásticas para ser lavadas y reutilizadas con el mismo propósito original es un ejemplo de reutilización. Sin embargo, para su correcta aplicación industrial los plásticos deben estar limpios y separados, por lo que se debe evitar que ingresen al ciclo de recolección de desechos tradicional de las grandes ciudades donde se intermezclan y ensucian rápidamente, y han de ser capturados y diferenciados antes de lleguen a los sitios disposición final de desechos como vertederos o rellenos sanitarios.

La re-extrusión también es considerado una forma de reciclaje primario y consiste en la reintroducción de descartes industriales o de partes hechas de un solo polímero en el ciclo de extrusión para producir productos de un material similar. Este proceso utiliza desechos de plásticos que tengan características similares a los productos originales. Este tipo de reciclaje sólo es factible cuando se tienen descartes limpios, por lo que desechos que ya han llegado al vertedero o relleno sanitario son inservibles para esta técnica. Un ejemplo de esta forma de reciclaje sería la re-extrusión de envases o empaques de PE que no cumplen con las especificaciones para poder ser

comercializados en una planta de producción del mismo polímero, en ese caso los descartes están completamente limpios al acabar de ser producidos pero no pueden ser comercializados, por lo que se pueden recircular hacia la etapa de extrusión pues el polímero es idéntico al que se está produciendo en dicha etapa. Este proceso se diferencia del reciclaje secundario, en el que se tiene una variedad de plásticos de similares características pero estos no idénticos.

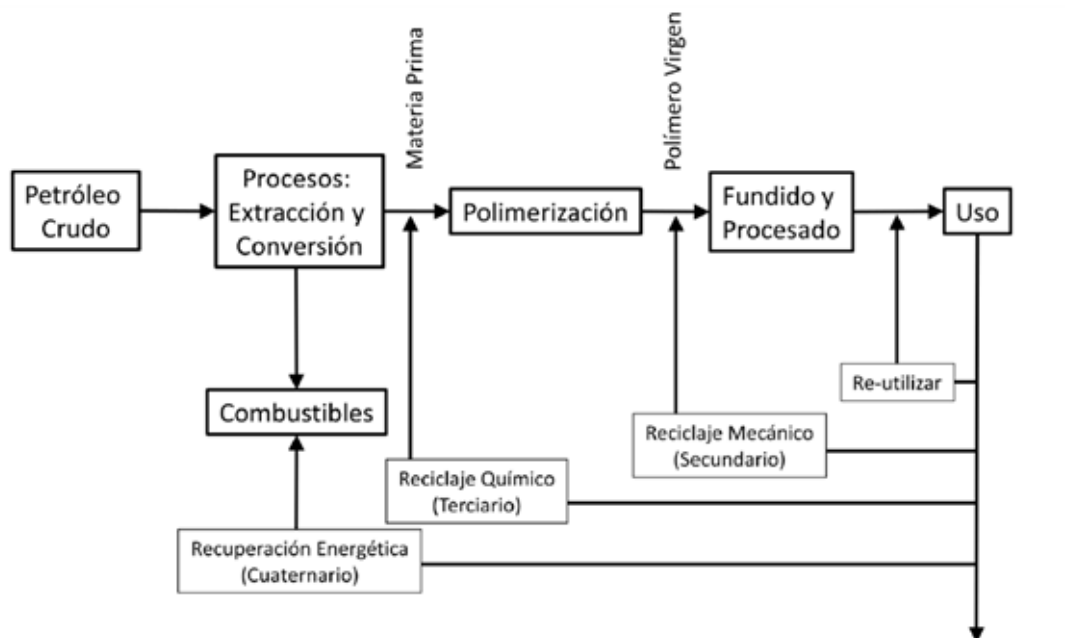


Figura 36: Esquema de los 4 tipos de recuperación de desechos plásticos.

5.3.2. Reciclaje Mecánico (Secundario).

Corresponde al proceso en el cual los desechos plásticos son usados para la manufactura de productos plásticos a través de medios mecánicos, usando reciclados, rellenos y/o polímeros vírgenes. El reciclaje mecánico de desechos plásticos sólo puede ser realizado en materiales compuestos por un solo polímero. Mientras más complejo y contaminado esté el desecho, más difícil será reciclarlo mecánicamente. En este tipo de reciclaje la separación, lavado y preparación de los desechos son todos esenciales para la obtención de un producto final de alta calidad, claro, limpio y homogéneo. Los principales problemas que enfrenta el reciclaje mecánico son la degradación y la heterogeneidad del desecho plástico. Dado que las reacciones químicas que constituyen la formación de los polímeros (i.e.: adición, polimerización y poli-condensación) son todas teóricamente reversibles, el entregarle energía o calor al polímero puede causar foto-oxidación y/o tensión mecánica. También pueden ocurrir extensiones o ramificaciones de las cadenas de polímeros como producto de la formación de compuestos oxidados, dado que el proceso se realiza bajo condiciones ambientales oxidativas como lo es la presencia de aire, y/o de severas condiciones climáticas. Se han hecho esfuerzos desde 1970 de recuperar materiales de plásticos de desecho aptos para segundo uso pero la práctica ha demostrado que el reprocesamiento de mezclas de plásticos contaminados produce

polímeros poli-combinados inferiores mecánicamente y de peor durabilidad (lo que es explicado por peroxidación) comparado con los materiales producidos a partir de polímero virgen.

Aunque a primera vista el reciclaje mecánico puede ser visto como una operación “verde”, la operación de re-procesamiento no es costo-eficiente dado que requiere de grandes cantidades de energía para limpieza, separación, transporte y procesamiento además de los aditivos utilizados para que se obtenga un producto útil. Se ha introducido tecnología para separar los plásticos automáticamente, usando diversas técnicas como fluorescencia de rayos X, espectroscopía en infrarrojo y cerca del infrarrojo, separación electrostática y flotación. Sin embargo, la viabilidad económica y practicabilidad de dichas técnicas en una aplicación industrial no es evidente. Los esfuerzos empresariales se han dirigido al desarrollo de equipos de procesamiento especial para convertir mezclas de desechos plásticos en sustitutos para madera o concreto en la manufactura de vallas, postes, bancos, muelles, etc. pero hay serias dudas respecto a los beneficios ecológicos de esta práctica. Un éxito limitado se ha obtenido con la utilización de mezclas de desechos plásticos en la fabricación de cámaras subterráneas basadas en estructuras plásticas, al incrementar las dimensiones de los muros para igualar la fuerza de soporte del concreto. En esta aplicación el material no se deteriora por exposición a largo plazo al ambiente, pero este modo de utilización de los desechos plásticos nunca podría utilizar más que una pequeña fracción del total de desechos disponibles. Un interés académico considerable se ha centrado en torno al uso de “compatibilizantes” (mejor dicho, dispersantes en fase sólida) para mejorar el desempeño mecánico de la mezcla policombinada pero en general es un procedimiento costoso e intensivo energéticamente el que no se justifica para mezclas de plásticos de desecho doméstico.

De esta forma, es claro que el reciclaje mecánico, aunque utilizado ampliamente, no es un método adecuado para la solución del problema cuando se considera la calidad del producto secundario y los aspectos ambientales.

5.3.3. Reciclado químico (Terciario).

El reciclaje químico comenzó a ser desarrollado por la industria petroquímica con el objetivo de lograr las metas propuestas para la optimización de recursos y la recuperación de residuos. Se estableció así una alternativa para el reciclaje mecánico, superando las limitaciones que éste presenta y contribuyendo a reducir los costos de recolección y clasificación, así como a la obtención de productos finales de alta calidad.

El éxito de la mayoría de tecnologías de reciclaje químico depende de la disponibilidad constante de grandes cantidades de desechos plásticos, ya que la economía de escala es determinante para que

sean competitivas frente a la producción de polímero virgen. A medida que los precios de petróleo aumentan, estas iniciativas son más interesantes.

En general, el reciclaje químico se encuentra hoy en una etapa experimental avanzada. Es de suponer que, en los próximos años, pueda transformarse en una poderosa y moderna herramienta para tratar los residuos plásticos. El éxito dependerá del entendimiento que pueda establecerse entre todos los actores de la cadena: petroquímica, transformadores, grandes usuarios, consumidores y municipios, a los fines de asegurar la unidad de reciclado y que la «materia prima», es decir los residuos plásticos, lleguen a una planta de tratamiento.

La sociedad debe estar preparada para tal cambio de tecnología en lo que se refiere al tratamiento de los residuos plásticos. Por su parte, la industria petroquímica está trabajando en la definición de especificaciones técnicas a fin de garantizar la calidad de los productos obtenidos a través del reciclaje químico.

Para un recurso no renovable como el petróleo, es especialmente importante desarrollar técnicas como el reciclaje químico para generar futuras fuentes de recursos energéticos. Para los plásticos, por ser hidrocarburos, también es válida esta afirmación. Los plásticos pos-consumo de hoy pueden considerarse como los combustibles o las materias primas del mañana. Además, el reciclaje químico contribuirá con la optimización y ahorro de recursos naturales al reducir el consumo de petróleo crudo para la industria petroquímica.

De todas las alternativas de reutilización, quizá ninguna esté hecha tan a la medida de los plásticos como el reciclaje químico. Es muy probable que se transforme en la vía más apropiada de recuperación de los residuos plásticos, tanto domiciliarios como los provenientes de procesos industriales, obteniéndose materia prima de calidad idéntica a la virgen. Esto contrasta con el reciclaje mecánico, donde no siempre se puede asegurar una calidad buena y consistente del producto final.

El reciclaje químico puede ser una opción viable para las corrientes de residuos cuando el reciclaje mecánico sea problemático debido a las impurezas o porque requeriría etapas adicionales de separación costosas. El reciclaje químico ofrece posibilidades que resuelven las limitaciones del reciclaje mecánico, que necesita grandes cantidades de residuos plásticos limpios, separados y homogéneos para poder garantizar la calidad del producto final. Los residuos plásticos domiciliarios suelen estar compuestos por plásticos livianos, pequeños, fundamentalmente provenientes de los envases, que pueden estar sucios y presentar sustancias alimenticias. Todo esto dificulta la calidad final del reciclaje mecánico, ya que se parte de un plástico más pobre que la resina virgen. Por lo

tanto, muchos productos hechos de plástico así reciclado se dirigen a mercados finales de precios bajos.

Por el contrario, el reciclaje químico supera estos inconvenientes, ya que no es necesaria la clasificación de los distintos tipos de resinas plásticas provenientes de los residuos. En este proceso pueden ser tratados en forma mixta, reduciendo costos de recolección y clasificación. Además, lleva a productos finales de alta calidad que sí garantizan un mercado.

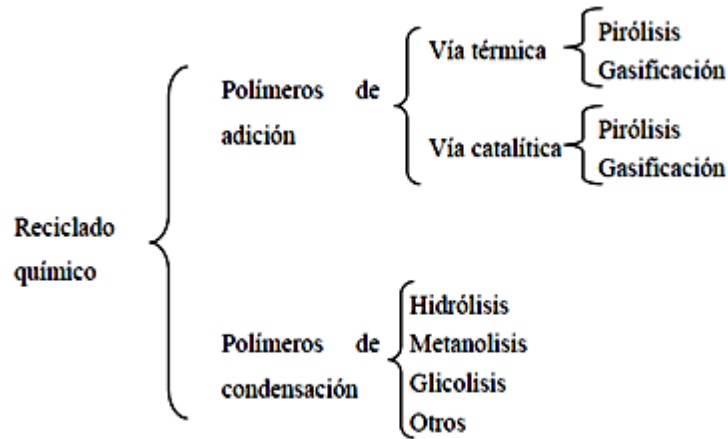


Figura 37: Esquema de los procesos de reciclado químico.

Hoy en día el reciclaje químico tiene tres principales acercamientos: depolimerización, oxidación parcial y craqueo (térmico, catalítico y de vapor).

A. Depolimerización.

Los polímeros de condensación, los que incluyen materiales tales como poliamidas, poliésteres, nylon y polietileno tereftalato (PET), pueden ser depolimerizados a través de reacciones de síntesis reversible hasta diácidos, dioles o diaminas iniciales. Las reacciones típicas de depolimerización tales como alcoholisis, glicólisis e hidrólisis entregan altas conversiones hacia los monómeros. Sin embargo, los polímeros de adición tales como las poliolefinas que habitualmente componen 60 a 70% de los residuos domiciliarios plásticos, no pueden ser fácilmente depolimerizados en sus monómeros originales a través de reacciones de síntesis inversa.

B. Oxidación Parcial.

La combustión directa de desechos poliméricos, que tiene buen poder calorífico, puede ser perjudicial para el ambiente. Sin embargo, la oxidación parcial (usando oxígeno y/o vapor) puede generar una

mezcla de hidrocarburos y gas de síntesis (CO y H₂), cuya cantidad y calidad depende del tipo de polímero utilizado. Un nuevo tipo de gasificación de desechos y sistema de fundición utilizando tecnologías para hacer hierro y acero, genera gas purificado libre de dioxinas y con alto contenido calórico. Se obtiene una eficiencia de generación de hidrógeno de entre 60 y 70% a partir de desecho polimérico en un proceso de pirólisis de dos etapas y oxidación parcial. La co-gasificación de biomasa con desechos plásticos también ha mostrado aumentar la cantidad de hidrógeno producido mientras se reduce la cantidad de CO producido. A través de este proceso también es posible la producción de otros compuestos químicos, como ácido acético, a partir de poliolefinas a través de oxidación utilizando NO y/o O₂

C. Craqueo o Pirólisis.

El craqueo, como proceso general, es definido como la ruptura de cadenas de polímero para formar compuestos útiles de menor peso molecular. Los productos de la pirólisis de plásticos pueden ser utilizados como combustibles o materias primas químicas para otras industrias. Existen tres tipos principales de craqueo: hidrocraqueo, craqueo térmico (o pirólisis térmica) y craqueo catalítico (o pirólisis catalítica).

El hidrocraqueo de polímeros típicamente involucra una reacción con hidrógeno sobre un catalizador en una autoclave *batch* agitada a temperaturas y presiones moderadas (habitualmente 423–673 K y 3–10 MPa). Los trabajos reportados principalmente se concentran en obtener gasolina de alta calidad a partir de un amplio rango de polímeros. Algunas de las materias primas típicas incluyen PE, PET, PS, PVC y mezclas de polímeros, desechos de polímeros de residuos sólidos municipales y otras fuentes, co-mezcla de polímeros con carbón o con combustibles, etc. Diversos catalizadores han sido evaluados los que incluyen catalizadores basados en metales de transición (e.g.: Pt, Ni, Co, Fe) soportados sobre sólidos ácidos (como alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolitas y zirconia sulfatada). Estos catalizadores incorporan tanto actividad de hidrogenación (con los metales) como de craqueo (sólidos ácidos) y aunque se han obtenido productos en el rango de la gasolina, se ha reportado poca información respecto al efecto del metal, catalizador, área específica, razón Si/Al o sensibilidad a la desactivación .

El craqueo térmico, o pirólisis térmica, involucra la degradación de materiales poliméricos al calentarlos en ausencia de oxígeno. El craqueo catalítico, o pirólisis catalítica, corresponde al mismo proceso pero un catalizador adecuado es utilizado para realizar la reacción de craqueo. En la sección 1.2 se ahondará en las definiciones, mecanismos y resultados de diversos estudios de craqueo térmico y catalítico.

5.3.4. Recuperación Energética (Cuaternario).

Por definición, recuperación energética es la combustión de desechos para obtener energía en forma de calor, vapor y electricidad. Los materiales plásticos tienen un alto poder calorífico cuando son sometidos a combustión, especialmente cuando se considera que son derivados del petróleo.

Tabla 9: Poder calorífico de algunos plásticos comparados con combustibles comunes

Ítem	Poder calorífico (MJ/kg)
Polietileno	43,3- 46,5
Polipropileno	46,5
Poliestireno	41,9
Keroseno	46,5
Diésel	45,2
Petróleo	42,3

La Tabla 9 ilustra el poder calorífico de algunos polímeros comparados con combustibles y desechos plásticos domésticos. Dado que poseen un alto poder calorífico, los plásticos son una fuente de energía conveniente. Al producir agua y dióxido de carbono al ser combustiónados los hace similares a combustibles basados en petróleo.

Sin embargo este tipo de reciclaje tiene asociadas muchos inconvenientes ambientales, principalmente por la producción de contaminantes atmosféricos como CO₂, NO_x y SO_x. Además, la combustión de desechos plásticos genera compuestos orgánicos volátiles (COVs), material particulado, metales pesados aglomerados en partículas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), dibenzofuranos policlorados (DFPCs) y dioxinas. Sustancias cancerígenas (HAPs, nitro-HAPs, dioxinas, etc.) han sido identificadas en partículas aéreas de la incineración o combustión de polímeros como el PVC, PET, PS y PE. Si bien se han desarrollado tecnologías para mitigar estas emisiones, estas operaciones son altamente costosas y no eliminan totalmente las emisiones atmosféricas dañinas. A esto se le agrega que la propia operación de este tipo de reciclaje suele ser complicada en los aspectos técnicos por la presencia de retardantes de llama en la mezcla.

6. INTRODUCCIÓN AL MATERIAL UTILIZADO.

6.1. El polietileno.

El polietileno es el polímero que más se produce en todo el mundo y con el cual todos estamos en contacto a diario. Desde el principio, el polietileno (PE) se ha considerado uno más de los materiales disponibles, a pesar de que, inicialmente, fue valorado como aislante para cables eléctricos. Hoy en día, la fuerza del polietileno reside en sus propiedades intrínsecas, su reconocida utilidad y su gran potencial de aplicación. El polietileno permite fabricar tanto materiales blandos y flexibles, como productos fuertes, duros y sólidos.

Está presente en objetos de cualquier tamaño, con diseños simples o complicados. También se puede transformar en objetos cotidianos, envoltorios, tuberías y juguetes, entre otros muchos productos.

Los productos de polietileno continúan sustituyendo a los materiales tradicionales, como el papel o los metales. Se pueden distinguir tres tipos principales de polietileno que, sumados, representan más del 90 % de todas las aplicaciones realizadas con este producto.

Según las propiedades fisicoquímicas del producto, se pueden distinguir tres tipos distintos de polietileno. Cada uno de ellos requiere un proceso de producción distinto y la diferencia principal es la densidad del producto final.

El polietileno pertenece al grupo de termoplásticos, que son aquellos polímeros que se reblandecen cuando se calientan llegando a adquirir un estado fluido, recuperando su rigidez cuando se enfrían. Este comportamiento permite el modelado del material con la forma deseada. Químicamente el polietileno es un homopolímero que está formado por carbono e hidrógeno enlazados en unidades $\sim(\text{CH}_2\text{-CH}_2)\sim$ a lo largo de la cadena polimérica (figura 38).

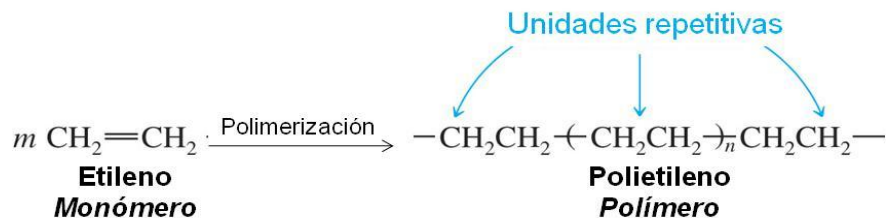


Figura 38: Polimerización del Polietileno.

Dependiendo de su estructura y del proceso de polimerización utilizado, los polietilenos comerciales presentan un amplio intervalo de pesos moleculares medios, de distribución de pesos moleculares y de ramificación de la cadena principal. Estos parámetros afectan a la capacidad de las macromoléculas para empaquetarse en una matriz densa y por tanto controlan la cristalinidad del material. Se distinguen básicamente tres tipos de polietileno en función del grado de ramificación de las cadenas que determinan ciertas características físicas de los mismos:

- Polietileno de baja densidad (*Low-density polyethylene*, LDPE).
- Polietileno de alta densidad (*High-density polyethylene*, HDPE).
- Polietileno lineal de baja densidad (*Linear low-density polyethylene*, LLDPE)

6.1.1. Polietileno de alta densidad (*High-density polyethylene*, HDPE).

A causa de su elevada cristalinidad, el polietileno de alta densidad es el tipo de polietileno más rígido y menos flexible de todos. El HDPE apenas tiene ramificaciones secundarias. Por lo tanto, siempre presenta una densidad superior a los 940 kg/m³. El carácter rígido y un tanto duro de este tipo de polietileno resulta útil para una gran variedad de aplicaciones.

La Figura 39 muestra la estructura molecular casi lineal del polietileno de alta densidad.

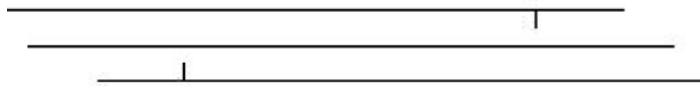


Figura 39: Estructura molecular del HDPE.

El polietileno de alta densidad presenta la estructura más simple de los tres tipos de polietilenos comentados (Figura 39), componiéndose esencialmente de cadenas largas de polímero muy poco ramificado. Estas cadenas pueden alinearse y empaquetarse fácilmente, así pues el HDPE presenta el mayor grado de cristalinidad de los tres polietilenos (70-95 %), y consecuentemente una alta densidad (0,94-0,96 g/cm³). El polietileno de baja densidad, por el contrario, presenta una alta ramificación de su estructura, con presencia tanto de ramificaciones de cadena larga como corta, presentando el valor de densidad más bajo de los tres polietilenos (0,86- 0,92 g/cm³) y una cristalinidad del 40-60 %. Cuando las ramificaciones que presenta el polímero son en su mayoría cortas, se habla de un polietileno lineal de baja densidad que se caracteriza por una densidad de 0,92-0,94 g/cm³ y un grado de cristalinidad del 40-60. En la Figura 41 se muestra esquemáticamente la estructura de las tres variedades de polietileno.

En comparación con la mayoría de los 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. Presenta, asimismo, una excelente resistencia a ácidos, bases, líquidos orgánicos, líquidos polares, aceites y grasas, si bien no resiste bien la exposición a la intemperie.

Aunque los procesos comerciales de obtención de polietileno son diversos, se pueden clasificar en tres tipos, atendiendo al medio de reacción en el que tienen lugar: procesos en disolución, procesos en suspensión y procesos en fase gas. Los procesos en disolución, prácticamente en desuso, son aquellos en los que la polimerización tiene lugar en el seno de un disolvente hidrocarbonado a una temperatura superior a la de fusión del polímero.

Los procesos en suspensión (*slurry*), están configurados de forma que la reacción tenga lugar en un hidrocarburo líquido, en el que el polímero es prácticamente insoluble, y a una temperatura inferior a la de fusión del polímero. Dentro de este tipo de procesos existen marcadas diferencias en la configuración de los reactores (de tipo bucle o autoclave) y en el tipo de diluyente utilizado, lo que afecta a las características de la operación y al rango de productos que se pueden fabricar.

Los procesos en fase gas se caracterizan por la ausencia de disolvente en el reactor de polimerización. Son procesos flexibles, en los que se pueden obtener diferentes tipos de polietileno.

6.1.2. Polietileno de baja densidad (*Low-density polyethylene*, LDPE).

El polietileno de baja densidad es la clase más antigua de polietileno. Se produce mediante un proceso a alta presión. Su estructura está muy ramificada y, por este motivo, se trata de un polímero blando, resistente y flexible.

La densidad del LDPE suele ser de 915 a 935 kg/m³. Gracias a su elasticidad natural, cuando el producto se deforma puede volver a recuperar su forma original. El polietileno de «alta presión» posee un índice de flujo de fusión más alto y, por lo tanto, se puede procesar más fácilmente que los demás tipos de polietileno.

Se emplea para fabricar objetos fuertes y flexibles, como tapas. También se ha empleado como material de aislamiento durante mucho tiempo. Actualmente, la aplicación más conocida es el papel film y otros ejemplos son las bolsas, envoltorios y películas plásticas para la agricultura.

En la **Figura 40** se puede observar una estructura molecular muy ramificada del polietileno de baja densidad.

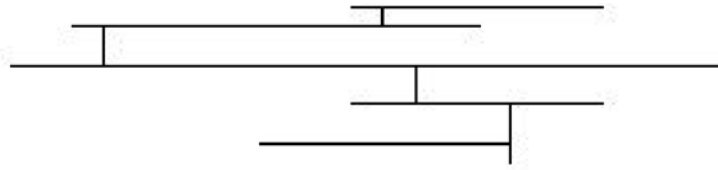


Figura 40: Estructura molecular de un LDPE.

En los primeros procesos de obtención de polietileno que se desarrollan a escala industrial, el LDPE era producido a altas presiones (1000-1500 atm) y temperaturas (100-300 °C) en un reactor agitado, tipo autoclave o tubular, donde la polimerización del etileno gas tenía lugar mediante reacciones de radicales libres, utilizando peróxido u oxígeno como iniciadores de la reacción. La reacción de polimerización es altamente exotérmica (92,110 kJ/mol), por lo que requería un cuidadoso control de la temperatura, especialmente en los reactores autoclave. El producto obtenido presentaba generalmente un alto porcentaje de cadenas largas ramificadas. Las características del polietileno obtenido dependen de las condiciones de reacción empleadas y del tipo de reactor. Los reactores tubulares proporcionan por lo general un polietileno con mayor proporción de cadenas ramificadas que el obtenido en los reactores tipo autoclave.

Los procesos a alta presión requieren instalaciones complejas, con la necesidad de sistemas de control muy avanzados. El desarrollo en la década de 1950, de los catalizadores que permiten llevar a cabo el proceso a presiones mucho más bajas (15-30 atm) supuso un avance muy importante en la transformación de los procesos de obtención del polietileno. Se desarrollaron tres tipos de catalizadores: catalizador tipo Ziegler, preparados por reacción de compuestos de aluminio con cloruro de titanio; sistemas catalíticos a base de óxidos metálicos, desarrollados por la Phillips Petroleum en Estados Unidos, basados en óxidos de cromo soportados; y catalizadores basados en óxidos metálicos, desarrollados por la *Standard Oil Company*. Las primeras plantas que utilizaron los catalizadores Ziegler surgieron en Alemania en 1955; la planta de Philips se abrió en Texas en 1957, y el tercer sistema catalítico se desarrolló posteriormente, abriendo la primera planta en Japón en 1961.

6.1.3. Polietileno lineal de baja densidad (*Linear low-density polyethylene, LLDPE*).

La primera resina de LLDPE fue comercializada por Du Pont en 1960. La polimerización se llevó a cabo mediante catalizadores organometálicos (catalizadores Ziegler-Natta), que permiten realizar el proceso a presiones relativamente bajas.

Posteriormente se desarrollaron nuevos catalizadores con el objetivo de obtener un producto más homogéneo con una estrecha distribución de pesos moleculares.

La polimerización en fase gas supuso un importante avance. Este proceso consiste básicamente en la alimentación continua del etileno gas en un reactor de lecho fluidizado donde el catalizador es introducido de forma continua. El polietileno producido se extrae del reactor en estado sólido. El proceso en fase gas presenta numerosas ventajas respecto a los procesos anteriormente mencionados. Una de las más importantes es la facilidad de manejo de los productos implicados, ya que se evitan los problemas asociados con el bombeo y manejo de suspensiones viscosas.

Una de las principales ventajas de este proceso es que presenta una mayor eficiencia energética ya que transcurre a presiones bajas (0,7-2,0 MPa). Además, proporciona una gran versatilidad para la obtención de polietileno con diferentes características, como densidad y punto de fusión.

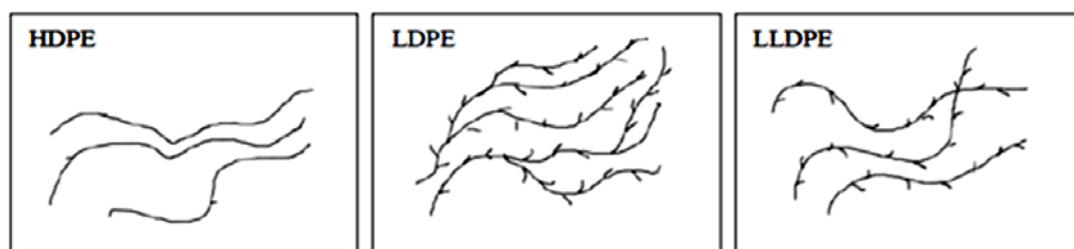


Figura 41: Esquema de la estructura del polietileno de alta densidad (HDPE), de baja densidad (LDPE) y lineal de baja densidad (LLDPE).

Tabla 10: Propiedades de los distintos tipos de Polietileno

Tipos PE	Grado de ramificación	Intervalo de Fusión °C	Densidad aparente g/ml	Resistencia, dureza	Alargamiento
LDPE	Alto	105-110	0,86-0,92	Escasa	Altos
LLDPE	Medio	115-125	0,92-0,94	Media	Medios
HDPE	Bajo	125-135	0,94-0,96	Alta	Bajos

En resumen, el polietileno es un termoplástico estándar que presenta una de las mayores cuotas de fabricación debido a sus buenas propiedades y su facilidad de modificación que lo hace apto para una gran variedad de aplicaciones como puede ser la fabricación de contenedores, juguetes, utensilios domésticos, etc. [7].

7. PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN DE PLÁSTICOS.

7.1. PIRÓLISIS.

La pirólisis de plásticos consiste en un calentamiento a elevadas temperaturas y en atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno, obteniéndose productos en diferentes fracciones líquidas, gaseosas y sólidas.

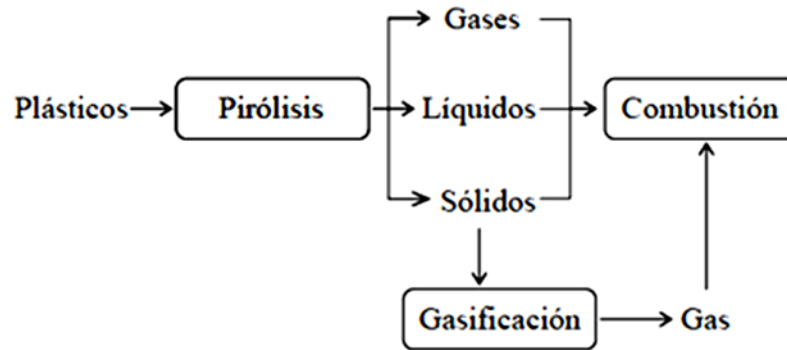


Figura 42: Esquema de productos resultantes de la pirólisis.

La idea inicial de la pirólisis de plásticos surgió en torno a la obtención del monómero base del plástico pirolizado, en base al objetivo ideal del reciclado de plásticos. Sin embargo, actualmente se considera la pirólisis como un método de interés para la valorización de plásticos por los diferentes productos de interés químico que se pueden obtener y el aprovechamiento que ofrecen. Así los polímeros tratados pueden ser transformados en compuestos de base para la industria química y otros productos con aplicación industrial o de consumo.

Las condiciones de pirólisis influyen sensiblemente en la obtención de los diferentes productos. Son de especial relevancia la materia prima utilizada, el tipo de reactor de pirólisis, así como el tiempo de residencia y la temperatura [8]. Los efectos de las condiciones de pirólisis en el rendimiento y la composición de los productos son más acusados en la pirólisis de plásticos que en la pirólisis de otras materias primas como es el caso de biomasa vegetal.

Los productos generados en la pirólisis de plásticos pueden ser introducidos en diferentes unidades de proceso de refinerías de petróleo, debido a la gran similitud en la composición que las fracciones de productos obtenidos en la pirólisis de plásticos pueden presentar con las fracciones de petróleo. En la mayoría de los casos es necesario realizar un tratamiento previo de los plásticos con el objetivo de obtener una fracción de producto adecuada para su incorporación en las corrientes de fracciones petrolíferas. La posibilidad del aprovechamiento de las fracciones de pirólisis de plásticos en

unidades de refinería es muy interesante desde el punto de vista del aprovechamiento de la tecnología conocida. Sin embargo, la viabilidad económica depende en gran medida de la proximidad de los puntos de recogida de residuos plásticos a la refinería, debido a los altos costes que supone el transporte de residuos plásticos.

Dadas las dificultades que plantea el empleo en procesos químicos de los productos de degradación térmica, la valorización energética es otra alternativa interesante en la gestión de residuos plásticos. La valorización energética de los plásticos consiste en la recuperación de la energía que contienen bien directamente, llevando a cabo la incineración de los mismos, o bien indirectamente, aprovechando los productos generados en una pirólisis o gasificación previa.

La fracción gaseosa resultante de la pirólisis de plásticos está muy influenciada por las condiciones empleadas en el proceso. Está formada por hidrocarburos ligeros (C1-C5), resultantes del craqueo de los productos primarios de la descomposición del plástico. Los principales gases formados son alquenos, siendo el eteno y propeno los hidrocarburos gaseosos más comunes [9]. El rendimiento de otros gases como el hidrógeno y el metano es importante al aumentar la temperatura, ya que son productos de la aromatización y del craqueo originados en las reacciones secundarias y terciarias de la pirólisis. La fracción líquida de la pirólisis de plásticos está compuesta generalmente por hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular (C8-C30), cuyo peso molecular medio y distribución depende en gran medida del plástico considerado.

7.2. Los productos de la pirólisis de plásticos.

En un proceso de pirólisis se obtienen diferentes productos que se pueden agrupar en tres fracciones: gaseosa, líquida y sólida. La proporción en la que se produce cada una de estas fracciones depende de una serie de factores que influyen en el proceso de pirólisis. La distribución de productos dentro de cada una de las fracciones, que condiciona las propiedades de cada una de ellas, está también influenciada por las condiciones en las que transcurre el proceso de pirólisis [10].

La fracción gaseosa de los productos de pirólisis de plásticos está formada por hidrocarburos ligeros (C1-C4), formados en muchos casos por el craqueo de los productos primarios de la descomposición del plástico. Es especialmente significativa en el caso de la pirólisis de polietileno. La fracción líquida está compuesta generalmente por hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular (C5-C30). Por otra parte, la fracción sólida se produce como consecuencia de las reacciones terciarias de pirólisis del plástico, involucrando a productos de pirólisis que se encuentran en fase gas [11]. A continuación se comenta brevemente el efecto de las variables de pirólisis más importantes sobre los distintos productos obtenidos.

7.3. Parámetros que afectan a la pirólisis.

7.3.1. Influencia del tipo de reactor utilizado.

El tipo de reactor utilizado en la pirólisis de plásticos es muy importante en el proceso, ya que condiciona en muchos casos los niveles de las variables que se pueden emplear y por tanto la distribución de productos obtenidos. En la bibliografía existe una gran cantidad de trabajos sobre pirólisis de materiales plásticos, tanto térmica como catalítica, donde se describen diferentes tipos de reactores. Entre los tipos de reactores más utilizados se pueden destacar los siguientes:

- Reactor discontinuo
- Reactor de lecho fluidizado
- Reactor “*spouted bed*”.
- Reactor de tornillo
- Reactor extrusor
- Reactor de tanque agitado
- Reactor de lecho fijo
- Autoclave
- Reactor de esferas
- Reactor “*riser*”

7.3.1.a. Reactores discontinuos.

Los reactores discontinuos se caracterizan fundamentalmente por someter a la muestra, depositada inicialmente en el reactor, a una rampa de calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada. Este tipo de reactor ha sido utilizado en multitud de trabajos para la degradación de muy diversos tipos de materiales, tanto el polietileno [12] como mezclas de diversos polímeros.

Los equipos de termogravimetría (TG) constituyen un tipo particular de este sistema de reacción. En este reactor se registra la variación del peso de la muestra inicial con el tiempo y la temperatura. Este tipo de sistemas han sido muy utilizados en la evaluación de la reactividad de numerosos materiales plásticos, tanto térmica como catalíticamente, así como para llevar a cabo diversos estudios cinéticos de descomposición de polímeros [13].

Otro caso particular de reactor discontinuo, en este caso de lecho fijo, es el reactor *Pyroprobe*, que está constituido por un horno horizontal en el cual se introduce un capilar de cuarzo que contiene la muestra a degradar [14]. El capilar se rodea de una resistencia de platino. El capilar y resistencia se

introducen en un horno donde se pueden alcanzar rampas de calentamiento características de una pirólisis flash.

Los reactores discontinuos tipo tanque agitado tienen por objetivo conseguir un craqueo uniforme del material introducido mediante la homogeneización continua del medio de reacción. Este tipo de sistema ha sido utilizado para el estudio de la descomposición de diferentes polímeros con el objetivo de conseguir fundamentalmente ceras [15], empleándose para ello diversos tipos de catalizadores. Se ha descrito el empleo de reactores tipo tanque a presión en numerosos estudios en los que la presión es un factor a tener en cuenta durante el proceso de pirólisis [16].

7.3.1.b. Reactor de lecho fluidizado.

El reactor de lecho fluidizado es muy utilizado en los procesos de degradación de polímeros debido a sus buenas características de transferencia de calor, que facilitan la consecución de un régimen isoterma. También puede destacarse la versatilidad de los equipos de lecho fluidizado para el tratamiento de mezclas de materiales plásticos. Existen numerosos trabajos en los cuales se han utilizado reactores de este tipo en el craqueo térmico y catalítico de polímeros

Las condiciones de operación y las dimensiones de los reactores de lecho fluidizado descritos en la bibliografía son muy diversas, pudiendo trabajar de forma continua o discontinua, alterar la atmósfera de reacción para llevar a cabo ruta pirólisis oxidativa, etc. [17]. La gran versatilidad en la utilización de estos sistemas ha provocado que hayan sido objeto de numerosas modificaciones de diseño para adaptarlos a las necesidades concretas requeridas en cada caso.

Los lechos fluidizados presentan algunas limitaciones, como son el manejo de una gran cantidad de arena u otro material inerte, ya que el proceso tiene lugar mediante la fusión y pirólisis del plástico sobre las partículas del lecho. Ello dificulta a uniformidad del proceso, ya que a pesar del movimiento de las partículas en muchos casos no se evita la aglomeración y adherencia del plástico fundido.

Además, es inevitable la segregación del lecho, ya que este está compuesto de partículas de diferente tamaño, con el peligro de aparición de zonas muertas en el lecho. Finalmente, el intervalo de tiempo de residencia de los gases en el interior del reactor es muy limitado.

Con objeto de reducir las limitaciones presentadas por el lecho fluidizado se han propuesto otros tipos de reactores que dan prioridad al recubrimiento uniforme de las partículas de sólido con el plástico fundido [1], como el reactor de lecho fluidizado con circulación interna [18] y reactor de lecho fluidizado circulante (CFB) [19].

El *reactor de lecho fluidizado* es un tipo de reactor muy utilizado en los procesos de degradación debido a sus buenas características de transferencia de calor y de materia que provocan una aceleración de la reacción involucrada en el proceso.

Existen multitud de trabajos en los cuales se han utilizado reactores de este tipo en el craqueo térmico y catalítico de diversos tipos de materiales, desde polímeros como polietileno poliestireno (PS), polipropileno, polimetilmetacrilato (PMMA), mezclas de varios plásticos, hasta caucho sintético, aceite mineral, goma o biomasa.

Las condiciones de operación y las dimensiones de los distintos reactores de lecho fluidizado empleados son muy diversas, pudiendo trabajar de forma continua o discontinua, presentar características similares a los reactores utilizados a gran escala , alterar la atmósfera de reacción para llevar a cabo una pirólisis oxidativa , etc. La gran versatilidad de utilización de estos sistemas, junto con las mejoras evidentes derivadas del uso de reactores de lecho fluidizado comentadas anteriormente, han provocado que este tipo de sistemas haya sido objeto de numerosas modificaciones de diseño para adaptarlos a las necesidades concretas requeridas en cada caso. Un ejemplo de estas modificaciones se encuentra en el conocido como *reactor de lecho fluidizado circulante (CFB)*.

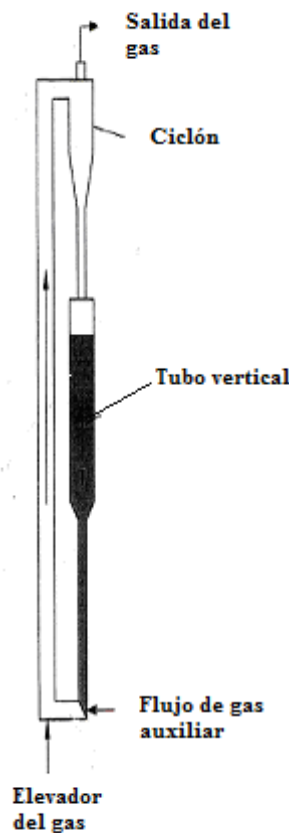


Figura 43: Diagrama esquemáticos de reactor de lecho fluidizado circulante (CFB) [20].

Este tipo de reactor se basa en la circulación del lecho fluidizado junto con los productos de reacción. Se emplea un régimen de fluidización rápida que impulsa a las partículas sólidas constituyentes del lecho hacia arriba, fuera del cuerpo del reactor.

Dichas partículas alcanzan un ciclón donde se separan de los productos gaseosos generados, pudiendo ser éstos recogidos para su posterior análisis. Las partículas del lecho que han llegado al ciclón son devueltas al reactor.

Un caso similar al CFB está constituido por el reactor conocido como “*spouted bed*”. En este reactor, al igual que en el sistema comentado anteriormente, una corriente de gas se introduce por la parte inferior del reactor, impulsando las partículas del lecho hacia arriba. A diferencia del CFB, esas partículas no son arrastradas abandonando el cuerpo del reactor, únicamente experimentan un movimiento circulatorio ascendente y descendente en el reactor.

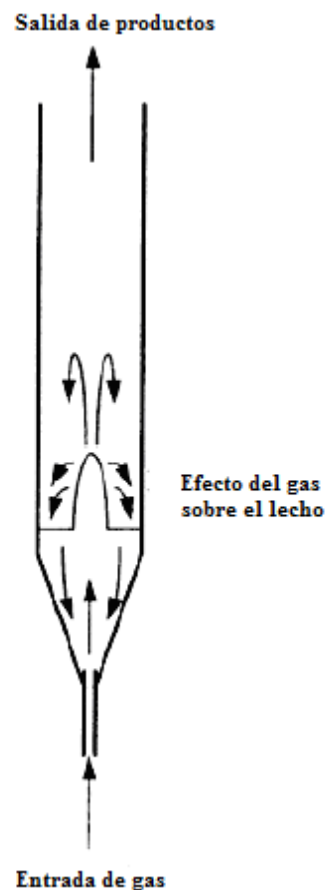


Figura 44: Diagrama esquemático de un reactor “*spouted bed*” (lecho en surtidor) [20].

Otra variedad de reactor de lecho fluidizado se conoce como *reactor de lecho fluidizado con recirculación interna (ICFB)*. Constituye una adaptación del reactor de lecho fluidizado circulante (CFB). En este caso, y al igual que en el reactor CFB, los productos de reacción y el sólido que

constituye el lecho fluidizado son impulsados juntos a través de un conducto, para posteriormente evacuar los productos gaseosos generados y recircular el lecho al interior del reactor. La modificación que presenta este tipo de reactor con respecto al CFB es que el conducto por el cual se eleva la mezcla lecho + productos generados se encuentra en el interior del propio lecho fluidizado.

Este tipo de reactor resulta especialmente útil en procesos que requieren el empleo de tiempos de residencia cortos, permitiendo elevar el rendimiento de olefinas al evitar su degradación a parafinas.

7.3.1.c. Reactor tipo *Spouted bed*.

El “*spouted bed* cónico” es otro caso particular de lecho fluido. Este reactor ha sido diseñado con objeto de disminuir las limitaciones del reactor de lecho fluido. Se trata de un reactor cilíndrico con base cónica que presenta una elevada capacidad de transmisión de calor y de materia ya que el contacto gas-sólido se produce con entre ambas fases en contracorriente. El gas que entra por la parte inferior abre una cavidad cilíndrica denominada “*spout*” o zona central, en su ascenso desde la abertura de la base hacia la superficie del lecho. Parte del gas asciende por la zona anular que rodea al “*spout*” por la que desciende el sólido. Las partículas de sólido describen un movimiento cíclico, de forma que descienden por la zona anular y son recogidas por el gas que asciende en el “*spout*”. Este tipo de reactor presenta una baja segregación gracias al “*spout*” central, en el que se rompe cualquier aglomerado incipiente, y al movimiento de las partículas dentro del lecho, que facilita el recubrimiento uniforme de las partículas de arena con el plástico [21]. Se trata de un reactor con gran versatilidad que permite el trabajo en un amplio rango de temperaturas y velocidades de gas.

7.3.1.d. Reactor de tornillo.

El *reactor de tornillo* consiste en un tornillo sobre el que se deposita la muestra rodeado de un horno calefactor. Mediante el movimiento giratorio del tornillo, la muestra a degradar va circulando a lo largo de las zonas calientes del horno donde se produce el craqueo del material. Este reactor ha sido utilizado para la degradación de LDPE, o mezclas de LDPE y aceite lubricante. Este tipo de sistema permite trabajar de forma continua, así como evaluar el efecto del tiempo de residencia en el reactor sobre los productos generados únicamente modificando la velocidad de giro del tornillo.

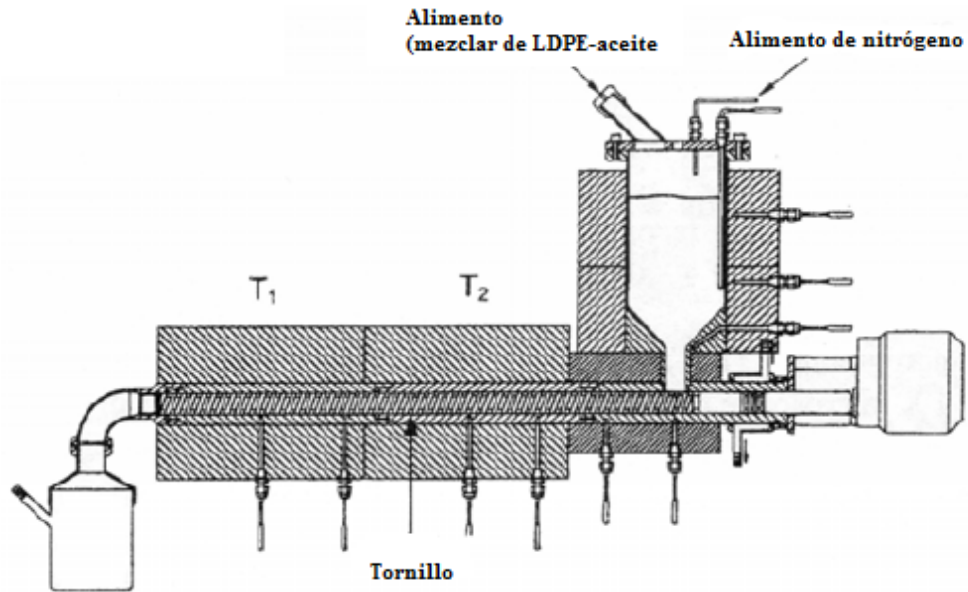


Figura 45: Diagrama esquemático de un reactor de tornillo [20].

7.3.1.e. Reactor extrusor.

El *reactor extrusor* tiene un fundamento similar, estando constituido por un sistema de giro rodeado por un horno que calienta dicho sistema. El material fundido es introducido en el reactor extrusor donde se produce una primera descomposición del material original.

Los productos generados de este modo pueden ser conducidos a un segundo reactor para continuar la descomposición térmica o catalítica del material introducido en el sistema.

Este reactor ha sido utilizado por Vasile *et al.* para la degradación de una mezcla de polímeros (HDPE, LDPE, PP, PS, ABS y PET) evaluando el efecto de la zeolita HZSM-5 y la zeolita resultante de la modificación de HZSM-5 con ácido ortofosfórico (PZSM-5) sobre los productos de descomposición obtenidos.

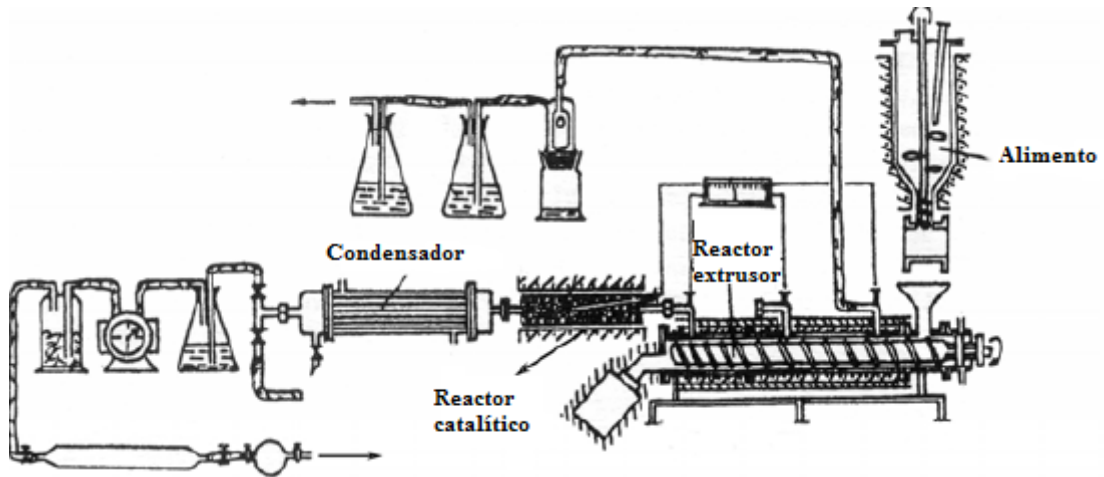


Figura 46: Diagrama esquemático de un reactor extrusor [20].

7.3.1.f. Reactor de tanque.

El *reactor de tanque agitado* está provisto de un sistema de agitación en el interior cuyo objetivo es conseguir un craqueo uniforme del material introducido. Van Grieken *et al.* utilizaron este tipo de reactor para la degradación térmica de polietileno de alta y baja densidad. Sus resultados mostraron que empleando LDPE y temperaturas de calefacción comprendidas entre 360 y 420 °C se obtenía un producto blanco sólido (ceras) que presentaba un alto contenido de olefinas. Por su parte, la degradación de HDPE requirió temperaturas más elevadas para la generación de dichas ceras debido a la menor reactividad de este polímero.

Una modificación de este tipo de reactor fue realizada por Murata *et al.* quienes introdujeron presión en el proceso de degradación térmica del polietileno, observando un descenso en la velocidad de descomposición del polímero cuando la presión utilizada en el proceso era elevada.

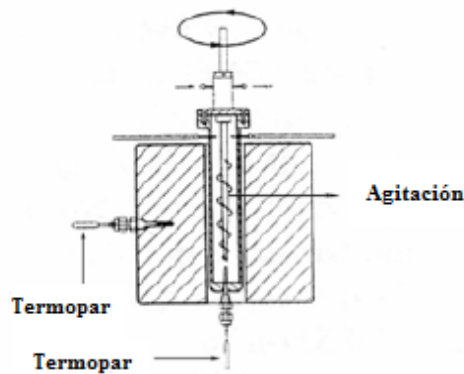


Figura 47: Diagrama esquemáticos de un reactor de tanque agitado [20].

Las principales características del reactor de *lecho fijo* han sido comentadas anteriormente. Este tipo de reactor ha sido utilizado en multitud de trabajos para la degradación de muy diversos tipos de materiales: polietileno de alta y baja densidad polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polipropileno, cera de polietileno, mezclas de diversos polímeros, diversos tipos de aceites y alquitrán. Se ha utilizado para evaluar el efecto de muy diversos tipos de catalizadores como HZSM-5 modificada con molibdeno, con paladio, con ácido ortofosfórico, etc.

Una aplicación muy utilizada de este tipo de reactor es la conocida como degradación catalítica en fase vapor. En este tipo de craqueo se coloca el catalizador en el interior del reactor a una cierta distancia del polímero a degradar. De esta forma cuando el material se craquea únicamente los vapores generados de esta descomposición térmica alcanzan el lecho de catalizador evaluándose únicamente el efecto catalítico sobre los gases procedentes del craqueo térmico, no sobre el polímero inicial. Con este tipo de estudios es posible evaluar la influencia de la actividad catalítica al utilizar dos tipos de contacto diferentes entre el catalizador y el material a degradar (catalizador-volátiles primarios o catalizador-sólido).

Los equipos de *termogravimetría (TG)* constituyen un tipo de reactor de lecho fijo.

Este tipo de sistemas han sido muy utilizados en la evaluación de la actividad catalítica de ciertos materiales, así como en diversos estudios cinéticos de descomposición

Los reactores conocidos como tipo *MAT (reactor de lecho fijo de microactividad)* se han utilizado principalmente en estudios de degradación de productos derivados del Petróleo.

Otro tipo de reactor de lecho fijo se conoce como *reactor pyroprobe* y está constituido por un horno horizontal en el cual se introduce un capilar de cuarzo que contiene la muestra a degradar. El capilar se rodea de una resistencia de platino. Capilar y resistencia se introducen en el horno y se les aplica una elevada rampa de calefacción dando lugar a una pirólisis flash. Durante el proceso de descomposición el lecho del material a degradar no se mueve. Existen diversas ventajas en la utilización de técnicas de pirólisis flash empleando un *reactor pyroprobe* como es el caso de la poca cantidad de muestra utilizada y la posibilidad de automatizar el proceso, haciendo que estas técnicas resulten muy adecuadas en ciertas aplicaciones. Como consecuencia de la elevada velocidad de calefacción utilizada, el tiempo que pasan los volátiles generados en la zona caliente del reactor es muy bajo, pudiendo considerarse los resultados obtenidos en este reactor como representativos de las reacciones primarias de descomposición.

Muy similar a un *reactor pyroprobe* es el sistema conocido como *pirolizador de punto de Curie*. Este reactor también se utiliza para alcanzar elevadas velocidades de calefacción y tiempos de reacción breves. En este reactor la muestra se coloca en un recipiente fabricado de un material ferromagnético que es sometido a un campo electromagnético. La temperatura final se alcanza a la temperatura a la cual el portamuestras cambia su carácter de ferromagnético a paramagnético (temperatura de Curie). En este punto la temperatura se controla para evitar el sobrecalentamiento de la muestra. Al igual que en un *reactor pyroprobe*, el tiempo de residencia de los volátiles es muy bajo por lo que las reacciones secundarias producidas pueden considerarse despreciables.

La *autoclave* también se ha utilizado en multitud de estudios en los que la presión es un factor a tener en cuenta durante el proceso de descomposición.

7.3.1.g. Reactor de esferas.

Un tipo de reactor diferente a los comentados hasta ahora es el conocido como *reactor de esferas*. Está constituido por un recipiente que contiene en su interior un lecho de esferas de metal. Por la parte superior del reactor se halla colocado un tornillo que mediante su movimiento giratorio provoca la circulación de las esferas en sentido ascendente. Este movimiento de las esferas metálicas favorece la transmisión de calor durante el proceso de degradación, reduciendo la energía necesaria para que la descomposición del material evaluado tenga lugar.

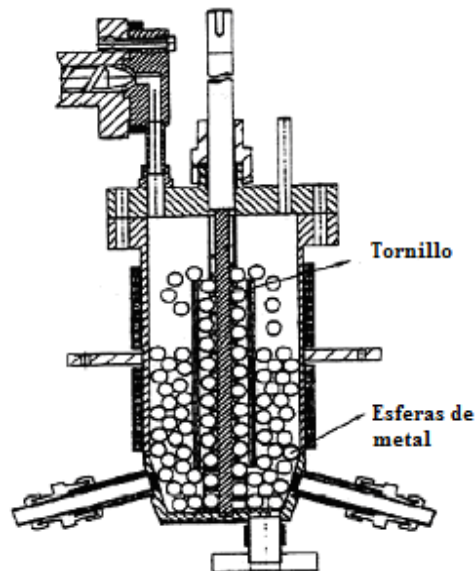


Figura 48: Diagrama esquemáticos de un reactor de esferas [20].

7.3.1.h. Reactor “riser”.

El reactor “riser” se basa en la circulación interna de un material (catalítico o no) colocado en la parte inferior del cuerpo del reactor. En la parte superior del mismo se coloca una turbina cuyo movimiento genera un vacío en el interior del reactor que provoca el movimiento del material. El vacío producido promueve la ascensión del material que posteriormente vuelve a descender completando un movimiento circulatorio en el reactor y provocando la fluidización del material contenido en él.

La muestra a degradar se introduce en el reactor poniéndose en contacto con el material fluidizado.

Un ejemplo de un reactor de este tipo a escala de laboratorio se muestra en la figura siguiente. En este diseño se ha introducido una canasta o recipiente en la cual se coloca el material que estará fluidizado durante el proceso de descomposición.

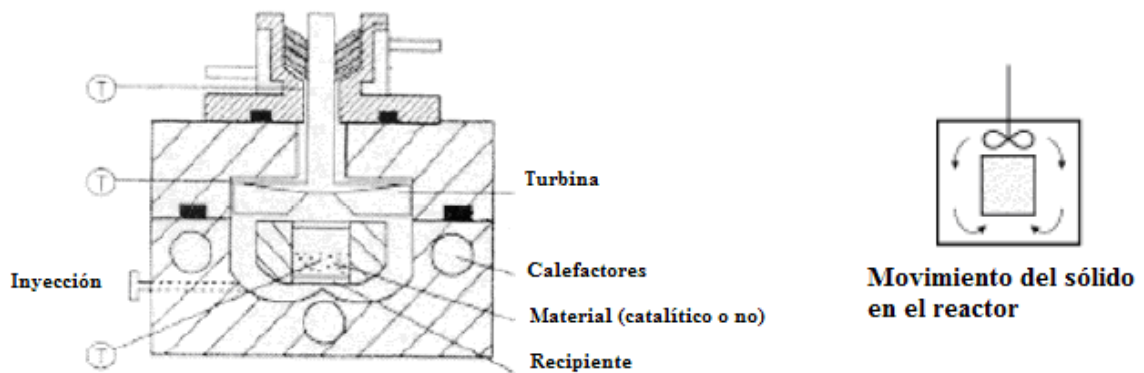


Figura 49: Diagrama esquemáticos de un reactor “riser” [20].

En la bibliografía existen trabajos en los que se emplea este tipo de reactor principalmente en la degradación de muestras de fuel o de mezclas de polímeros y fuel.

7.3.1.i. Reactor de cono rotatorio.

El reactor de cono rotatorio está basado en la circulación interna del lecho fluidizado debido a la acción de fuerzas centrífugas. Consta de un cono dotado de movimiento rotacional parcialmente sumergido en un lecho fluidizado de arena. En la parte inferior del cono se encuentra una abertura por la cual son impulsadas las partículas del lecho hacia el interior del mismo. Una vez en el interior, estas partículas son sometidas al movimiento rotacional del cono y debido a las fuerzas centrífugas, ascienden por él. Finalmente, caen por la parte superior del cono volviendo al lecho fluidizado donde

se encontraban inicialmente, completando el bucle de circulación interna en el que está basado este tipo de reactor. Los productos volátiles generados en la pirólisis son evacuados por la parte superior del cono.

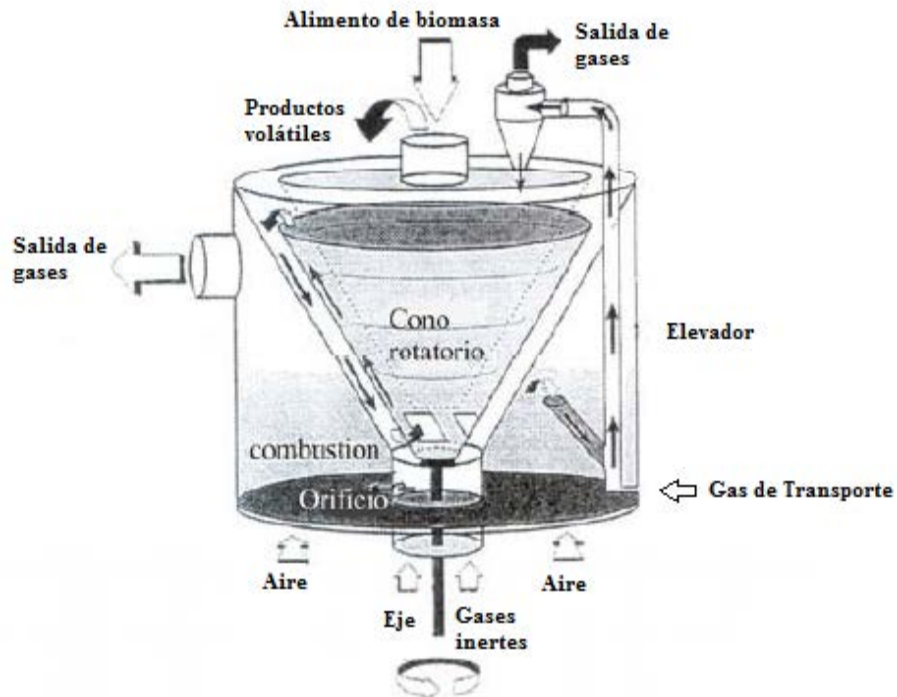


Figura 50: Diagrama esquemático de un reactor de cono rotatorio acoplado con una zona de combustión (IFB) [20].

El carbón producido durante la pirólisis flash se separa de los productos volátiles mediante un ciclón. Con la intención de aprovechar la combustión de este carbón como fuente de energía para el proceso de pirólisis, es posible acoplar al sistema una zona de combustión externa al cono. Con este fin, parte de la arena del lecho y el carbón generado se transportan a esta zona donde ambos se calientan en atmósfera de aire y la arena, una vez limpia, se recircula al reactor de pirólisis. De esta forma, en un solo reactor se combinan una zona de pirólisis donde la reacción que tiene lugar es endotérmica y otra zona de combustión donde se genera parte de la energía necesaria para que el proceso de craqueo tenga lugar reduciéndose el consumo energético global. Esta combinación cono rotatorio – zona de combustión se muestra en la figura 50.

Debido a las características particulares de diseño de todos los reactores comentados anteriormente, los productos obtenidos empleando cualquiera de ellos dependerán de los parámetros de operación que más influencia tengan en cada caso. De este modo, por ejemplo, en un reactor de lecho fluidizado, el valor del tiempo de residencia de los volátiles generados en el interior del reactor influirá de manera significativa en la distribución de productos obtenidos, mientras que en un *reactor pyroprobe*

el valor de esta variable es prácticamente nulo. Del mismo modo, el tipo de contacto entre el polímero a degradar y el catalizador utilizado podrá modificar los compuestos generados utilizando un reactor de lecho fluidizado donde los sólidos están en continuo movimiento, mientras que en el caso de un reactor de lecho fijo ese parámetro no deberá alterar los productos generados puesto que los sólidos introducidos en él se encuentran siempre en la misma posición y con la misma efectividad de contacto.

Conocer los efectos de estas variables sobre los productos generados es uno de los objetivos de este trabajo de investigación ya que los resultados finales obtenidos durante la pirólisis de plásticos corresponden a la suma de los efectos individuales de cada una de las variables que intervienen en el proceso. Por todo esto, si se pretende extrapolar los resultados generados a nivel de laboratorio a escala industrial, resulta de vital importancia utilizar reactores lo más similares posibles a los empleados a gran escala, puesto que de lo contrario, la influencia de los distintos parámetros de operación podrá ser diferente, provocando que los resultados obtenidos no sean comparables en ambos casos.

7.3.2. Influencia de la temperatura de pirólisis.

La temperatura es una de las variables más importantes del proceso de pirólisis. De forma general, en la pirólisis de polietileno a medida que aumenta la temperatura disminuye la proporción de productos líquidos, aumentando las fracciones gaseosa y sólida [22]. El aumento de la temperatura favorece las reacciones secundarias de los productos de pirólisis, aumentando la aparición de productos de menor tamaño, así como las reacciones terciarias en las que tienen lugar la condensación de productos y la deposición de sólido carbonoso. Pueden distinguirse tres intervalos de temperatura de pirólisis que dan lugar a distribuciones de productos marcadamente distintas.

- Entre 330 y 450 °C la fracción líquida alcanza rendimientos significativos, mientras que los compuestos gaseosos se generan en mucha menor medida.
- A temperaturas superiores a 500 °C se produce un mayor craqueo del plástico pirolizado y por tanto se obtiene un mayor rendimiento de la fracción gaseosa.
- A partir de 700 °C la fracción sólida comienza a tener un peso significativo, incluso se llega a establecer una relación directamente proporcional entre el rendimiento de la fracción gaseosa y sólida.

7.3.3. Influencia de la velocidad de calentamiento.

La velocidad de calentamiento es un factor muy importante en la distribución de los productos obtenidos. Se pueden distinguir dos tipos de procesos extremos en función de la velocidad de calentamiento utilizada: pirólisis lenta y pirólisis flash. En una pirólisis lenta, la velocidad de calefacción es del orden de unidades o decenas de °C/min. En la pirólisis flash se emplean velocidades de calentamiento superiores a 250 °C/s y se favorece la formación de productos líquidos y gaseosos. Además algunos autores describen otro tipo más de pirólisis, denominado pirólisis rápida y que consiste en un proceso con una velocidad de calentamiento intermedia entre la pirólisis lenta y la pirólisis flash.

7.3.4. Influencia del tiempo de residencia.

Entre las diferentes variables que pueden influir en el proceso de pirólisis cabe destacar el tiempo de residencia en el interior del reactor de los compuestos volátiles generados. Durante este tiempo pueden tener lugar las reacciones secundarias y terciarias, modificando la distribución de productos obtenidos en la primera etapa de la descomposición del polímero.

De forma general se puede indicar que el aumento del tiempo de residencia disminuye el rendimiento a líquidos y aumenta el rendimiento a productos gaseosos y sólidos. Así, por ejemplo Hernández *et al.* (2006) llevaron a cabo estudios sobre la influencia del tiempo de residencia en los productos generados en la pirólisis de polietileno, llegando a la conclusión de que el aumento de tiempo de residencia provoca que las reacciones en fase gas transformen los compuestos C4-C7 en C1-C3, aumentando la proporción de gases en detrimento de la de líquidos.

Al aumentar el tiempo de residencia las reacciones en la fase gaseosa pueden, incluso dar lugar a la formación de compuestos aromáticos que conduzcan finalmente a la formación de sólidos carbonos.

Así, por ejemplo, la degradación flash de plásticos en un reactor de lecho fluidizado tiene lugar en muy pocos segundos, por lo que el tiempo de residencia en el reactor constituye un parámetro que puede afectar en gran medida al rendimiento y distribución de los productos generados [23].

7.3.5. Cantidad de muestra y tamaño de partícula.

Afectan fundamentalmente a la transferencia de materia y a la transmisión de calor en el reactor, ya que las partículas grandes no se calientan rápidamente como las pequeñas.

Existen trabajos en los que se evalúa el efecto del tamaño de partícula presente sobre los productos obtenidos en los procesos de pirolisis del poliestireno [24]. Los resultados en este trabajo muestran que cuanto menor es el tamaño de la partícula degradada menor en la cantidad de fracción sólida obtenida, mientras que la producción de la fracción líquida y gaseosa aumenta.

7.3.6. Densidad y humedad de la muestra.

Una elevada densidad de la muestra a pirolizar provoca la captura de los productos como alquitranes conduciendo a una mayor degradación de los mismos y por tanto un descenso de producción de la fracción sólida e hidrocarburos pesados. Además si la muestra presenta un alto contenido en agua, parte del calor suministrado para la degradación de dicho material será consumida para secar la muestra y la descomposición de la misma se producirá a una temperatura inferior a la nominal favoreciéndose la formación de la fracción sólida y líquida.

Existen trabajos en los que se evalúa el calor necesario para secarlo de ciertos materiales [25], constituyendo un claro ejemplo de cómo la humedad de la muestra podría provocar un aumento de energía utilizada para la pirolisis.

7.3.7. Tipo de contacto material – catalizador.

El tipo de contacto producido entre la muestra a degradar y el catalizador utilizado puede modificar la actividad del catalizador variando la cantidad de productos obtenidos en el proceso. En la bibliografía existen trabajos donde se ha evaluado la influencia de esta variable. Así en Chiu *et al.* [26] estudiaron la degradación del PET utilizando dos tipos de mezclas: una en la que el polímero y el catalizador se mezclaban en estado sólido hasta obtener una distribución uniforme de ambos (mezcla física) y otra en la que el polímero era impregnado con el catalizador que se encontraba en solución acuosa (impregnación). En sus resultados mostraron que mediante un contacto de ambos materiales por impregnación era posible incrementar la extensión del craqueo del polímero reduciéndose el tiempo requerido para que dicho craqueo tuviese lugar.

Tabla 11: Características de los procesos de pirólisis.

	Tiempo de residencia	Velocidad de calefacción	Temperatura máxima (°C)	Producto mayoritario
Pirólisis suave				
Carbonización	Horas-días	Muy baja	400	Sólido
Convencional	5-30 min.	baja	600	Gas, líquido y sólido
Pirólisis rápida				
Rápida	0,5-5 s.	Bastante alta	650	Líquido
Flash-líquido	< 1 s.	alta	< 650	líquido
Flash-gas	< 1 s.	Alta	> 650	Gas
Ultra	< 0,5 s.	Muy alta	1000	gas
Vacío	2-30 s.	media	400	líquido
Pirólisis reactiva				
Hidropirólisis	< 10 s.	alta	< 500	Líquido
Metanopirólisis	< 10 s.	alta	> 700	líquido

7.4. Mecanismos de reacción en la pirólisis de polietileno.

La pirólisis térmica de polímeros ha sido ampliamente estudiada desde hace años por diferentes autores. El objetivo perseguido en la mayor parte de los trabajos pioneros era más bien determinar la estabilidad térmica del polímero más que desarrollar alternativas viables para la conversión de residuos plásticos. Fue a partir de 1970 cuando la degradación térmica de plásticos pasó a ser considerada como una alternativa interesante para el reciclaje de residuos. En el caso concreto del polietileno, Oakes *et al.* encontraron que este polímero era estable hasta una temperatura de 290°C, degradándose a un polietileno de menor peso molecular por encima de esta temperatura. El proceso de descomposición térmica de este polímero es al azar. Todos los enlaces tienen la misma fuerza y la misma probabilidad de romperse bajo la influencia de calor, excepto los enlaces C-C del final de cadena y aquellos enlaces adyacentes a carbonos terciarios. Así pues, durante el craqueo térmico, el polietileno descompone en un gran número de compuestos parafínicos y olefínicos sin dejar residuo debido a las altas temperaturas que se alcanzan.

Para la descomposición en fase gaseosa de parafinas ordinarias en un sistema cerrado, (Rice *et al.*, 1936) sugirieron un mecanismo que incluye un paso de formación de radicales libres y abstracción de hidrógeno por los radicales, proceso que continúa hasta alcanzar el equilibrio. En concreto, la

molécula de par afina pierde un átomo de hidrógeno por colisión y reacciona con un pequeño radical libre o un átomo de hidrógeno libre, convirtiéndose a su vez en un radical libre. Este radical puede inmediatamente craquearse o puede sufrir una isomerización antes del craqueo.

La isomerización del radical consiste en un cambio de la posición del átomo de hidrógeno, normalmente para producir un radical más estable. El craqueo del radical original o bien del radical isomerizado tiene lugar en la posición (3 del carbono enlazado con el átomo de hidrógeno, dando lugar a una *a*-olefina y a un radical primario. Este radical primario puede a su vez craquearse por la posición *p* originando etileno y otro radical primario, o bien puede isomerizarse. En ausencia de isomerizaciones, con el craqueo de parafinas sólo se obtendría etileno. Las isomerizaciones de los radicales reducen la cantidad de etileno, aunque continúa siendo el producto mayoritario. Con el paso del tiempo, las reacciones de craqueo reducen los radicales a fragmentos del tipo metilo o etilo. Posteriormente, estos radicales reaccionan con las moléculas de alimentación para producir nuevos radicales y convertirse en metano o etano.

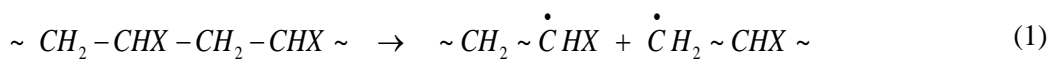
Por tanto, el craqueo se propaga como una reacción en cadena. En el caso particular de las olefinas, la velocidad de craqueo es del mismo orden que para las parafinas, mientras que las reacciones de transferencia de hidrógeno y de isomerización son minoritarias.

Simha y colaboradores (Simha *et al.*, 1958) propusieron un mecanismo similar para explicar el proceso de descomposición térmica de las poliolefinas y otros polímeros de adición. El mecanismo de descomposición incluye los siguientes pasos:

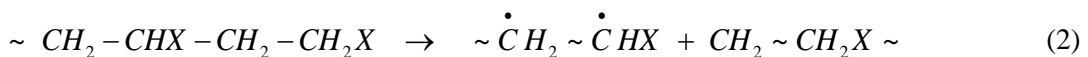
Iniciación:

Proceso unimolecular que consiste en la ruptura de un punto de la cadena al azar o bien de las terminaciones de cadena, originando dos radicales libres:

Escisión al azar:



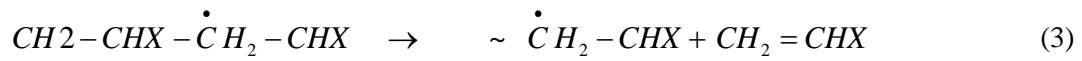
Escisión de las terminaciones de cadena:



donde X dependiendo de la poliolefina puede ser un hidrógeno, un halógeno o un grupo alquilo, entre otros.

Propagación:

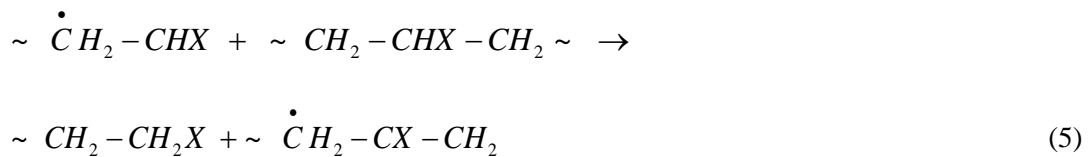
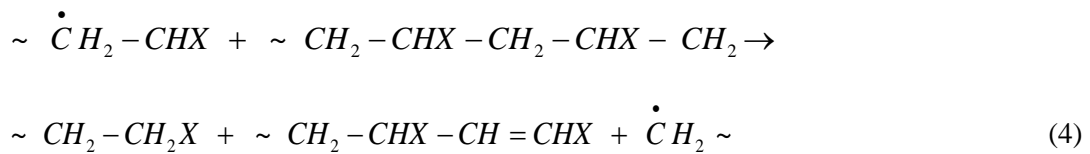
Los radicales libres sufren reacciones de escisión p dando lugar al monómero:



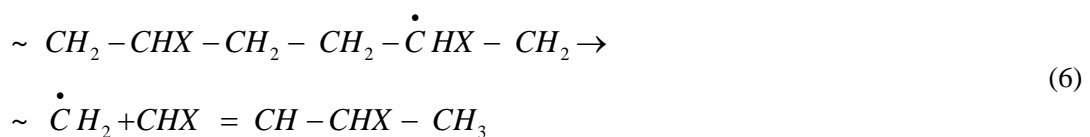
Transferencia radicalaria:

Las reacciones de transferencia de hidrógeno pueden ser de tipo intermolecular, en la cual un radical libre toma un hidrógeno de otra cadena, y de tipo intramolecular, en la que la abstracción se produce dentro de la misma cadena del radical. En el craqueo térmico de polietileno la transferencia de tipo intramolecular se encuentra más favorecida por la abundante presencia de átomos de hidrógeno en las cadenas del polímero. La abstracción de hidrógeno ocurre preferentemente en los átomos de carbono terciarios y los productos formados resultan de la homólisis de los enlaces C-C en la posición p al centro radicalario Esta reacción forma especies olefínicas y fragmentos poliméricos. Además, también se pueden formar radicales secundarios a partir de la transferencia de hidrógeno intermolecular entre un radical primario y un fragmento polimérico.

Transferencia de hidrógeno intermolecular:

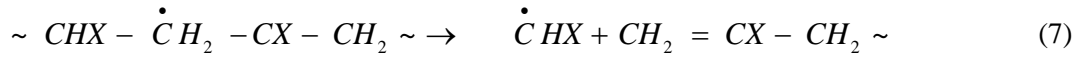


Transferencia de hidrógeno intramolecular:



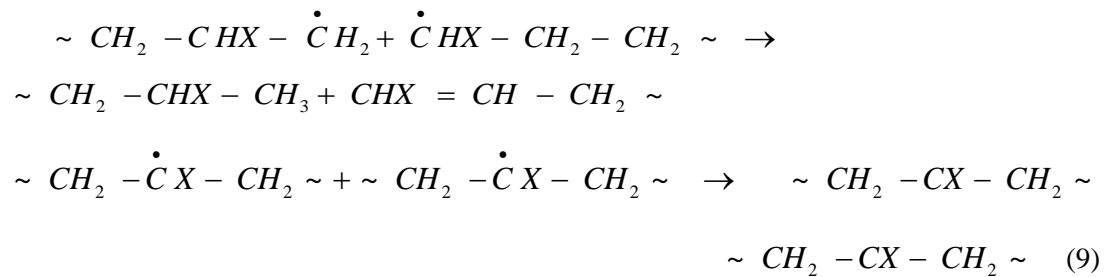
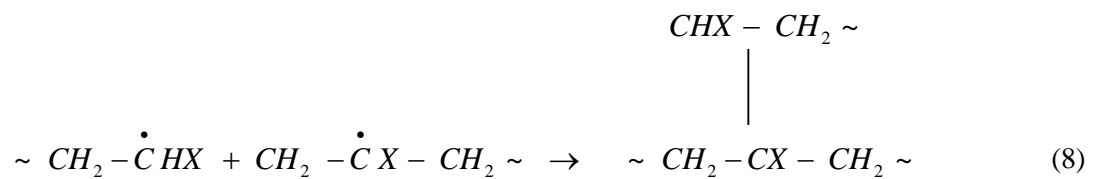
P-división:

La p-división de radicales secundarios origina grupos olefínicos terminales y un radical primario.



Formación de ramificaciones:

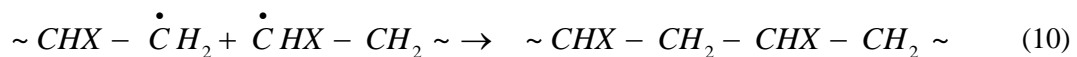
Se pueden formar ramificaciones por la interacción entre radicales secundarios o entre un radical primario y uno secundario.



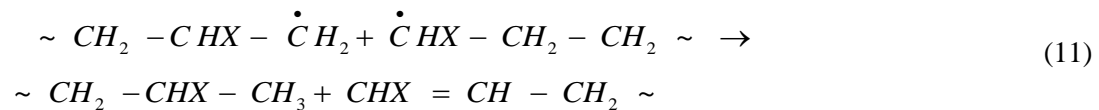
Terminación:

Esta última fase puede ocurrir a través del modo bimolecular, entre dos radicales primarios, o por desproporción de radicales primarios.

Unión bimolecular:



Desproporción:



Una vez formado el radical libre en el paso de iniciación (1) y (2), o en cualquiera de los otros pasos, pueden competir dos reacciones: la reacción de propagación (3) y la transferencia radicalaria (4-6). Dependiendo de cuál de las dos reacciones sea predominante, el resultado de la pirólisis será o cantidades importantes de monómero o bien cadenas de varios hidrocarburos.

De los resultados obtenidos por Oakes *et al.*, 1949 y por Wall *et al.*, 1954 se pudo concluir que en el caso del polietileno la reacción de transferencia radicalaria es la predominante.

A bajas temperaturas, tiene lugar preferentemente la transferencia de hidrógeno intramolecular seguida por una escisión β (6). Tsuchiya *et al.*, 1968 propusieron que la mayor parte de las abstracciones de hidrógeno ocurren por medio de un mecanismo de delación intramolecular.

Propusieron que, siguiendo a la formación inicial de un radical en O, se producen sucesivas abstracciones de hidrógeno a lo largo de la cadena, originando nuevos radicales en C5, C9, C13, etc. Posteriormente, la escisión β de los radicales secundarios contribuye a la formación de α -olefinas de 6, 10 y 14 carbonos, y de n-alcános de 3, 7 y 11 carbonos. A altas temperaturas, ocurren más rupturas en la cadena del polímero originándose numerosos radicales primarios cortos, los cuales reaccionan a alcános favoreciendo la transferencia de hidrógeno intermolecular.

7.5. Gasificación.

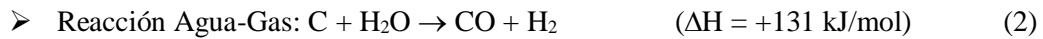
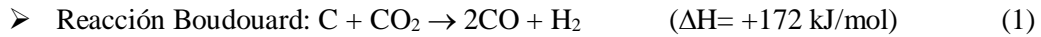
Es la conversión termoquímica de un material orgánico en una mezcla de gas combustible por medio de reacciones químicas propiciadas por la adición de calor y la exposición a agentes de reacción (aire, oxígeno puro, vapor de agua, dióxido de carbono o hidrogeno). La composición química del gas producido durante la gasificación la determinan las características físico-químicas de la biomasa y del carbonizado obtenido en el proceso de pirolisis; el agente de reacción, su concentración en la atmosfera reactiva; el tipo de reactor y sus condiciones de operación.

El gas obtenido se compone principalmente de CO, CO₂, H₂, CH₄, algunas trazas de hidrocarburos pesados como C₂H₄ y C₂H₆, agua y varios contaminantes como pequeñas partículas de carbonizado, cenizas y alquitranes. La velocidad de gasificación la determinan las reacciones químicas del carbonizado y los fenómenos de transferencia de calor y de masa en el interior de las partículas y en el lecho de material carbonizado.

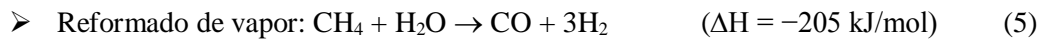
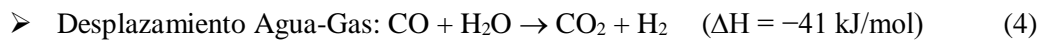
Esta velocidad de reacción se puede modelar como un proceso simple de primer orden de reacción solamente en las etapas iniciales de gasificación [27]. Posteriormente se presenta un comportamiento

que se describe con un orden de reacción entre cero y uno. La velocidad máxima de reacción se presenta en las etapas iniciales y luego decrece hasta alcanzar niveles mínimos al final del proceso de conversión del carbonizado. Las reacciones comunes de la gasificación son [28,29]:

Reacciones heterogéneas



Reacciones homogéneas



Las reacciones de gasificación heterogéneas (sólido-gas) son más lentas y limitan la velocidad del proceso de gasificación. Las reacciones heterogéneas entre el carbonizado y el dióxido de carbono, y entre el carbonizado y el vapor de agua son endotérmicas, siendo la reacción de gasificación con vapor de agua de 3 a 5 veces más rápida que la gasificación con dióxido de carbono. Adicionalmente se presenta la reacción heterogénea entre el carbonizado y el hidrogeno [30,31]. Entre las reacciones de gasificación homogéneas que se dan, la reacción entre el monóxido de carbono y el vapor de agua, que conduce a la formación de hidrogeno y dióxido de carbono es de relevancia.

7.5.1. Factores que afectan la gasificación.

Los factores que influyen en el proceso de gasificación están clasificados en tres grupos: condiciones de operación, agentes de reacción y características de la biomasa. A continuación se explican los factores que influyen en la gasificación de biomasa:

7.5.1.a. Temperatura del proceso: Varios estudios experimentales han indicado que para temperaturas del orden de 850°C, las reacciones de gasificación vienen determinadas por la cinética química. Temperaturas mayores implican que las condiciones de reactividad aumentan considerablemente y el gas de reacción no alcanza a penetrar en la estructura porosa del carbonizado. De esta manera las reacciones de gasificación pasan a ser determinadas por los fenómenos de difusión y la reacción se presenta de manera selectiva en la superficie externa de las partículas. Las reacciones

de gasificación del carbonizado se hacen apreciables a temperaturas mayores a 500C, sin embargo a estos niveles de temperatura la velocidad de reacción es muy lenta y el proceso se demora mucho.

7.5.1.b. Tiempo de residencia: El tiempo de residencia influye en la composición química del gas producido, pues determina el tiempo durante el cual el agente oxidante reacciona con el carbonizado producto de la pirólisis. En general al aumentar el tiempo de residencia se reduce la cantidad de material sólido remanente y se produce una reducción de los alquitranes al incentivar las reacciones secundarias.

7.5.1.c. Agente oxidante: En la gasificación como agente oxidante se puede emplear aire, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua o una mezcla de estos. El proceso con aire genera un gas de bajo poder calorífico de alrededor de 4 a 6 MJ/Nm³, debido a los altos contenidos de N₂ [32]. Cuando se utiliza oxígeno o vapor de agua se obtiene un gas con un poder calorífico superior de alrededor de 10 a 15 MJ/Nm³ y 13 a 20 MJ/Nm³ respectivamente; pero dado a que el oxígeno es altamente reactivo se presentan problemas para controlar la reacción. Cuando se utiliza hidrógeno como agente de reacción, se obtiene un gas con un poder calorífico superior de alrededor de 40 MJ/Nm³. En el caso del oxígeno e hidrógeno consideraciones técnicas y económicas son el principal limitante de uso.

7.5.1.d. Materia prima: La materia prima para la gasificación es el carbonizado que se obtiene en el proceso de pirólisis. En particular, la estructura porosa y la distribución de tamaño de poro determinan el área superficial disponible para la reacción y la facilidad con la cual los reactantes gaseosos y los productos pueden moverse hacia y desde la superficie. Una gran área superficial del carbonizado indica una buena disponibilidad de carbono para la reacción, un área superficial grande se obtiene cuando la pirólisis se lleva a cabo completamente y a altas temperaturas.

Los compuestos inorgánicos presentes en el carbonizado pueden tener un efecto catalizador o inhibidor en las reacciones de pirólisis y gasificación, lo que depende de la composición química de la ceniza y su fracción en peso en el carbonizado; las cenizas están compuestas generalmente de CaO, K₂O, Na₂O, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, P₂O₅, SO₃ y Cl. Durante los procesos termoquímicos de la biomasa se presenta aglomeración de las cenizas causada por los minerales que las conforman [33]. Cuando estos minerales son expuestos a altas temperaturas y bajo ciertas condiciones se pueden aglomerar y depositar en el interior del equipo ocasionando la formación de escoria; la cual puede bloquear el flujo de alimentación al interior del equipo.

8. NUEVAS TECNOLOGÍAN EN PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN.

8.1. Nuevas tecnologías en pirólisis.

Las diferentes tecnologías implican calentamiento indirecto y se caracterizan por el método de la transferencia de calor al material y por el método utilizado para la mezcla de la carga en el horno.

La pirólisis lenta puede realizarse en hornos rotatorios, o en hornos estáticos equipados con movimiento de cuchillas o tornillos para mezclar el material y el aumento de la transferencia de calor. La pirólisis rápida o pirólisis *flash* se realiza generalmente en hornos de lecho fluidizado.

Como la pirólisis es un tratamiento previo, el gas, líquidos y los sólidos emitidos de este tratamiento necesitarán un tratamiento posterior para una mayor valorización.

La pirólisis lenta.

Los hornos rotatorios son de uso común en todo el mundo para diversas aplicaciones. Esta tecnología fue desarrollada en la década de los 80 por Karl Kiefer, Noell, Mannesmann (en realidad Technip), Babcock, Mitsui, VTA (Veba Ø 1), PKA, y Thide [34]. Como fuente de calor externa, todas las tecnologías proponen quemadores de combustible o de gas natural a excepción de Babcock (Burgau Planta, Alemania) y Thide (Nakaminato, JPN, plantas Arras, Francia) que adoptaron el horno de calentamiento por gases de escape emitido por la combustión del gas pirolítico.

Todos los procesos desarrollados durante la década de 1980 incluyen una serie de condensadores con el fin de recuperar las diferentes fracciones de hidrocarburos contenidos en los gases pirolíticos. Este postratamiento es eficiente, pero el gas obtenido no era económicamente viable de acuerdo con los precios del petróleo.

Los gases pirolíticos calientes suelen ser quemados en una cámara de post-combustión, donde parte de la energía que se utiliza para el calentamiento del horno, el resto para la producción de vapor.

Un simple sistema de limpieza de gas está presente con el fin de cumplir con las regulaciones de emisiones. Uno de los principales problemas encontrados son depósitos de alquitrán en las tuberías de extracción de gas. Por lo tanto, el enfoque principal de hoy en día es mantener los gases calientes (tubos de calefacción) y quemar los gases pirolíticos directamente.

Ahora, de acuerdo con el aumento de la demanda en el mercado de los combustibles fósiles, la recuperación de hidrocarburos de los gases pirolíticos se vuelve más y más realista.

Las dimensiones de estos hornos están relacionados con la naturaleza de la entrada de material y de su capacidad. Se proponen diferentes métodos de modelización de horno en la literatura [35,36]. El diseño del horno se calcula con el fin de obtener la carbonización completa del producto. Entonces, la potencia de la caldera está dimensionada de acuerdo con la valorización energética. Así, una planta se caracteriza ya sea en términos de potencia de salida, o en términos de la capacidad para una entrada de residuos definida. La tabla 12 ofrece ejemplos de diferentes dimensiones de hornos rotatorios.

Los hornos rotatorios se utilizan comúnmente para diferentes flujos de residuos, como los suelos contaminados, residuos de petróleo, los residuos sólidos urbanos (RSU) mezclados con lodos y residuos industriales, neumáticos usados, etc.

Los hornos de lecho móvil se pueden clasificar en tres familias:

- hornos cilíndricos verticales fijos equipados con sistemas de rotación de cuchillas (Okadora, Japón). Existen muchas instalaciones en Japón para diferentes flujos de residuos, incluidos los neumáticos y residuos plásticos;
- hornos cilíndricos horizontales fijos equipados con cuchillas en movimiento (Cosa, anteriormente Alcyon, Taiwán).
- tubos horizontales equipados con tornillos de Arquímedes (Compact Power, Reino Unido). Los productos pirolíticos se transfieren inmediatamente en un reactor de gasificación de vapor.
- Solera horizontal equipado con cuchillas en movimiento (Pyrovac, Canadá). Que cuenta con una planta dedicada a la pirólisis de biomasa y una gran cantidad de experiencias en la pirólisis de neumáticos.

Los hornos se calientan generalmente por los gases de escape emitidos por la combustión de los gases pirolíticos.

Tabla 12: Ejemplos de diferentes hornos rotatorios

Naturaleza Residuo	Capacidad (t/h)	Longitud (m)	Diámetro (m)	Constructor
Varios	5,3	28	2,8	Noell Salzgitter (1983)
Mezcla Plásticos	1,5	28	2,8	Noell Salzgitter (1983)
Neumáticos	2	28	2,8	Noell Salzgitter (1983)
Residuos Municipales	2,5	18	2,2	PKA
Materiales compuestos		13	1,3	Pyropleq- Technip (1990)
Residuos Municipales	3	17	2,2	Siemens-Goldshöfe
Residuos Municipales	5	20	2,9	Mitsui-Seibu R21
Residuos Municipales	7,5	23	3,2	Mitsui-Siemens
Residuos Municipales	4,0			Thide (2003)
Neumáticos	2,0-2,5	11,5	1,8	VTA (2004)

8.2. Nuevas tecnologías en gasificación.

La gasificación difiere de la pirólisis en que el oxígeno se introduce en el reactor (aire, vapor u O₂ puro) y reacciona en parte debido a la alta temperatura con poca cantidad de carbono presente en los residuos.

La combustión parcial en él produce el calor necesario para el proceso dentro del horno y para las reacciones de gasificación; los residuos se calientan directamente.

En el proceso de gasificación con oxígeno puro, el gas contiene principalmente monóxido de carbono y alquitranes.

Por otro lado, en la gasificación con aire, una gran cantidad de nitrógeno está presente, produciéndose un gas con bajo poder calorífico (4-6 MJ/m³). En la gasificación con vapor hay una formación de un gas de síntesis rico en CO e H₂. (10-15 MJ/m³). La gasificación con combinación de vapor y oxígeno también es utilizada a fin de tener mejor control de temperatura del proceso (la gasificación con vapor es endotérmica).

De 15 a 20 MJ/m³ se puede llegar con el gas producido por la gasificación con vapor a bajo presión. Gasificación también produce ceniza. Algunos gasificadores operan a alta presión.

Tipos de Reactores.

Los diferentes tipos de gasificadores son:

- gasificadores *shaft*: aire u oxígeno (corriente ascendente y corriente descendente);
- gasificadores de lecho fluidizado: aire-oxígeno o vapor (burbujeantes y circulantes);
- múltiples hogar: aire;
- hornos rotatorios: aire.

La calidad de los productos de gasificación está relacionada con la entrada de material y diferirá de acuerdo con las tecnologías utilizadas. La formación de alquitrán puede ser un problema importante en algunos casos.

Para una entrada de material bien definida, la elección de la tecnología dependerá del método de valorización de los productos (gas o líquido).

Durante la gasificación con corriente ascendente (reactor de lecho fijo), los residuos se mueven lentamente hacia la parte inferior y el flujo de aire en contracorriente al flujo de residuos. Los gases calientes se generan en la parte inferior y pasan a través de los residuos que fluyen hacia abajo. La gasificación se produce progresivamente en el lecho fijo, los gases, alquitranes y la humedad son arrastrados hacia la parte superior y no llegan a la zona caliente del horno. Hay menos descomposición térmica de modo que el gas producido puede ser rico en aceites pesados y alquitranes.

En la gasificación con corriente descendente (reactor de lecho fijo), el aire y los residuos fluyen paralelamente hacia abajo. La gasificación se produce dentro del lecho con la formación de gas, aceites y alquitranes alcanzando progresivamente la zona de alta temperatura, de modo que se produce la descomposición térmica. Estos productos reaccionan después en la zona de gasificación con oxígeno y / o vapor, produciendo hidrógeno y los hidrocarburos ligeros con menos alquitranes (planta piloto Grüssing, Alemania).

En el lecho fluidizado burbujeante, el material permanece en el lecho durante el proceso de gasificación. El gas de pirólisis, aceites y alquitranes son arrastradas con el gas de fluidización con menos descomposición térmica de los alquitranes. Se favorece la formación de cenizas en el lecho.

En el lecho fluidizado circulante, se necesitan altas velocidades de fluidización y los sólidos son arrastrados. Son separados de los gases y se reciclan al reactor con el fin de lograr el proceso de gasificación. La ceniza se desecha de forma continua.

Los gránulos de plástico mixtos son gasificados por este proceso en un gasificador Lurgi CFB en SVZ (Schwarze Pumpe, Alemania). En Rüdersdorf, Alemania, un gasificador CFB produce un gas combustible para la cocción de un horno de cal.

En hornos de soleras múltiples, los residuos se alimenta en la parte superior y se mueve hacia abajo a través de la hogares por la rotación del brazo rableado. El aire se inyecta en la parte inferior y en los diferentes niveles de modo que el gas de combustión se mezcla con el flujo de los gases de pirólisis en contracorriente aguas arriba. La ceniza se extrae en la parte inferior del horno. Un horno Nesa se ha instalado para producir gas combustible en la planta de horno de cemento Origny (Rocheft-sur Nennon, Francia).

El horno rotatorio consiste en un cilindro inclinado forrado con cerámica. Los residuos introducidos en el extremo frontal se mezclan por la rotación del horno (unas pocas rpm) y se calienta progresivamente cuando se mueve hacia abajo, carbonizándose, mientras que los gases pirolíticos son liberados. El carbón fijo con los minerales llegar al otro extremo del cilindro donde una entrada de aire controlado (bajo-estequiometría) gasifica el carbón en CO. La combustión completa se produce en una cámara de post-combustión (Basse Sambre-ERI hornos en Budapest e Islandia).

8.3. Ejemplos de Plantas Industriales Tratamiento de residuos plásticos.

El proceso de gasificación es particularmente eficaz para el tratamiento de plásticos. El ambiente reductor y la presencia de hidrógeno conducen a un desglose instantáneo de la estructura molecular de los plásticos para formar CO y H₂, mientras que compuestos halogenados son liberados para la captura de la limpieza de la red de gas.

En primer lugar podemos hablar de la planta de producción de la empresa SVZ (*Sekundärrohstoff Verwertungszentrum Schwarze Pumpe*) que es un centro para la reutilización de materia prima secundaria. Esta planta consta de siete corrientes descendentes y gasificadores de lecho fijo y dos reactores de flujo circulante. Los gasificador de lecho fijo están diseñados para procesar los desechos sólidos con un grosor de 3,6 mm de diámetro, que operan con una mezcla de vapor y oxígeno a una presión de 24 bar. Cada gasificador tiene un rango de capacidad de entre 8 y 14 t/h (dependiendo de la composición de materia prima). Los residuos sólidos como plásticos, caucho, pelusa, son tratados

en esta planta, así como los lodos de depuradora, madera, residuos de pintura y los residuos domésticos.

La planta SVZ produce gas de síntesis o gas combustible a presión atmosférica o elevada, con la recuperación de los minerales en la escoria. Esta planta se caracteriza por una alta eficiencia térmica y una materia prima flexible.

En la planta de Pernis, Texaco ha adoptado un reactor de corriente descendente alimentado con oxígeno y / o de vapor de acuerdo a la entrada de la alimentación de los residuos. Esta tecnología ha sido desarrollada para el carbón, aceites pesados, coque de petróleo, desechos y plásticos mixtos. Los productos finales podrían ser energía (ciclos combinados), hidrógeno, amoníaco o metanol según el tipo de alimentación.

Texaco ha adaptado recientemente su proceso de gasificación a los residuos plásticos. El proyecto es para desarrollar una capacidad de 40 a 50 kt/año en Pernis (Holanda). Este proceso consiste en dos partes; un paso de licuefacción y un gasificador de lecho fluidizado. Los residuos plásticos se despolimeriza en la etapa de licuefacción en petróleo pesado y algunos condensables y no gases no condensables. El aceite y el gas condensable se inyectan en el gasificador (mixta de oxígeno-vapor gasificación entre 1200 y 1500°C). Los componentes principales del gas de síntesis son CO y H₂ con pequeñas cantidades de metano, dióxido de carbono y agua. En este proyecto, el objetivo es vender el gas de síntesis para la industria química.

Las diferentes tecnologías de pirólisis y gasificación, que consiste en la producción de sólidos, líquidos y / o gaseosos, han logrado un rendimiento industrial significativo y podría ser una alternativa limpia a la combustión directa de los plásticos.

9. SIMULACIÓN DEL PROCESO.

9.1. Introducción.

Una vez seleccionada la mejor alternativa tecnológica disponible se comenzó la simulación empleando el software *Aspen-HYSYS*. Para ello se introdujeron los compuestos y reacciones presentes en el proceso empleando las opciones específicas del software, que no se desarrollarán aquí dado que se justifican a la hora de desarrollar la simulación empleando el *Aspen-PLUS*. A la hora de escoger el modelo termodinámico nos encontramos con sucesivos problemas dado que la interfase *HYSYS* no cuenta con un paquete específico que recoja el trabajo con polímeros y presenta muchas limitaciones a la hora de definir s. A este hecho hay que unir el problema de trabajar con sólidos en el reactor, cuya simulación empleando dicho paquete es bastante limitada. Todos estos hechos eran desconocidos inicialmente debido a que la opción tecnológica no estaba definida.

Aunque inicialmente se planteó la simulación del proceso empleando dicho software, se decidió emplear el *Aspen-PLUS*, que si bien es un software de simulación más estricto y complejo, nos proporcionaba las herramientas necesarias para simular el proceso con la opción tecnológica escogida. Dicho software comparte una interfaz algo similar a la del *HYSYS*, pero con una descripción de las operaciones básicas más rigurosa, así como con una mayor opción de modelos termodinámicos.

El proceso de simulación para la producción de polietileno de alta densidad implica tanto el montaje en el paquete *ASPEN Polymer Plus*, como su validación tal como se explica a continuación:

9.2. *Aspen Plus*TM.

La simulación del proceso se va a realizar utilizando el paquete de simulación *Aspen Plus*TM (*Advanced System for Process ENgineering*). Este paquete ha sido desarrollado por *Aspen Technology, Inc*[®] y es un programa de simulación de flujos de procesos utilizado para predecir, evaluar y optimizar el comportamiento en el mundo real de los procesos químicos [37].

El proceso de simulación con *Aspen Plus*TM permite predecir el comportamiento de un proceso utilizando relaciones básicas en la ingeniería tales como el balance de masa y energía, equilibrio químico y de fases, y reacciones cinéticas. Al poder contar con bases de datos con información termodinámica muy precisa, condiciones operativas reales, y modelos rigurosos de los diferentes equipos en *Aspen Plus*, se puede simular el comportamiento real de una planta. *Aspen Plus* puede ayudar a diseñar mejores plantas e incrementar la rentabilidad de una planta existente.

Una vez configurado el proceso, se pueden cambiar especificaciones tales como la configuración del diagrama de flujo, condiciones operativas, y composiciones de suministro para poner en marcha nuevos casos y alternativas de análisis. Para analizar los resultados, se puede generar planos, informes, ilustraciones tipo PDF, etc...

Aparte de las ventajas mencionadas anteriormente, *Aspen Plus*TM permite realizar un rango amplio de tareas adicionales, tales como:

- Realizar estudios de sensibilidad y estudio de casos
- Generar resultados gráficos habituales y tabulares
- Estimar propiedades físicas
- Establecer modelos de simulaciones a la información de plantas
- Optimizar un proceso
- Intercambiar resultados con archivos extensos
- Compartir entradas y resultados entre otras aplicaciones de Microsoft Windows®.

9.3. Descripción del proceso.

9.3.1. Justificación del proceso seleccionado.

Previo a la simulación del proceso, se han analizado las diferentes opciones tecnológicas existentes actualmente en el mercado, las cuales han sido descritas en los capítulos precedentes. En base a las tecnologías existentes previamente discutidas, el modelo utilizado en este trabajo para simular la transformación de PE se basa en la gasificación en reactor de lecho fluidizado, basándose en el modelo desarrollado previamente por Mitta *et al.* [38] para simular la gasificación de neumáticos.

El modelo de equilibrio de gasificación de neumáticos simplificado se simuló utilizando *Aspen Plus* y fue validado con éxito utilizando los datos experimentales. El enfoque considera sólo los productos de equilibrio, es decir, metano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, compuestos sulfurosos y nitrógeno formado dentro del reactor. Cualesquiera otros hidrocarburos de alto peso molecular, tales como alquitranes y aceites, son menos probable que se formen bajo condiciones de equilibrio y por lo tanto no se incluyeron en la simulación. Más importante aún, la condición de equilibrio facilita un exhaustivo estudio de optimización centrado en los principales parámetros de proceso, incluyendo la temperatura de la gasificación, la relación vapor/combustible, y otros, dejando de lado las complejidades de la hidrodinámica del gasificador y de la cinética de la reacción.

9.3.2. Caracterización del proceso.

El proceso de pirólisis- gasificación se realizar en un reactor de lecho fluidizado y se modela como un proceso en estado estacionario en *Aspen Plus*™. El flujo de entrada de polietileno se va a introducir a través del análisis elemental de sus constituyentes, lo cual nos permitirá, una vez validada la simulación, poder aplicar este proceso a plásticos de otra naturaleza.

9.3.3. Especificación de componentes.

Aspen Plus™ cuenta con una amplia base de datos para la especificación de componentes puros con sus propiedades. La base de datos contiene los parámetros de casi 8500 componentes que incluyen, especies inorgánicas y sales orgánicas. Los componentes presentes en las corrientes de alimentación del proceso y los posibles productos se definen en la especificación de componentes.

Cuando especificamos los componentes tenemos que seleccionar el apropiado tipo y que son:

Conventional Components

- Componentes en forma líquido y vapor.
- Sales en solución química.

Conventional Inert Solids (CI Solids)

- Sólidos que son inertes en la fase de equilibrio y sales en precipitación.

Nonconventional Solids (NC Solids)

- Sustancias y sales que son inertes en la fase de equilibrio químico y que no pueden ser representados con una estructura molecular.

9.3.4. Definición de las características de los componentes.

Las características de los componentes representan la composición de un componente en base a sus constituyentes identificables.

Las características de los componentes pueden ser asignados por el usuario como podemos ver en la siguiente tabla de *Aspen Plus*:

Tabla 13: Selección de las características de los componentes.

Tipo	Componentes	Descripción
PROXANAL	<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Moisture</i> (humedad) 2. <i>Fixed Carbon</i> (carbono fijo) 3. <i>Volatile Matter</i> (materia volátil) 4. <i>Ash</i> (ceniza) 	Análisis próximo, % en peso en base seca
ULTANAL	<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Ash</i> (ceniza) 2. <i>Carbon</i> (carbono) 3. <i>Hydrogen</i> (hidrógeno) 4. <i>Nitrogen</i> (nitrógeno) 5. <i>Chlorine</i> (cloro) 6. <i>Sulfur</i> (sulfuro) 7. <i>Oxygen</i> (oxígeno) 	Último análisis, % en peso en base seca
SULFANAL	<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Pyritic</i> (pirítico)* 2. <i>Sulfate</i> (sulfato) 3. <i>Organic</i> (orgánico) 	análisis de azufre, % en peso de carbón original, en base seca
GEMANAL	<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Constituent 1</i> (constituyente 1) 2. <i>Constituent 2</i> 3. <i>Constituent 3</i> . 20. <i>Constituent 20</i> 	Análisis General de Constituyentes, % peso o volumen

*Parte del azufre contenido en el carbón en forma de inclusiones inorgánicas compuestas por sulfuros.

Para los componentes y sólidos convencionales *Conventional components* las características de los componentes se encuentran ya desarrollados en el software. Para sólidos no convencionales *Nonconventional solids* las propiedades del modelo son especificados en *Advanced NC-Props Form*. En este último caso tenemos que definir las propiedades de los sólidos y que son:

Entalpía → **ENTHGEN**: usamos la fracción en masa y modelo **GEMANAL** con nombre **HCGEN**.

Densidad → **DNSTYGEN**: usamos la fracción en masa y modelo **GEMANAL** con nombre **DENGEN**.

9.3.5. Selección de Modelos termodinámicos.

La estimación de las propiedades termodinámicas de los componentes puros y mezclas en un proceso necesario. La estimación de la propiedades en *Aspen Plus*TM se puede realizar utilizando más de 80 modelos termodinámicos construidos en el simulador (EOS).

Las propiedades de los componentes de los sólidos en el modelo se calcularon a partir de (EOS) *Equation Of State*. Una razón para elegir *Aspen Plus*TM como un simulador sobre otros softwares de simulación es porque permite al usuario incluir sólidos en los modelos de proceso simuladas. Las propiedades de los componentes en el modelo de simulación fueron evaluados utilizando (NRTL) *Non-Random Two Liquid* ya que tenemos un Sistema de Vapor-Líquido (VLE) que opera a una presión de menos de 10 atmósferas.

Cualquier simulación de un proceso requiere disponer del valor de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las mezclas de compuestos que circulan, o han de circular, entre los distintos equipos de la planta, en todas las condiciones de composición, presión y temperatura que puedan llegarse a verificar en la operación de la misma.

Esto, obviamente, es prácticamente imposible y debemos hacer uso de técnicas de predicción que permitan estimar esos valores.

La adecuada selección de estas técnicas será crucial para un cálculo preciso de los equipos y corrientes de la planta simulada.

Esto es, no basta con que nuestro simulador cuente con los mejores algoritmos de cálculo, los más rápidos y estables. Si hemos realizado una elección incorrecta del método de predicción de propiedades los resultados que obtengamos en la simulación tendrán poco o nada que ver con la realidad.

Resulta obvio que es imposible realizar una consideración pormenorizada de todas las posibles mezclas de compuestos que pueden presentarse en la simulación de una planta química, a fin de poder establecer el método de predicción más adecuado para cada una de ellas. Solo podemos abordar la cuestión en forma general, tratando de establecer criterios de selección y análisis, con un rango de validez más o menos amplio.

Antes de hacerlo, detengámonos a considerar el comportamiento de los compuestos y sus mezclas, en particular el equilibrio líquido vapor (ELV), desde un punto de vista molecular.

El ELV y las interacciones moleculares.

Cualquier propiedad de un compuesto o de una mezcla de ellos está determinada por las fuerzas que existen entre los átomos, dentro de las moléculas, y entre éstas, en la masa del compuesto o mezcla.

Termodinámica del ELV – Métodos de predicción.

El equilibrio termodinámico entre las fases vapor y líquida de un sistema multicomponente requiere tres condiciones:

- **equilibrio térmico**, para lo cual la temperatura debe ser igual en ambas fases;
- **equilibrio mecánico**, que implica igualdad de la presión en ambas fases y
- **equilibrio químico**, que exige la igualdad de la fugacidad en la mezcla de cada componente en cada fase.

Esta última condición se expresa de distintas maneras, según el grado de idealidad que se admita para el sistema. Así:

a) Si ambas fases se comportan en forma ideal, el equilibrio se plantea a través de la ley de Raoult

$$y_i P = x_i p_i^{sat}$$

b) Si existe una ligera o moderada no idealidad en ambas fases se puede utilizar una formulación del equilibrio que incluye sendos coeficientes de fugacidad ϕ , los que se calculan a partir de una ecuación de estado para sistemas reales:

$$\phi_i^V y_i P = \phi_i^L x_i P$$

c) Si la fase líquida presenta una marcada no linealidad, por ejemplo, debido a la existencia de puentes de hidrógeno, acudiremos al modelo de soluciones, a través del coeficiente de actividad γ .

$$y_i \phi_i^V P = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} p_i^{sat} POY_i$$

En la expresión anterior se agrega, además, el factor de Poyting POY_i , que permite tener en cuenta la influencia de la variación de la presión entre la presión de vapor p^{sat} y la del sistema P .

d) Debemos tener presente que el apartamiento de la idealidad se produce en la fase líquida en condiciones de presión y temperatura menos severas que para la gaseosa; esto es, la fugacidad en el

vapor se sigue expresando por $y_i P$ pero en el líquido se requiere hacer uso del modelo de soluciones. Tendremos, en este caso, una ley de Raoult modificada como expresión de la igualdad entre fugacidades:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat}$$

La consideración del ELV en el caso de gases como el N_2 merece un párrafo aparte. En este caso, se trata de un gas que se encuentra disuelto en el líquido y la fugacidad no tiene relación, como antes, con un cambio de fase, por lo que corresponde aplicar una extensión de la ley de Henry más que la de Raoult. Así, para esos casos, la igualdad de fugacidades quedará expresada como:

$$\phi_i^V y_i P = H_i^{mix} x_i$$

Como dijimos, los coeficientes de fugacidad se calculan a partir de ecuaciones de estado para sistemas reales. En los simuladores de proceso existe a nuestra disposición un gran número de tales ecuaciones. Las más comunes son

- Soave-Redlich-Kwong (SRK) y sus variantes
- Peng-Robinson (PR) y sus variantes

Todas estas ecuaciones requieren el uso de coeficientes de interacción binarias para considerar adecuadamente las mezclas multicomponentes. La amplitud y calidad de la base de datos disponible en un simulador en particular determinará, como es obvio, el ajuste de los resultados que obtengamos, siempre dentro del rango de validez de aplicación del método elegido.

Para el cálculo de coeficientes de actividad disponemos, en general, de varias alternativas:

- Ecuación de Wilson
- Ecuaciones de Margules
- Modelo *Non Random Two Liquids* (NRTL)
- Modelo *UNIversal QUasi Chemical* (UNIQUAC)
- Modelo *UNIquac Functional group Activity Coefficient* (UNIFAC)

Las cuatro primeras metodologías requieren, para su aplicación, valores experimentales de parámetros de interacción entre los compuestos de la mezcla en tanto que UNIFAC es un método predictivo, basado en la contribución de grupos, por lo que se transforma en una alternativa valiosa cuando la información experimental es escasa.

Recomendaciones de uso

Lo que sigue es, en su mayor parte, una reelaboración de las recomendaciones realizadas por G.J. Suppes del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Missouri-Columbia para la selección de la metodología de cálculo del equilibrio líquido vapor (ELV) o líquido líquido (ELL):

- 1) Cuando la temperatura reducida de la mezcla, calculada como $T_r = T/\sum z_i T_{ci}$, es mayor que 0,75 y no se prevén fases líquidas inmiscibles, se debe usar una ecuación de estado como SRK o PR, privilegiando aquellas que cuentan con datos experimentales en la base de datos del simulador. De acuerdo a Hyprotech, PR es preferible a SRK, aunque existen opiniones en contrario.
- 2) Cuando T_r es menor que 0,75 se debe usar un modelo de solución para la fase líquida y una ecuación de estado para el vapor
- 3) Cuando sólo se prevé una única fase líquida, las mejores elecciones para los alternativas de modelos de solución son
 - a. NRTL para mezclas orgánicas con presencia de agua
 - b. Wilson para el resto, aunque algunas fuentes (*Virtual Materials Group*) recomiendan la ecuación de Margules para mezclas de hidrocarburos aromáticos.
- 4) En aquellas situaciones donde pueda producirse ELL debe usarse NRTL, siempre suponiendo que se cuenta con coeficientes de interacción o se los puede estimar.
- 5) Cuando no se puede disponer de coeficientes de interacción (experimentales o estimados) para usar con Wilson o NRTL, se debe utilizar el modelo de solución UNIQUAC con la predicción de los coeficientes de interacción binaria mediante UNIFAC
- 6) Algunas fuentes (Sheppard) recomiendan la realización de gráficas xy , T_{xy} ó P_{xy} para cada par de compuestos presentes en la mezcla y observar si en los mismos aparecen “comportamientos” extraños (picos o quiebres agudos, segmentos planos, etc.). Si nada de ello ocurre, la metodología elegida para predecir el equilibrio es adecuada.

Otras recomendaciones de selección provienen de empresas proveedoras de simuladores o software relacionado y las hemos resumido en forma tabular.

La tabla siguiente resume el modelo de coeficientes de actividad recomendado para distintos tipos de mezclas por la empresa *Virtual Materials*, proveedora de paquetes de propiedades para su uso en simulación:

Tabla 14: Modelos de coeficientes de actividad recomendados.

Tipo de mezcla	Modelo recomendable
Compuestos orgánicos con presencia de agua	NRTL
Alcoholes o en mezclas con fenoles	Wilson
Alcoholes, cetonas y éteres	Margules
Hidrocarburos C4 – C18	Wilson
Hidrocarburos aromáticos	Margules

La tabla que sigue se refiere a la aplicabilidad de métodos de coeficientes de actividad en distintos sistemas, así como la posibilidad de extender la información disponible a condiciones distintas de las originales:

Tabla 15: Aplicación de métodos de coeficiente de actividad.

Aplicación	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
Mezclas binarias	A	A	A	A	A
Mezclas multicomponentes	AL	AL	A	A	A
Sistemas azeotrópicos	A	A	A	A	A
Equilibrio líquido-líquido	A	A	NA	A	A
Sistemas diluidos	?	?	A	A	A
Sistemas autoasociativos	?	?	A	A	A
Polímeros	NA	NA	NA	NA	A
Extrapolación	?	?	B	B	B

donde:

- A: aplicable
- NA: no aplicable
- AL: aplicación limitada
- ?: cuestionable
- B: bueno

La tabla siguiente muestra los paquetes básicos recomendados en función del tipo de proceso.

Tabla 16: Paquetes básicos recomendados en función del tipo de proceso.

Tipo de Proceso	Paquete Termodinámico recomendado
Deshidratación de TEG	PR
Acuoso ácido	Sour PR
Procesamiento de gas criogénico	PR, PRSV
Separación de aire	PR, PRSV
Torres atmosféricas de crudo	PR y sus variantes, Grayson Streed (GS)
Torres a vacío	PR y sus variantes, GS, Braun K10, Esso
Torres de etileno	Lee Kesler Plocker
Sistemas con alto contenido de H ₂	PR, Zudkevitch-Joffee (ZJ), GS
Reservorios	PR y sus variantes
Sistemas de vapor	ASME Steam, Chao Seader, GS
Inhibición de hidratos	PR
Productos químicos	Modelos de actividad, PRSV
Alquilación de HF	PRSV, NRTL
Hidrocarburos-agua (alta solubilidad del agua en HC)	Kabadi Danner
Separaciones de hidrocarburos	PR, SRK
Aromáticos	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Hidrocarburos sustituidos (cloruro de vinilo, acrilonitrilo)	PR, SRK
Producción de éter (MTBE, ETBE, ter-amil metil eter TAME)	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Plantas de etilbenceno / estireno	PR, SRK o Wilson, NRTL, UNIQUAC (según la tecnología de producción)
Producción de ácido tereftálico	Wilson, NRTL, UNIQUAC
Planta de amoníaco	PR, SRK

*ASPEN*TECH ha propuesto una guía para la selección de los paquetes de propiedades según el tipo de compuestos y las condiciones operativas. Lo que sigue es un pseudo código que hemos elaborado a partir del esquema original de *ASPEN*, considerando los paquetes disponibles en *UniSim Design* R390.

1.- Si los compuestos son **no polares** ir a **4**.

2.- Si los compuestos son **polares no electrolitos** ir a **5**.

3.- Con **electrolitos**, usar un paquete específico. Fin.

4.- No polares

a) Si la totalidad de los componentes no son hipotéticos, usar **PR, SRK, Lee-Kesler-Plöcker**.

Fin. Si no

b) Si la presión de la mezcla de componentes reales y pseudocomponentes es

- Superior a 1 atm usar **CHAO-SEADER, GRAYSON**. Fin

- Menor a 1 atm usar **IDEAL**. Fin.

5.- Polares no electrolitos

a) Si la presión es inferior a 10 bar

a1) Si se dispone de parámetros de interacción (en la base de datos o suministrados por el usuario)

a1.1) Si se prevé que el equilibrio será líquido-líquido usar: **NRTL, UNIQUAC** y sus variantes. Fin

a1.2) Si se prevé que el equilibrio será líquido-vapor usar: **WILSON, NRTL, UNIQUAC** y sus variantes. Fin.

a2) No se dispone de parámetros de interacción, usar **UNIFAC**. Fin

b) Si la presión es superior a 10 bar

b1) Si se dispone de parámetros de interacción usar métodos correlativos. Fin

b2) Si no se dispone de parámetros de interacción usar métodos predictivos. Fin

Predicción de propiedades.

Métodos disponibles (*UniSim Design R390*).

UniSim Design R390 dispone de los siguientes modelos para realizar los cálculos térmicos y de transporte para todas las fases:

Ecuaciones de Estado

Tabla 17: Ecuaciones de estado disponibles.

BWRS	PRSV
GCEOS	Sour SRK
Glycol Package	Sour PR
Kabadi-Danner	SRK
Lee-Kesler-Plocker	SRK-Twu
MBWR	Twu-Sim-Tassone
Peng-Robinson	Zudkevitch-Joffee
PR-Twu	

Modelos de Actividad

Tabla 18: Modelos de actividad disponibles.

Chien Null	NRTL
Extended NRTL	UNIQUAC
General NRTL	Van Laar
Margules	Wilson
Chao Seader	Grayson Streed

Modelos de Presión de Vapor.

Tabla 19: Modelos de Presión de vapor disponibles.

Antoine	Esso Tabular
Braun K10	

Otros modelos disponibles.

Tabla 20: Otros modelos disponibles.

Amine Pkg	Infochem Multiflash
ASME Steam	NBS Steam
Clean Fuels Pkg USD	Neotec Black Oil
DBR Amine Pkg	

Ecuaciones de estado.

Cuando se elige una ecuación de estado, debe especificarse el método que se desea usar para el cálculo de entalpías. Existen dos opciones: 1) Ecuación de estado o 2) Lee-Kesler.

La primera opción usa el método propio de la ecuación de estado seleccionada; en cambio, al elegir Lee-Kesler, se usa la ecuación de estado para los cálculos de equilibrio LV y la de Lee-Kesler para el cálculo de entalpías y entropías. Los resultados obtenidos por Lee-Kesler son comparables a los hallados por las ecuaciones de estado estándares de UniSim y tiene idénticos rangos de aplicabilidad, pero las entalpías calculadas con la segunda opción pueden ser ligeramente más exactas en sistemas con hidrocarburos pesados.

Cuando se elige alguno de los paquetes PR, Sour PR, SRK o Sour SRK debe optarse por alguna de las maneras de calcular las densidades de los líquidos: 1) EOS Density y 2) Smooth Liquid Density. En versiones anteriores los paquetes citados usaban el modelo Costald para el cálculo de la densidad del líquido. Este método sólo se aplicaba cuando la temperatura reducida era inferior a la unidad. Cuando T_r era superior a uno, la densidad del líquido se calculaba de acuerdo a la ecuación de estado. Esto se traducía en una discontinuidad en los valores de densidades, lo que ocasionaba problemas, especialmente en el modo dinámico.

Si se elige la segunda opción, entre $T_r = 0,95$ y $T_r = 1$, *UniSim Design* interpola entre el modelo Costald y la ecuación de estado, dando un valor alisado para la densidad.

1) Soave-Redlich-Kwong (SRK) y variantes

La ecuación SRK original puede usarse para hidrocarburos y gases livianos a presión atmosférica o superior. Los valores obtenidos para distintas propiedades termodinámicas son razonablemente precisos para su uso ingenieril, por lo que goza de una amplia aceptación en el campo de la simulación de procesos.

Modelo Zudkevitch-Joffe.

El modelo Zudkevitch-Joffe es una modificación de la ecuación de estado RK. Mejora la predicción del equilibrio líquido vapor de hidrocarburos y de sistemas que contienen hidrógeno.

La ventaja principal de este modelo es la capacidad de predecir la presión de vapor de compuestos puros y la simplificación del método para determinar los coeficientes requeridos para la ecuación. Los cálculos de entalpía son realizados usando el método de Lee-Kesler.

Modelo Kabadi-Danner.

El modelo Kabadi-Danner es una variante de la ecuación SRK; mejora los cálculos del equilibrio LLV para sistemas hidrocarburo/agua, particularmente en aquellos con escasa presencia de agua.

2) Peng-Robinson (PR) y variantes.

Esta ecuación, al igual que SRK, goza de una amplia aceptación en aplicaciones de la industria del gas, petróleo y petroquímica.

Al seleccionar la ecuación de estado Peng-Robinson, debe elegirse una de las dos variantes disponibles: *UniSim Design* y *Standard*.

La variante **Standard** es una modificación de la ecuación RK y representa con mayor exactitud los sistemas con gas natural. Además, estima mejor las densidades de los líquidos.

UniSim Design es similar a la original pero introduce algunas mejoras, lo que permite extender el rango de aplicación y representar mejor el ELV de sistemas complejos.

Peng-Robinson Stryjek-Vera (PRSV).

La ecuación de estado Peng-Robinson Stryjek-Vera extiende el rango de aplicación de la ecuación original a sistemas altamente no ideales, dando resultados similares a los obtenidos con las ecuaciones de Wilson, NRTL o UNIQUAC.

Esta ecuación tiene un buen comportamiento a bajas presiones. Posee, además, un conjunto limitado de parámetros de interacción con compuestos no hidrocarbonados.

La base de datos contiene parámetros experimentales para las curvas de presión de vapor de todos los componentes puros. Para compuestos hipotéticos que representan fracciones de petróleo, el sistema, en forma automática, hace uso del método de Lee-Kesler para los parámetros de esas curvas, en cambio, para otros definidos por el usuario, existe la posibilidad de ingresar los valores o indicarle al sistema que los calcule a partir de las correlaciones de Lee-Kesler, Gómez-Thodos o Reidel.

Sour PR.

La ecuación Sour PR combina la ecuación Peng-Robinson y el método API-Sour de Wilson para manejar sistemas ácidos acuosos.

Para el cálculo de las fugacidades y entalpías de las fases líquido y vapor en hidrocarburos usa la ecuación de Peng-Robinson. Los valores de las constantes de equilibrio para la fase acuosa se calculan con el método API-Sour de Wilson.

Este modelo puede usarse en columnas que tratan crudo o cualquier proceso donde se encuentren hidrocarburos, gases ácidos y agua.

3) Ecuación Lee-Kesler-Plöcker.

La ecuación Lee-Kesler-Plöcker deriva de ecuación de Lee-Kesler y es un método general exacto para mezclas y sustancias no polares. No usa la correlación de COSTALD para calcular la densidad del líquido. Esto puede mostrar diferencias cuando se comparan resultados entre ecuaciones de estado.

Modelos de coeficiente de actividad.

Aunque las ecuaciones de estado han probado ser confiables en la predicción de propiedades de mezclas de hidrocarburos en un amplio rango de condiciones operativas, su aplicación está limitada primariamente a compuestos no polares o levemente polares. El manejo de mezclas con compuestos polares o con comportamiento no ideal, se ha hecho, tradicionalmente, en base a un modelo dual. Los modelos de coeficiente de actividad son, comparados con las ecuaciones de estado, de una naturaleza más empírica, y por lo tanto, no pueden ser usadas con seguridad en generalizaciones o extrapolaciones a condiciones no probadas.

Los modelos sólo realizan los cálculos de la fase líquida, por lo que debe especificarse el método a usar para calcular la fase vapor.

Al seleccionarlos deben realizarse una serie de especificaciones, fundamentalmente, el método de manejo de la fase vapor.

Para todos, con exclusión de Margules y van Laar, esa elección se restringe a las opciones siguientes:

- a) Ideal, se aplica en casos donde se opera a presiones bajas o moderadas y donde, en la fase vapor, existe poca interacción molecular entre los compuestos. Es la opción por defecto.
- b) RK puede aplicarse a todos los gases. Lo usual es reemplazarla por SRK.
- c) Virial, modela con buenos resultados las fugacidades de la fase vapor de sistemas con fuertes interacciones en dicha fase. Esto ocurre cuando están presentes ácidos carboxílicos u otros compuestos que tienen tendencia a formar enlaces de hidrógeno estables.
- d) PR y SRK que se usan en todas las situaciones ya vistas.

Otra elección es la temperatura que será usada para estimar los parámetros de interacción del método UNIFAC. Hay un valor por defecto, pero, para obtener mejores resultados conviene seleccionar la temperatura más cercana a las condiciones de operación.

La tercera elección permite optar por el uso o no del factor de Poynting. Obviamente, este factor está sólo disponible para modelos distintos del ideal.

Como ya vimos, los modelos de coeficientes de actividad disponibles son:

- **Modelo Chien-Null (CN):** Chien-Null es un método empírico que permite combinar distintos métodos para tratar mezclas multicomponentes. El usuario, al elegir el modelo CN, puede seleccionar los modelos de coeficientes de actividad que considere mejores para representar el comportamiento de los distintos conjuntos binarios que se pueden formar a partir de la mezcla multicomponente. Así, por ejemplo, se puede escoger NRTL para un par, Margules, para otro, etc. Los valores de los coeficientes de interacción pueden ser estimados por el programa o introducidos por el usuario.
- **Ecuación Van Laar:** Es de naturaleza empírica y puede usarse en sistemas que presentan desviaciones positivas o negativas de la Ley de Raoult. Sin embargo no puede predecir máximos o mínimos en los coeficientes de actividad y por lo tanto, generalmente realiza estimaciones pobres en sistemas con hidrocarburos halogenados y alcoholes. Además, tiene tendencia a predecir dos fases líquidas cuando, en realidad, no existen, aunque puede representar el comportamiento de mezclas con miscibilidad limitada así como tres fases de equilibrio.
- **Margules:** Puede usarse para modelar el equilibrio líquido vapor y el líquido-líquido. La ecuación no tiene fundamentos teóricos pero es útil para estimaciones rápidas e interpolación

de datos. Existe una versión de cuatro parámetros que extiende su aplicación a mezclas multicomponentes.

- **Ecuación de Wilson:** Aunque esta ecuación es más compleja y requiere más tiempo para los cálculos que las ecuaciones de Margules y de Van Laar, puede representar satisfactoriamente casi todas las soluciones líquidas no ideales, con mezclas de compuestos polares y no polares, excepto electrolitos y soluciones que presentan una limitada miscibilidad (ELL o ELLV). Provee una excelente predicción del equilibrio ternario usando parámetros obtenidos por regresión de datos binarios.
- **Extended Wilson:** Es una variante del modelo Wilson. Usa un número mayor de parámetros de interacción para determinar los coeficientes de actividad.
- **NRTL:** El modelo elimina las limitaciones de Wilson para predecir el equilibrio líquido líquido, aunque tiene tendencia a establecer falsas separaciones de fases. Es capaz de representar el comportamiento de los equilibrios LV, LL y LLV. En general es más preciso que Wilson y superior a otros modelos en sistemas agua/compuestos orgánicos. La extensión a mezclas multicomponentes es directa. Ofrece poca ventaja sobre la ecuación de Wilson para sistemas que son completamente miscibles. Es consistente termodinámicamente y puede aplicarse a sistemas ternarios y de orden superior usando parámetros obtenidos por regresión de datos de equilibrio binario. Tiene una precisión comparable a la ecuación de Wilson para el ELV. Combina las ventajas de las ecuaciones de Wilson y Van Laar y, como esta última, no es extremadamente intensiva en tiempo de cálculo. A diferencia de Van Laar, puede usarse en sistemas diluidos y en mezclas de hidrocarburos y alcoholes, aunque, para estas últimas, no resulta tan satisfactoria como la ecuación de Wilson. Permite modelar sistemas donde existe un amplio rango de puntos de ebullición o composición entre componentes, o donde se requiere resolver simultáneamente equilibrios LV y LL.
- **General NRTL:** Extiende la aplicación de NRTL a rangos más amplios de temperatura pero a costa de incrementar la cantidad de información experimental.
- **UNIQUAC (UNiversal QUASI-Chemical):** El modelo fue desarrollado después del NRTL, tiene las mismas características básicas pero requiere un menor volumen de datos de parámetros de interacción que NRTL. Es capaz de predecir el equilibrio LV, LL y LLV. Se ha usado con éxito para predecir el equilibrio de sistemas altamente no ideales, por ejemplo, aquellos que contienen moléculas de diferentes tamaños y formas, como los polímeros. Puede aplicarse a mezclas que contienen agua, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, nitrilos, aminas, ésteres, cetonas y aldehídos. Los parámetros experimentales

encontrados exhiben una escasa dependencia con la temperatura, lo cual favorece la extrapolación del método.

- **UNIFAC:** El método UNIFAC es una herramienta útil para realizar los cálculos de VLE cuando se carece de datos experimentales, con buenas estimaciones en aplicaciones industrialmente importantes. No obstante, no es un reemplazo para los datos experimentales, y nunca debe tratarse como tal. Es útil para realizar estudios preliminares pero, para un diseño riguroso, los resultados deben ser revisados a partir de datos experimentales.
- **Tratamiento de no condensables:** El tratamiento de los compuestos no condensables se realiza mediante la ley de Henry, aunque ésta no está disponible para su elección como un método de propiedades termodinámicas. El simulador la utiliza automáticamente cuando en la mezcla están presentes los compuestos no condensables metano, etano, etileno, acetileno, hidrógeno, helio, argón, nitrógeno, oxígeno, monóxido de nitrógeno, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y monóxido de carbono. La ley de Henry extendida también se usa para modelar las interacciones entre un solvente y un soluto diluido en él. El término “compuesto no condensable” hace referencia a aquellos que tienen una temperatura crítica por debajo de la del sistema. Obviamente, no se tiene en cuenta la interacción, en el equilibrio LV, entre este tipo de compuestos.
- **Ecuación de estado de la simulación:** En base a la anterior información la ecuación de estado seleccionada ha sido Soave-Redlich-Kwong (SRK) y variantes.

En base a la anterior información el coeficiente de actividad seleccionado para la simulación ha sido NRTL

9.3.6. Construcción de los modelos de reactores.

*Aspen Plus*TM tiene una Biblioteca de Modelos, que está equipado con reactores principalmente categorizados como: (a) los reactores de balance o estequiométrico (b) reactores basados en Equilibrios (c) los reactores basados en la cinética de la reacción. El modelo de reactor de Gibbs en *Aspen Plus*TM es el único modelo de reactor que calcula el equilibrio sólido-líquido-vapor, considera fase simultánea y equilibrios químicos y tiene un enfoque basado en la temperatura de equilibrio. Por lo tanto, hace que el modelo de reactor más adecuado para la simulación del gasificador.

9.3.7. Definición de corrientes y subcorrientes.

En *Aspen Plus*TM las clases de corrientes son definidas cuando sólidos inertes están presentes. En este caso para la introducción de los sólidos inertes tenemos que recurrir a las subcorrientes para ellos tenemos que ver como las definimos a partir de la tabla siguiente.

Tabla 21: Definición de corrientes y subcorrientes.

Tipo de corriente	Descripción
CONVEN	<i>Conventional components only</i>
MIXNC	<i>Conventional and nonconventional solids</i>
MIXCISLD	<i>Conventional components and inert solids</i>
MIXNCPSD	<i>Conventional components and nonconventional solids with particle size distribution</i>
MIXCIPSD	<i>Conventional components and inert solids with particle size distribution</i>
MIXCINC	<i>Conventional components and inert solids and nonconventional solids</i>
MIXCINCPD	<i>Conventional components and nonconventional solids with particle size distribution</i>

A la hora de realizar el montaje de la simulación, se sigue el algoritmo mostrado en la figura 51. Inicialmente se define el proceso a simular, elaborando un diagrama de bloques del mismo que luego dará pie al diagrama de flujo en el simulador. Se especifican los componentes presentes en el proceso y los modelos termodinámicos con los que trabajar, por lo que se podrán estimar todas las propiedades físico-químicas y de equilibrio tanto de los compuestos puros como de las mezclas. Una vez completada esta primera parte, se procede a montar el diagrama de flujo en el entorno del software específicamente desarrollado para ello y se especifican las condiciones de las principales corrientes (caudales, composición, temperatura y presión). A partir de esta información se determinan el resto de las propiedades.

Una vez seleccionadas las operaciones básicas presentes en el proceso se introducen los módulos correspondientes en el diagrama de flujo y se especifican las propiedades de partida para la simulación. En ese punto, se comienza a analizar el proceso hasta obtener la convergencia con unos parámetros que se consideren aceptables.

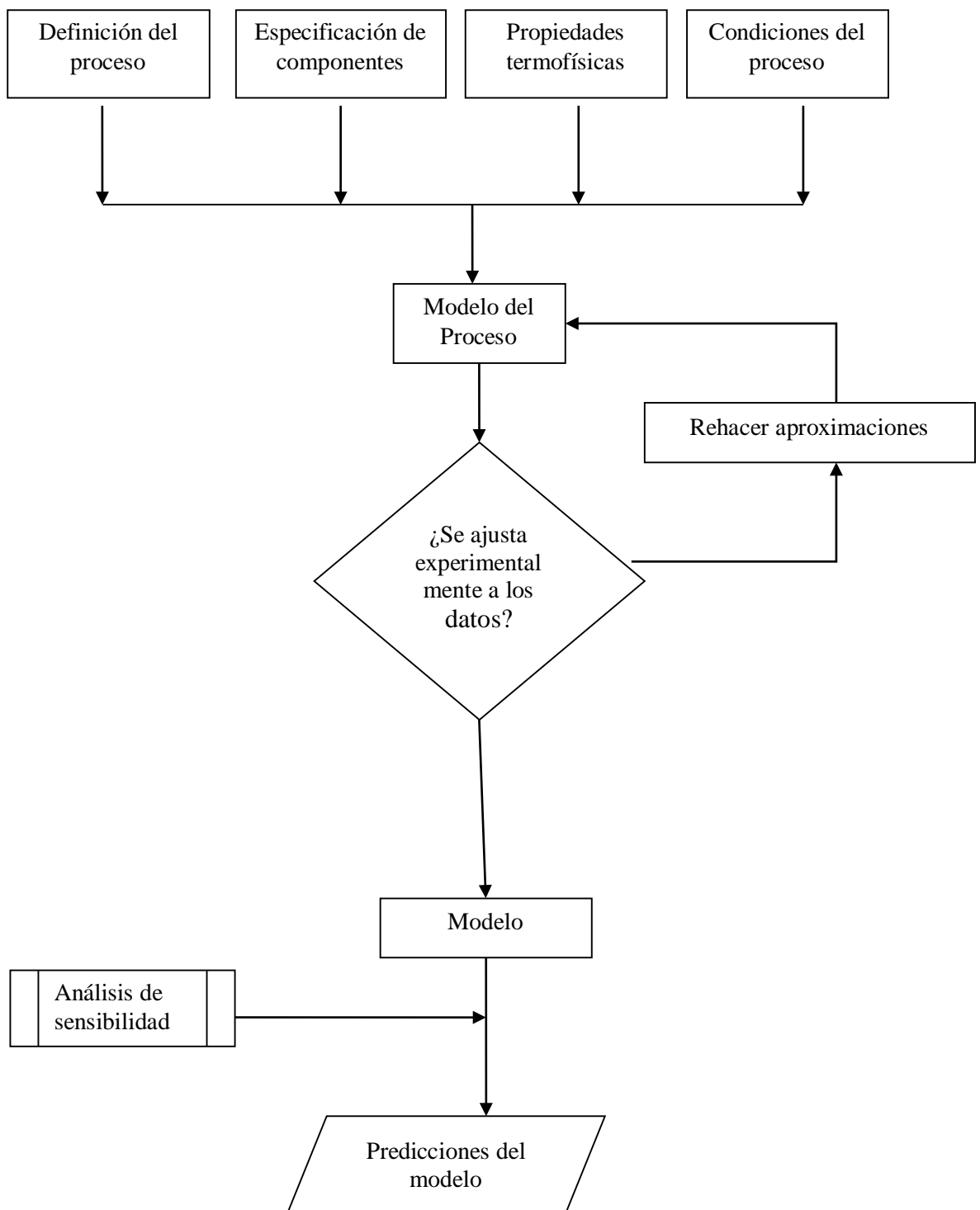


Figura 51: Algoritmo de desarrollo de la simulación.

9.3.8. Etapas del proceso.

La Figura 52 ilustra el diagrama de bloques del proceso de transformación del PE en gas de síntesis. La primera etapa a la que denominamos post-tratamiento del Polietileno, corresponde a la etapa de SECADO (esta incluye los módulos denominados SECADOR Y SEPARADOR). Las siguientes etapas 2 y 3, corresponden ya a los procesos de PIROLISIS Y GASIFICACIÓN descritos anteriormente. Los módulos utilizados en estas dos etapas son los siguientes PIROLIZADOR, MEZCLADOR Y GASIFICADOR.

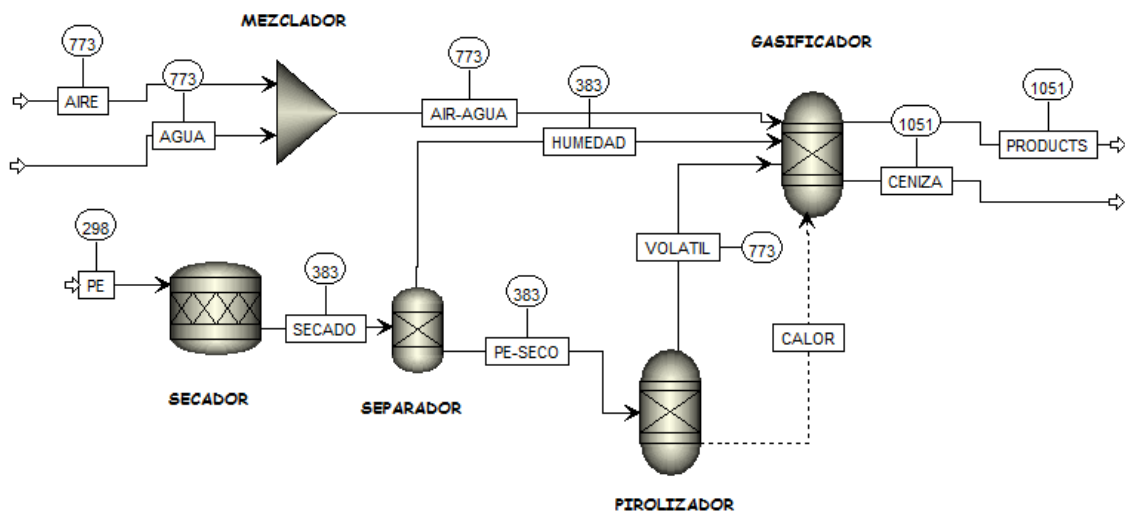


Figura 52: Diagrama de bloques del proceso en *Aspen Plus*.

1ª ETAPA: SECADO.

Se trata de una primera etapa de calentamiento correspondiente al post-tratamiento hasta 110°C, que provoca el secado del Polietileno por evaporación del agua contenida en él.

2ª ETAPA: PIROLISIS.

El proceso de pirolisis va a consistir en la descomposición térmica de la materia orgánica procedente del Polietileno, en ausencia de oxígeno u otros agentes gasificantes, generándose cantidades variables de gases (gas de síntesis), líquidos (alquitranes y aceites) y residuo carbonoso o *char*. El rango de temperaturas empleados en este proceso oscila entre 400 y 600°C [39]. Este proceso no es eficiente desde un punto de vista energético y por ello se usa en combinación con procesos de gasificación,

donde el calor liberado de las reacciones de combustión en esta etapa es utilizado en las posteriores reacciones de gasificación endotérmica.

3ª ETAPA: GASIFICACIÓN.

La gasificación [40] es el conjunto de reacciones termoquímicas que se muestran en la tabla, y que se producen en un ambiente pobre en oxígeno, y que da como resultado la transformación de un sólido, en este caso residuos plásticos, en una serie de gases susceptibles de ser utilizados en una caldera, turbina o en un motor, tras ser debidamente acondicionados. El agente gasificante es un gas, o una mezcla de gases, que aportan calor para iniciar las reacciones, y oxígeno. El rendimiento del proceso de gasificación varía dependiendo de la tecnología, el combustible y el agente gasificante que se utilice, en el rango del 70-80%. El resto de la energía introducida en el combustible se invierte en las reacciones endotérmicas, en las pérdidas de calor de los reactores, en el enfriamiento del gas, necesario para su secado (eliminación de vapor de agua) y filtración, y en el lavado (cuando es necesario eliminar los alquitranes). El rango de temperaturas empleado en este proceso oscila entre 800-1000°C. En este proceso una cantidad de aire (u oxígeno) es introducida en el reactor de acuerdo con la estequiometría (formación de CO₂ y H₂O). La gasificación de los productos resultantes de la pirólisis la hacemos con vapor de agua y oxígeno, estos mejoran el rendimiento global y aumenta la proporción de hidrógeno en el gas de síntesis. Es el sistema más adecuado de producir gas de síntesis si se desea emplearlo como materia prima para producir metanol o gasolina sintética.

Tabla 22: Sumario de Reacciones de gasificación

Nº	Reacciones de gasificación	Calor de reacción (kJ/mol) T=1000 k, P=Pº	Tipo
1	$C + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO$	-112	Reacción con oxígeno
2	$CO + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO_2$	-283	
3	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O$	-248	
4	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	136	Reacción con agua
5	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-35	
6	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206	
7	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	171	Reacción Boudouard*
8	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,8	Reacción de metanización
9	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-225	
10	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-190	

En resumen el proceso tiene lugar en tres etapas, que se enumeran a continuación:

Tabla 23: Etapas del proceso

ETAPAS PROCESO	PRE-TRATAMIENTO	TRATAMIENTO TÉRMICO
Etapa 1	SECADO	
Etapa 2		PIROLISIS
Etapa 3		GASIFICACIÓN

* **La Reacción de Boudouard** (denominado también Proceso de Boudouard) es una reacción química empleada para gasificar el carbón con dióxido de carbono y obtener monóxido de carbono, denominada en honor del químico francés Octave Leopold Boudouard (1872–1923). Este equilibrio químico aparece frecuentemente en procesos como: altos hornos

En la siguiente tabla podemos observar los diferentes procesos que tienen lugar dependiendo de la temperatura alcanzada:

Tabla 24: Reacción química en diferentes rangos de temperaturas.

Temperatura (°C)	Reacción química
100-120	Deshidratación del Polietileno
250	Desoxigenación y desulfuración , disociación molecular del agua y el dióxido de carbono. Comienza la liberación de sulfuro de hidrógeno.
340	Rotura de enlaces en compuestos alifáticos . Comienza la liberación de metano y otros compuestos alifáticos ligeros
380	Fase de carbonización . Concentración de carbón en los residuos
400	Roturas de enlaces C-O y C-N
400-600	Descomposición de los materiales bituminosos. Carbonización de baja temperatura
600	Cracking de los materiales bituminosos . Generación de hidrocarburos gaseosos de cadena corta e hidrocarburos aromáticos (derivados del benceno)

9.3.9. Simulación.

Consideraciones previas.

Los siguientes supuestos se hacen en el presente estudio para el desarrollo del modelo del proceso.

Se supuso:

1. Todas las reacciones químicas alcanzan el equilibrio dentro de la gasificador.
2. Sólo el metano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, y agua fueron considerados presentes en la corriente producto.
3. Los componentes primarios de carbón son sólo carbono y ceniza.

Descripción etapas en *Aspen Plus*.

Todo el proceso de pirolisis y gasificación se modeló utilizando los bloques de la unidad integrada en *Aspen Plus* en tres etapas; pre-tratamiento, pirolisis y gasificación. Las tres etapas se discuten por separado en el desarrollo de la simulación en las siguientes secciones.

Pre-tratamiento:

El secado y la separación son las operaciones unitarias agrupadas en esta etapa y están representadas por los respectivos módulos en *Aspen Plus* Secador y Separador, respectivamente. Para ello hemos utilizado los bloques *RStoic* y *Separator*. La corriente de alimentación PE a razón de 6 kg/h entra en el Secador, y es ahí donde pierde la humedad que lleva consigo. Posteriormente la corriente Secado pasa al siguiente bloque del Separador, donde tiene lugar la separación de la fase sólida de la de vapor, obteniéndose las corrientes PE-SECO y HUMEDAD.

Pirolisis:

La Corriente sólida del “PE-SECO” pasa al pirolizador que utiliza el bloque *Ryield*. Mientras que la corriente vapor “HUMEDAD” va directamente al Gasificador, dimensionado con el Bloque *RGibbs*. Finalmente del Pirolizador obtenemos la corriente VOLATIL.

Gasificación:

En este bloque se van a introducir los flujos procedentes del Mezclador, donde tuvo lugar la unión de vapor con aire, a una determinada temperatura. En el gasificador van a entrar las corrientes AIR-AGUA, HUMEDAD Y VOLATIL.

Desarrollo de la simulación

Para la simulación del proceso vamos a seguir los siguientes pasos que detallamos a continuación:

- 1) Iniciar *Aspen Plus*.
- 2) Selección de los elementos básicos para desarrollar la simulación.
- 3) Selección de los componentes químicos.
- 4) Definir y seleccionar el paquete de fluido utilizado
- 5) Definición de corrientes
- 6) Definir y seleccionar los bloques del proceso.
- 7) Añadir y especificar flujos de materia y energía.

1) Iniciar *Aspen Plus*.

Para acceder a *Aspen Plus* hemos de seguir los siguientes pasos:

1. Hacer clic en el menú inicio en escritorio del Window.
2. Seleccionar todos los programas → **Aspentech** → **Proces Modeling V8.4** → *Aspen Plus* → **Aspen Plus V8.4**

Nos aparecerá en el escritorio una ventana principal del programa como se muestra en la figura:

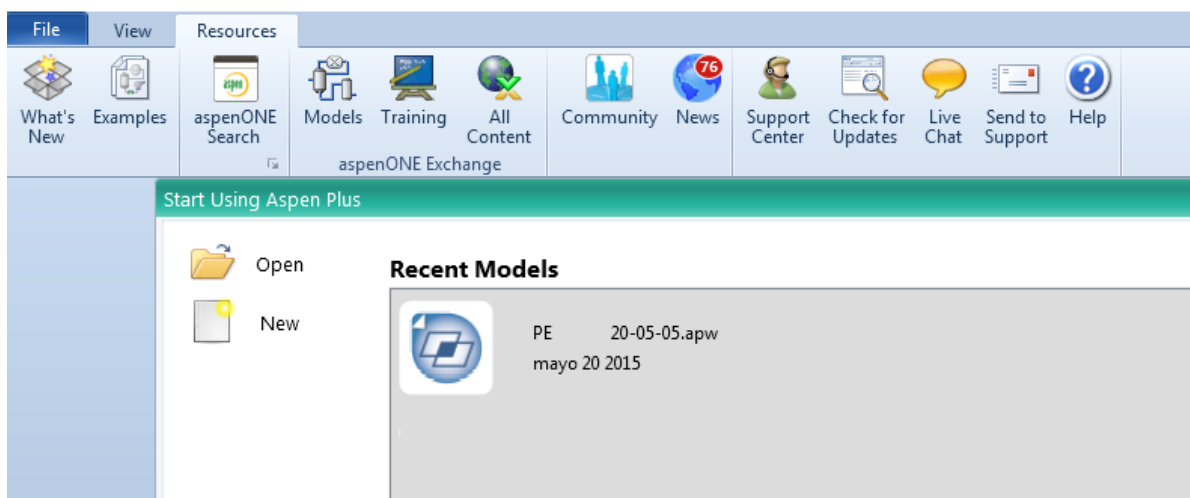


Figura 53: Pantalla de inicio de *Aspen Plus*.

En la pantalla inicial podemos acceder directamente a simulaciones previas realizadas en **Recent Models**, o bien crear una nueva **new**. Nosotros crearemos una simulación **new** haciendo un clic sobre el icono correspondiente en la figura.

2) Selección de los elementos básicos para desarrollar la simulación.

Seleccionamos en la parte izquierda de la ventana de trabajo en **Simulation** → **Setup** → **Specifications**. Se nos abre una ventana donde vamos a seleccionar el sistema de unidades, así como otros parámetros físicos de la simulación que hemos definido previamente.

Global Unit Set: MET (Metric Engineering Units)

Global Setting :

- **Input mode** → **Steady – state**
- **Stream Class** → **MCINCPD*** (con substreams MIXED, CIPSD, NCPSD, cuando tenemos *conventional* y *nonventional components*)
- **Flow basic** → **Mass**
- **Ambient pressure** → **1 atm**

***MIXNCPSD**: *Conventional components and nonconventional solids with particle size distribution.*

Las demás especificaciones se dejan por defecto con las define el programa.

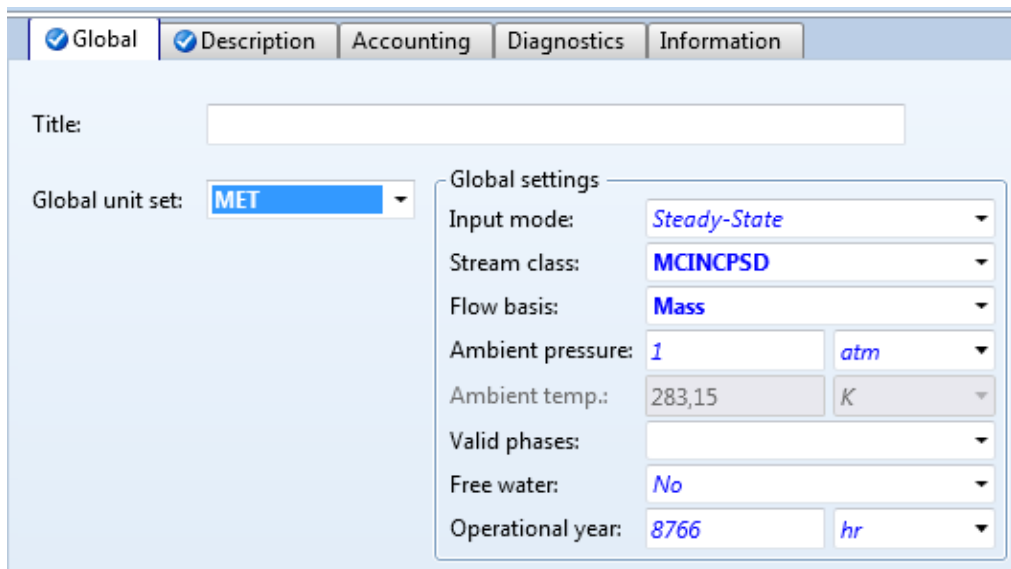


Figura 54: Ventana para la selección de elementos básicos simulación.

3) Selección de componentes químicos.

Seleccionamos en la parte izquierda de la ventana de trabajo en **Properties** → **setup** → **Components** → **Specification** → **Selection**. Se nos abre una ventana donde vamos a seleccionar todos los componentes que participan, y que son los que podemos ver en la siguiente tabla:

Tabla 25: Lista de componentes simulación.

Componente	Tipo	Nombre del componente	Alias
OXIGEN	Convencional	Oxígeno	O2
WATER	Convencional	Agua	H2O
CH4	Convencional	Metano	CH4
NITROGEN	Convencional	Nitrógeno	N2
HYDROGEN	Convencional	Hidrógeno	H2
CO2	Convencional	Dióxido de carbono	CO2
CO	Convencional	Monóxido de carbono	CO
H2S	Convencional	Sulfuro de hidrógeno	H2S
ASH	Convencional		
S	Convencional	Azufre	S
C	Sólido	Carbono grafito	C
PE	No convencional		

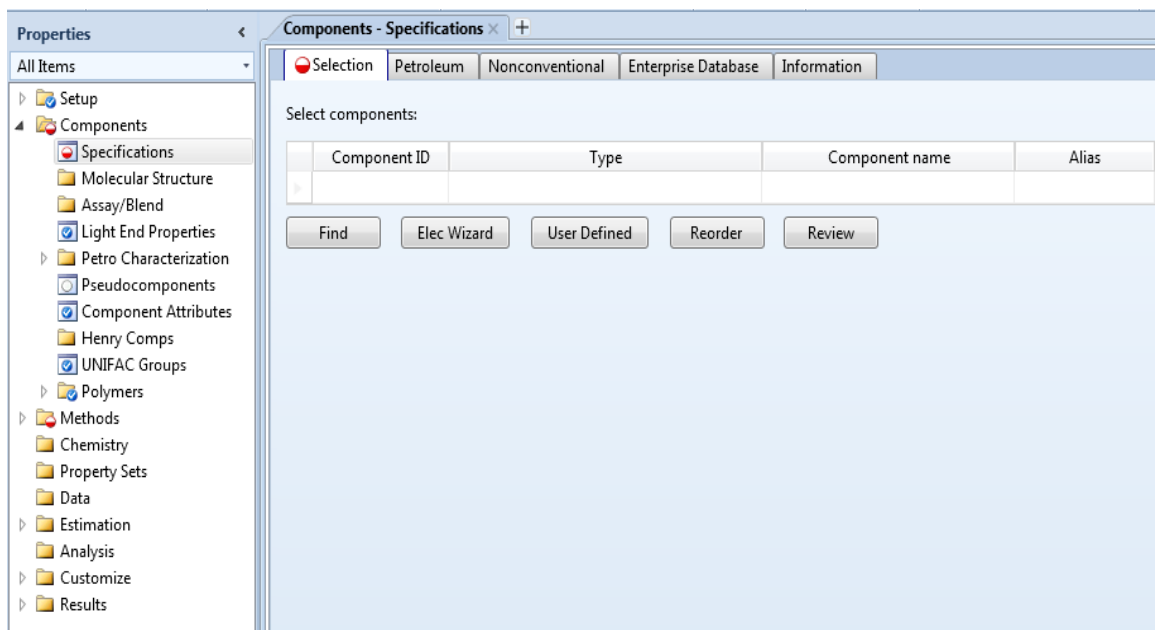


Figura 55: Ventana creación componentes de la simulación.

En *Aspen Plus* podemos seleccionar los componentes de dos formas, o por su fórmula o bien por su nombre químico, para ello hacemos clic sobre el icono *find*, donde se nos abre una ventana donde buscar todos los componentes que hay en la base de datos de *Aspen Plus*. La selección la podemos realizar por los siguientes criterios de búsqueda: *Name or Alias* o por *Compound class*.

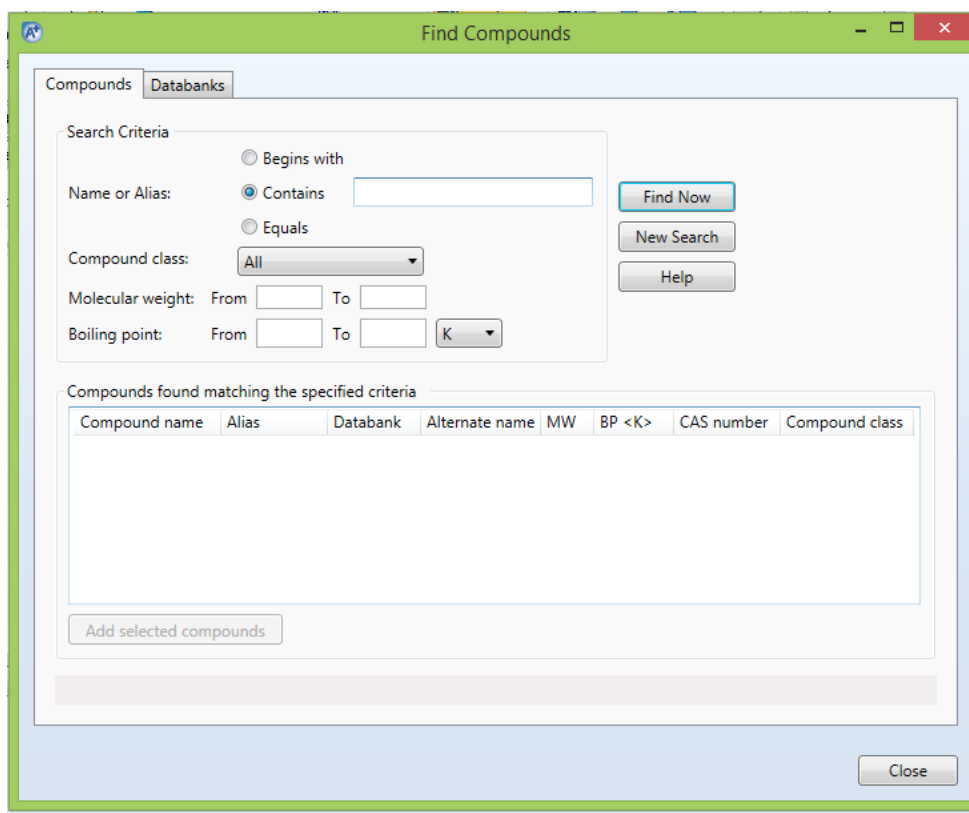


Figura 56: Ventana selección de los componentes de la simulación.

En la figura siguiente podemos ver la selección de cada uno de los componentes que hemos realizado.

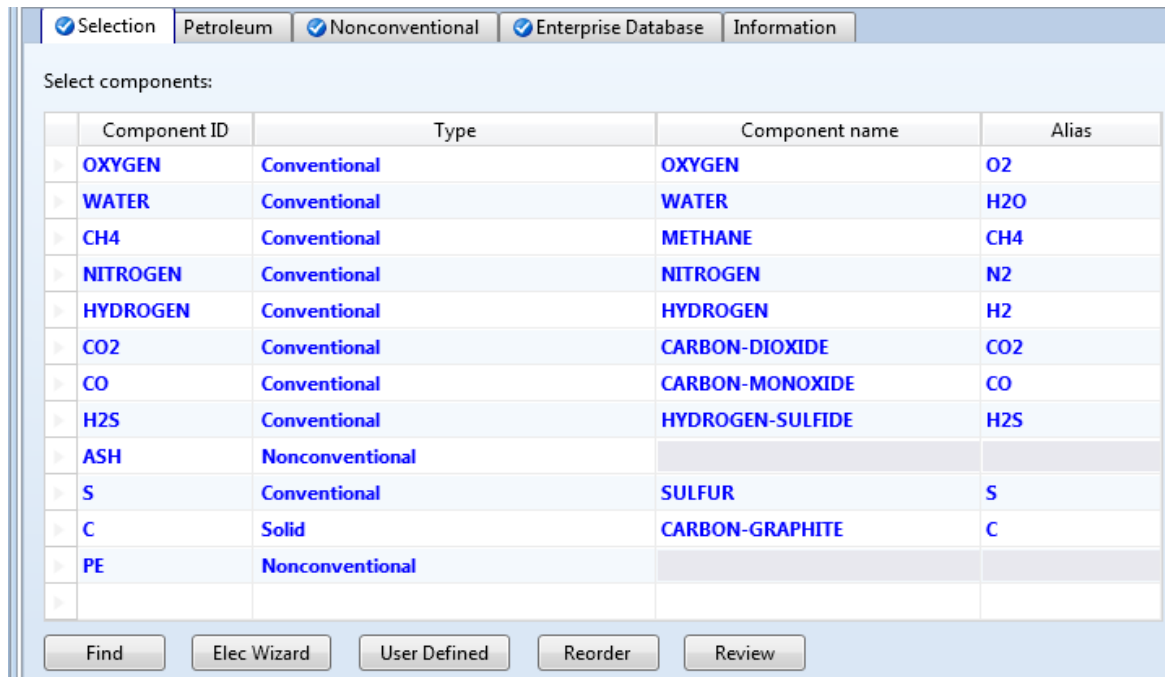


Figura 57: Ventana definición de componentes

El Polietileno etiquetado como “PE” lo hemos definido con un *Nonconventional component*, a partir de su análisis mediato como muestra la siguiente tabla:

Tabla 26: Proximate y Ultimate Analysis del combustible **PE** usado en este estudio

Muestra	Proximate Analysis					Ultimate Analysis					
	Moisture	FC	VM	Ash	Ash	C	H	N ₂	Cl ₂	S	O ₂
PE	0,02	0	99,85	0,15	0,15	85,81	13,86	0,12	0	0,06	0

Para la definición del PE como un Nonconventional Solids debemos definir las propiedades de éste, y que son la Entalpía y la Densidad, para ello realizamos los siguientes pasos:

En la ventana de la **figura 58**, habiendo marcado el PE, seleccionamos el icono *User Defined*, se nos abrirá una pantalla como la de la figura donde seleccionaremos:

Enthalpy → ENTHGEN

Density → DNSTYGEN

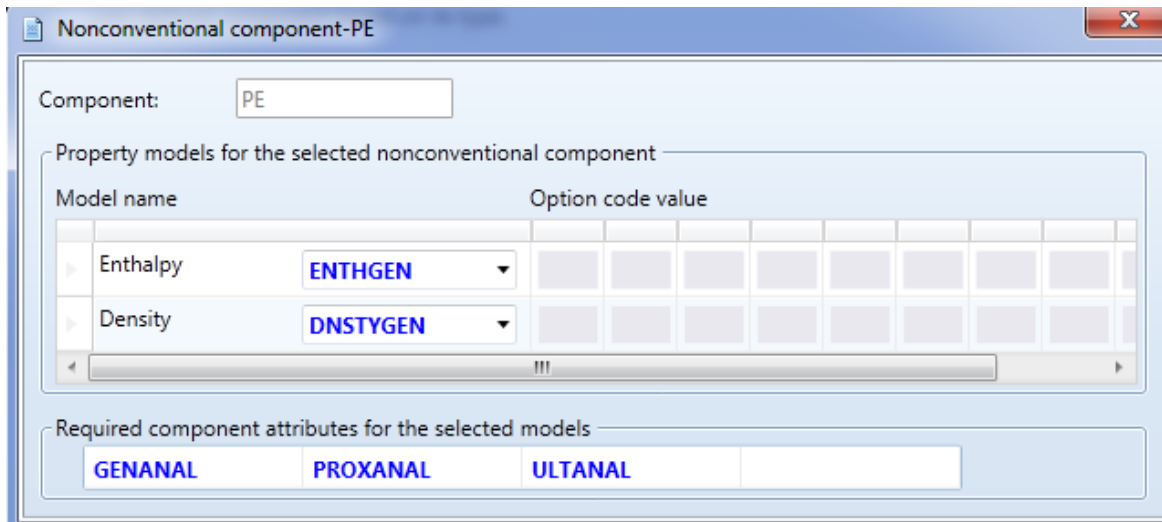


Figura 58: Selección parámetros de densidad y entalpía para un *nonconventional solid*.

Al seleccionar las anteriores variables podemos hacer la introducción del análisis del PE de la tabla 12 que se verá posteriormente.

4) Definición del paquete de fluido

El modelo termodinámico que hemos utilizados es el POLYNRTL: *Polymer Non-Random Two-Liquid Property Method* (Anexo 1). Para ello nos hemos ido a la pestaña **Properties** → **setup** → **Methods** → **Specifications**.

Global:

Property methods & options

Method filter → POLYMER

Base method → POLYNRTL

Y el método termodinámico es **ESRK** que corresponde a las ecuaciones de Soave Redlich Kwong que es utilizada para calcular las propiedades de la fase vapor de las mezclas (Anexo II).

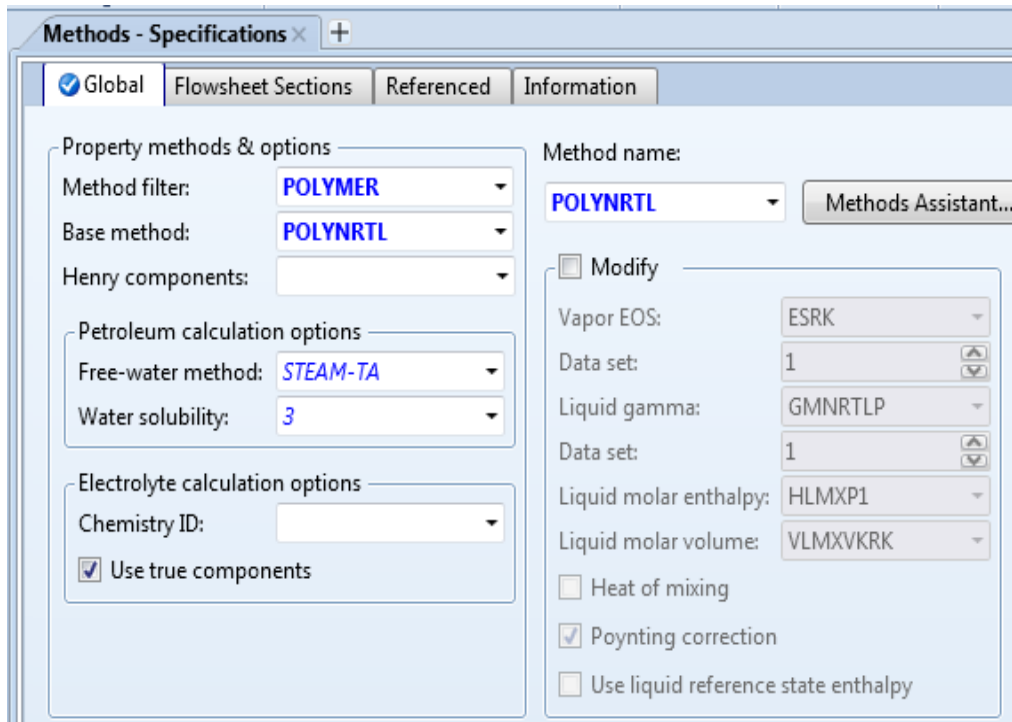


Figura 59: Ventana selección del modelo termodinámico

5) Definición de Corrientes

Nos vamos a la pestaña **Simulation** → **setup** → **Stream** y luego seleccionamos **new** para ir introduciendo las diferentes corrientes de alimentación. Que serían en nuestro caso PE, AGUA y AIRE.

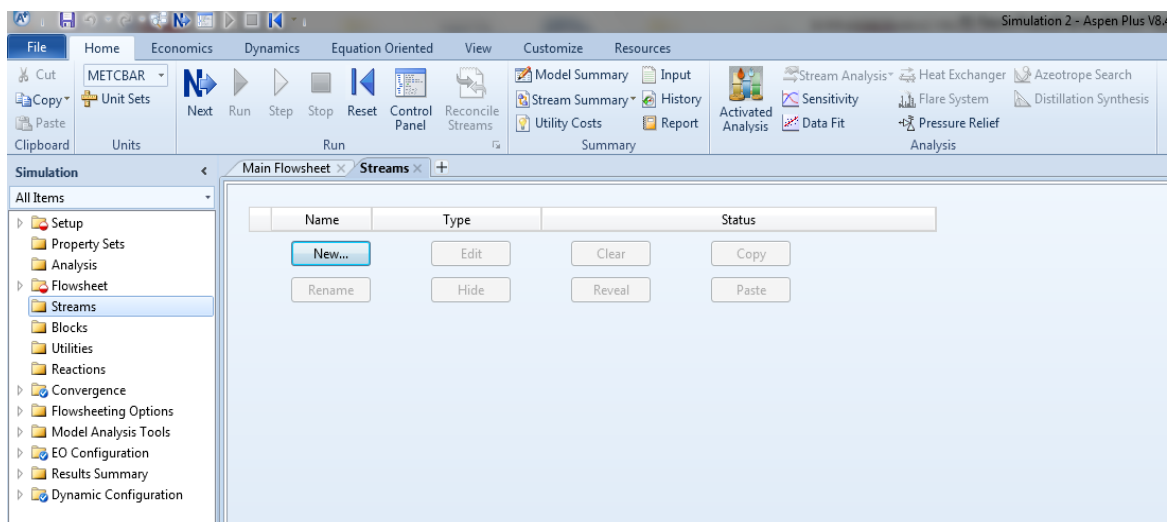


Figura 60: Ventana selección corrientes.

PE – POLIETILENO

La alimentación con Polietileno fue definida como un *NC Solid* (No Convencional Sólido) como puede verse en la imagen siguiente y a razón de una alimentación de 6 kg/h. Las variables termodinámicas de la corriente son las siguientes:

Tabla 27: Variables alimentación PE

Variables	
Temperatura	25 °C
Presión	1 atm

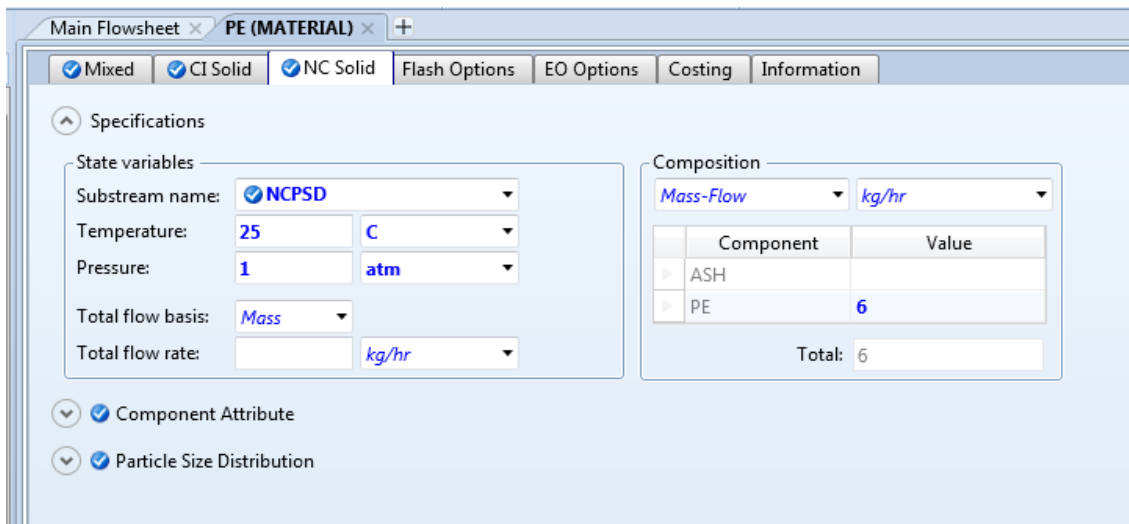


Figura 61: Ventana introducción variables termodinámicas del PE.

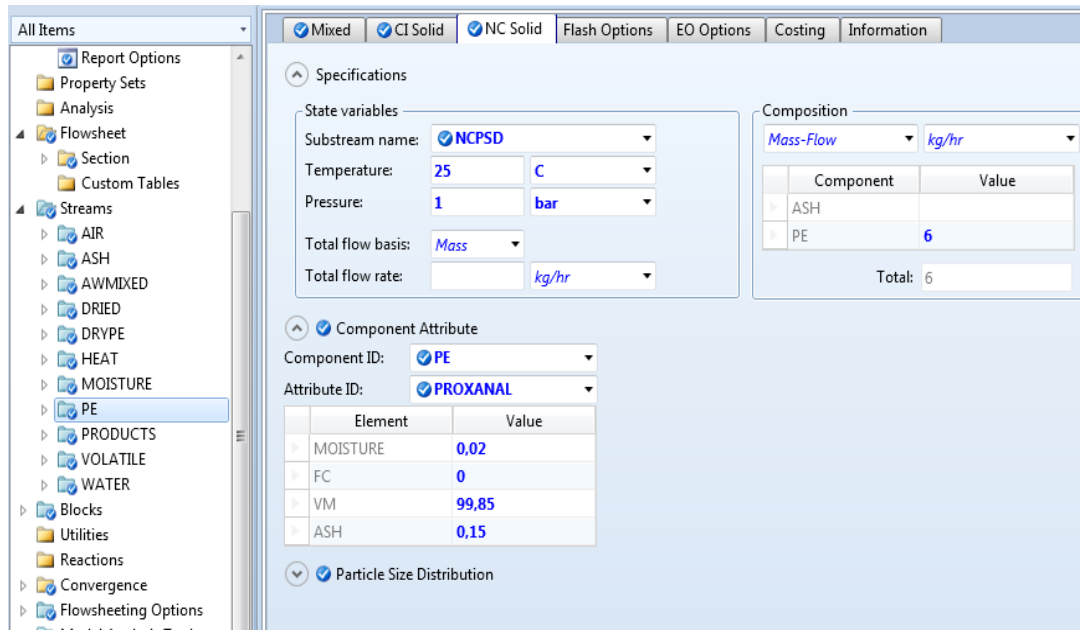


Figura 62: Ventana introducción del análisis "PROXANAL".

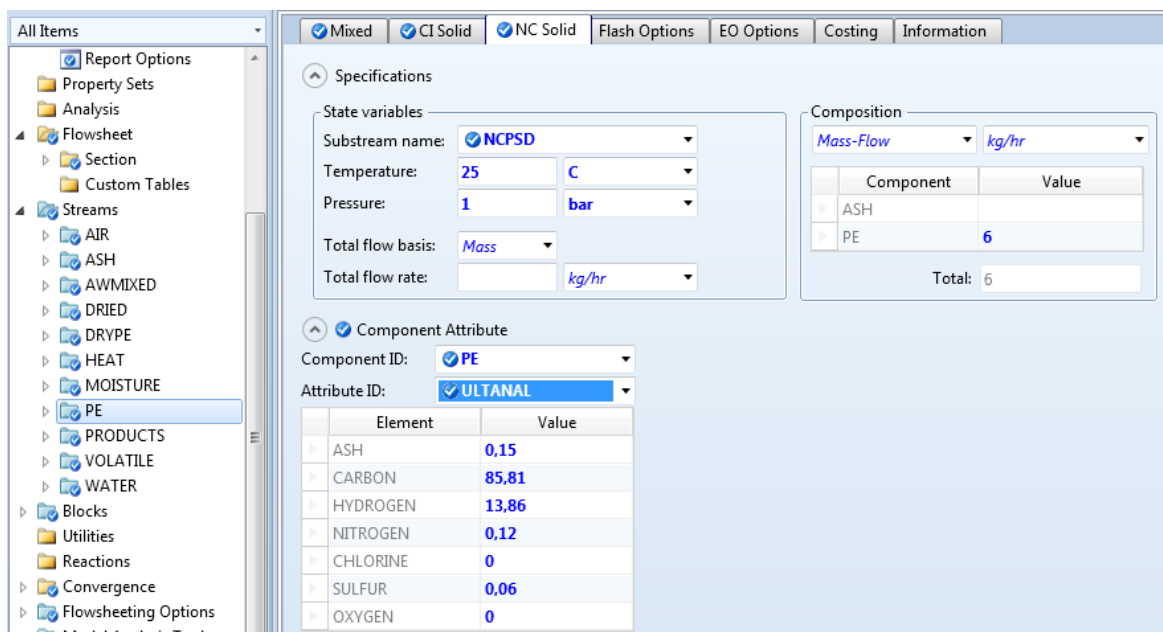


Figura 63: Ventana introducción del análisis "ULTANAL".

AIRE

La corriente de aire la hemos definido en un principio que entra a razón de 15 kg/h (en una relación en fracción molar de 21% Oxígeno y 79 % nitrógeno) y todo dentro de la pestaña *mixed*. Las variables termodinámicas de la corriente son las siguientes:

Tabla 28: Variables alimentación Aire

Variables	
Temperatura	500°C
Presión	1 atm

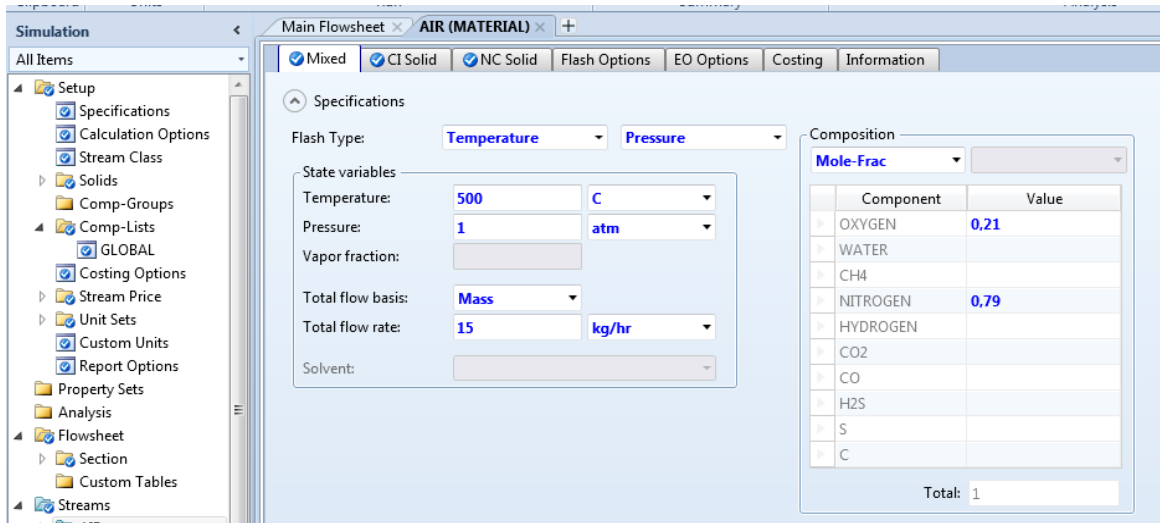


Figura 64: Ventana introducción variables termodinámicas del aire.

AGUA

La corriente de agua la hemos definido en un principio y entra a razón de 3,6 kg/h, en la pestaña *mixed*. Las variables termodinámicas de la corriente son las siguientes:

Tabla 29: Variables alimentación Agua

Variables	
Temperatura	500°C
Presión	1 atm

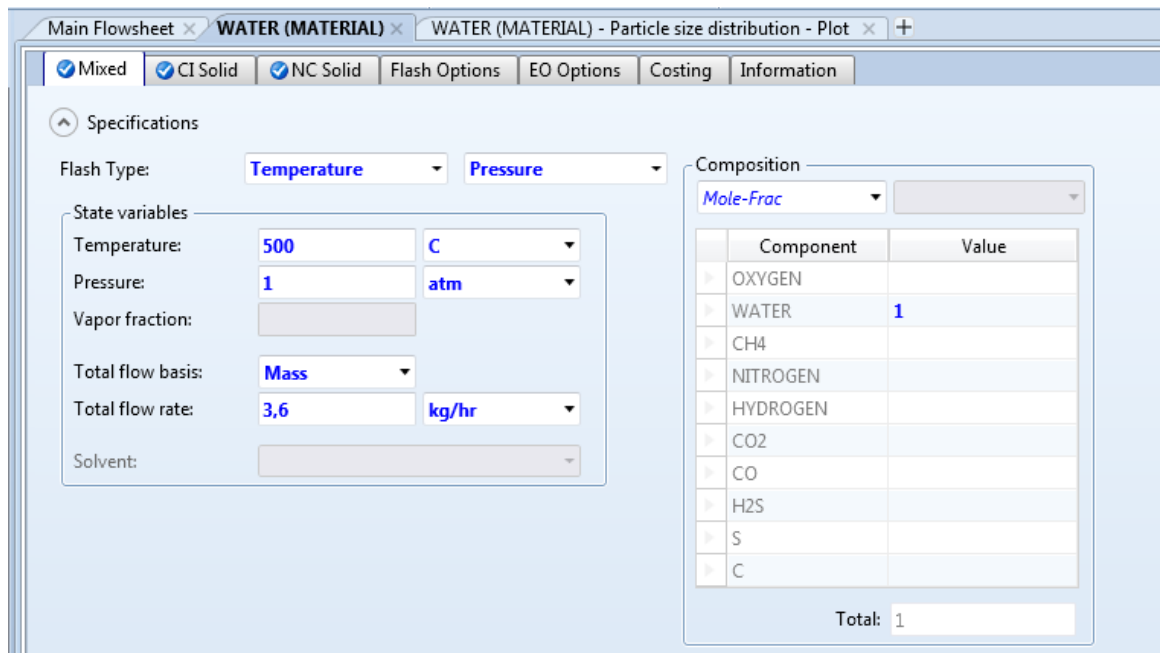


Figura 65: Ventana introducción variables termodinámicas del agua.

6) Definición de los Bloques.

Nos vamos a la pestaña **Blocks** y seleccionamos **new**, luego de hacer clic en este icono nos aparecerá una ventana donde poder renombrar el bloque, así como el modelo de éste en **Select Type**. Haciendo clic sobre la pestaña **new** sucesivamente vamos eligiendo los diferentes módulos que forman el proceso y que son: *Mixer*, *RGibbs*, *RStoic*, *Ryield* y *Separator*.

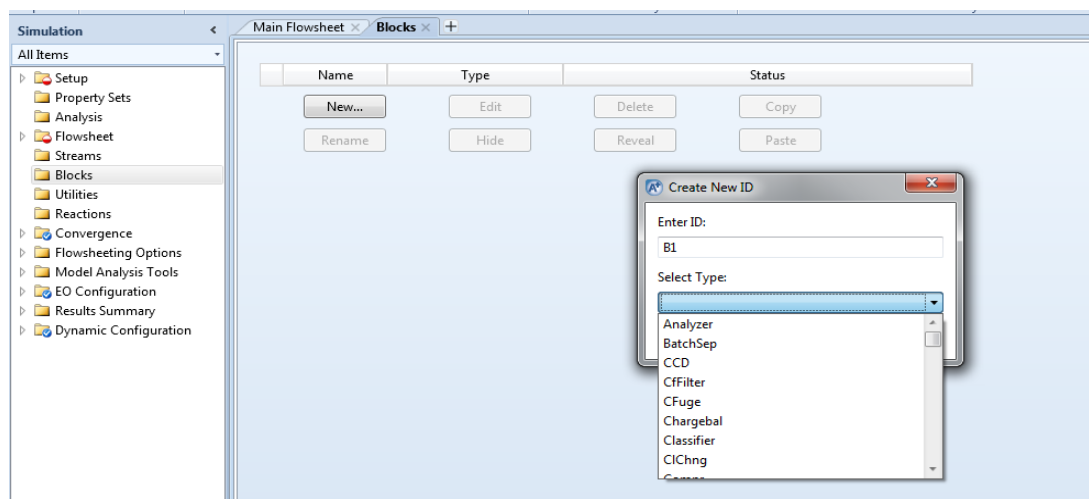


Figura 66: Ventana selección bloques.

Como resultado obtendríamos la siguiente figura, después de haber elegido los módulos correspondientes de acuerdo con la simulación:

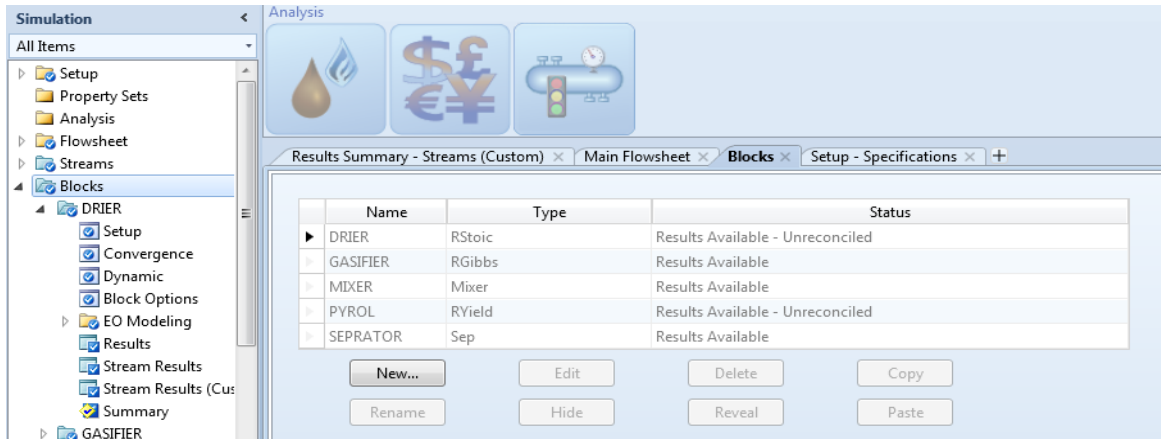
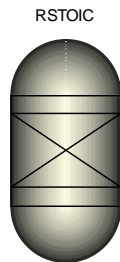


Figura 67: Características de los bloque seleccionados.

- **SECADOR - *RStoic***

Para dimensionar el Secador se utilizó el módulo *RSTOIC*. Se utiliza *RSTOIC* cuando se conoce la estequiometría de la reacción pero la información sobre la cinética no está disponible (o no es importante). El bloque puede tener una o más corrientes alimento, y una corriente de salida requerida. Son opcionales las conexiones, como son la decantación del agua y la entrada y salida de los flujos de calor.



Las variables termodinámicas de trabajo de este módulo serían:

Tabla 30: Parámetros funcionamiento módulo *RSTOIC*

Variables	
Temperatura	110 °C
Presión	1 atm

El formulario de entrada de las variables termodinámicas en este módulo se muestra en la Figura siguiente en *Specification*:

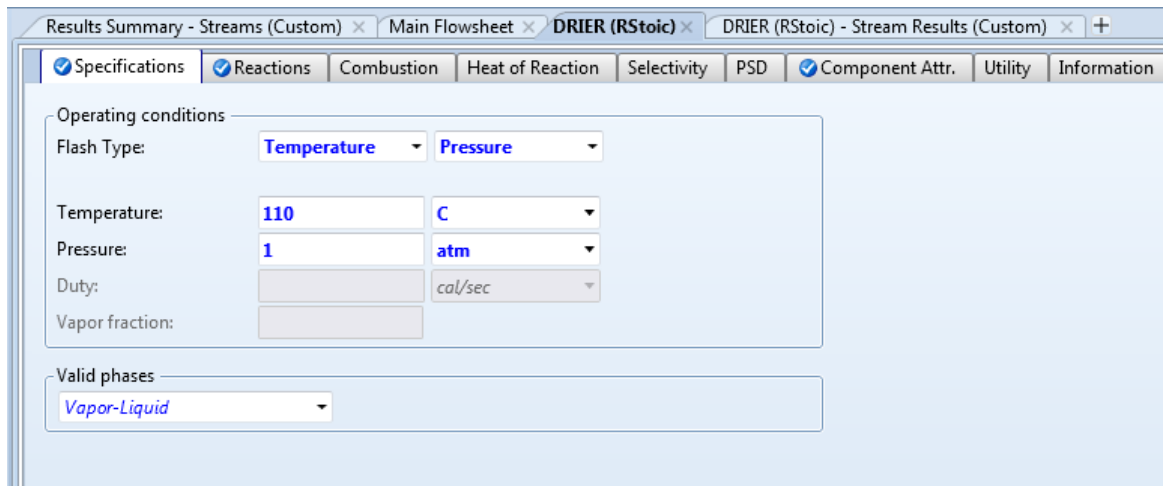


Figura 68: Variables de selección en el bloque *RStoic*.

Las reacciones se definen en la pestaña *Reactions*, para ello definimos una nueva reacción e introducimos los reactivos y los productos con sus coeficientes estequiométricos como se muestra en la Figura siguiente:

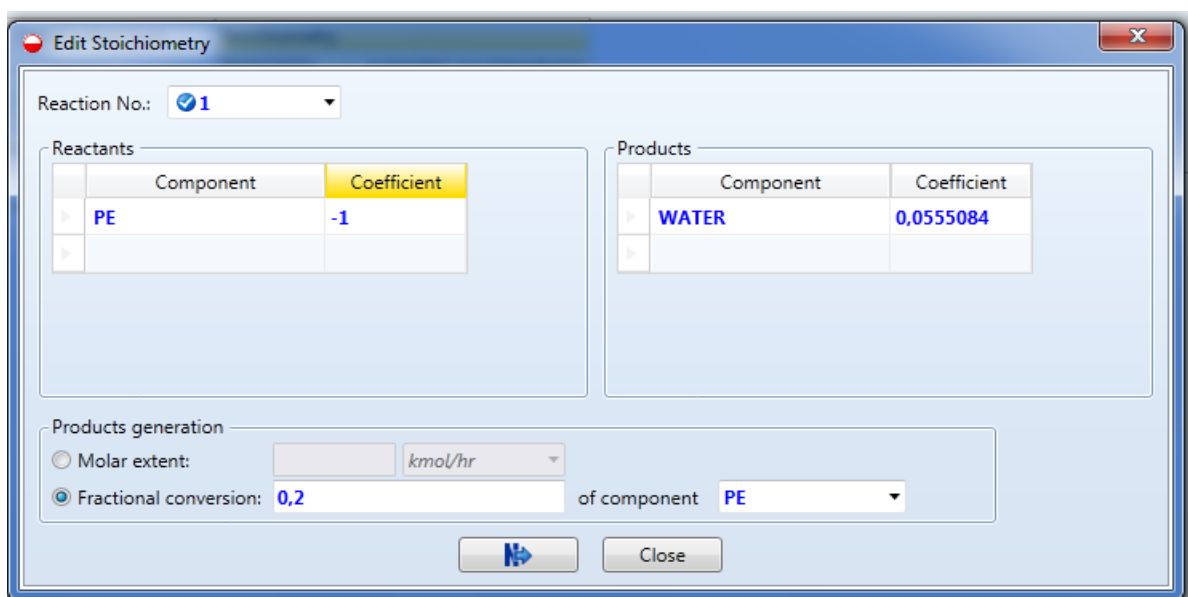


Figura 69: Definición de la reacción.

Los coeficientes estequiométricos se ajustan automáticamente en *Aspen Plus* con valores negativos para los reactivos y positivos para los productos. El formulario también define la finalización de la reacción a través de ya sea la extensión de la reacción o la conversión fraccional de cualquier reactivo. Ello lo podemos ver definido en *Fractional conversion*.

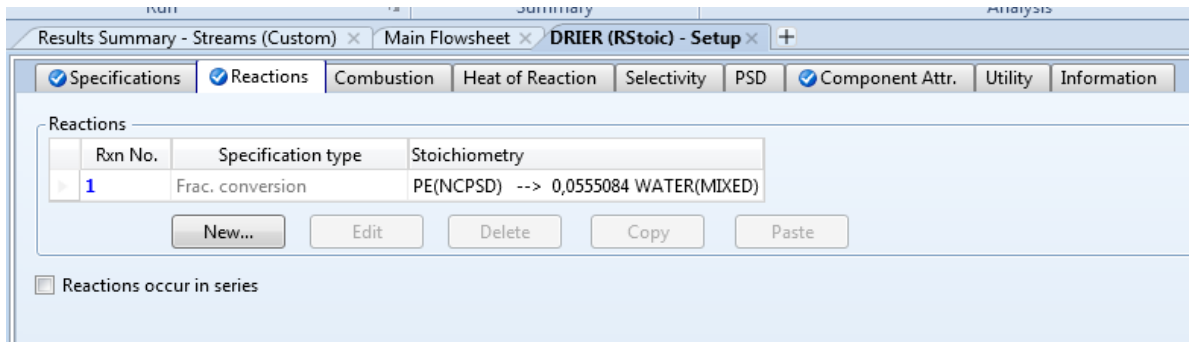


Figura 70: Reacción en el Secador.

En el caso de reacciones múltiples, éstas son definidas empleando la opción de reacciones en serie. Si está opción no está seleccionada, se tomarán las reacciones que se producen en paralelo.

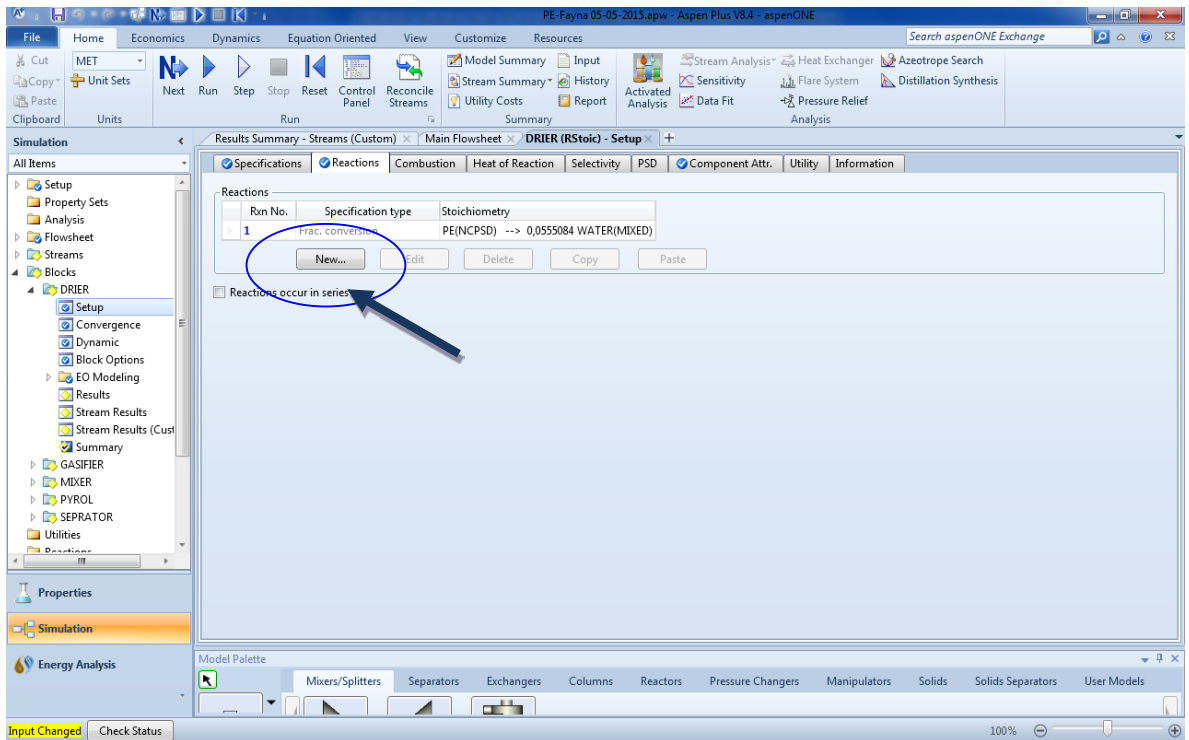


Figura 71: Definición de reacciones en paralelo.

Si la reacción implicada es una reacción de combustión, la configuración pestaña de combustión puede ser utilizado. En este caso, la reacción no necesita ser definida, y la simulación asumirá la combustión completa de todo el carbono, hidrógeno, azufre, y nitrógeno. Componentes que contienen átomos distintos de C, H, S, o N serán ignorados.

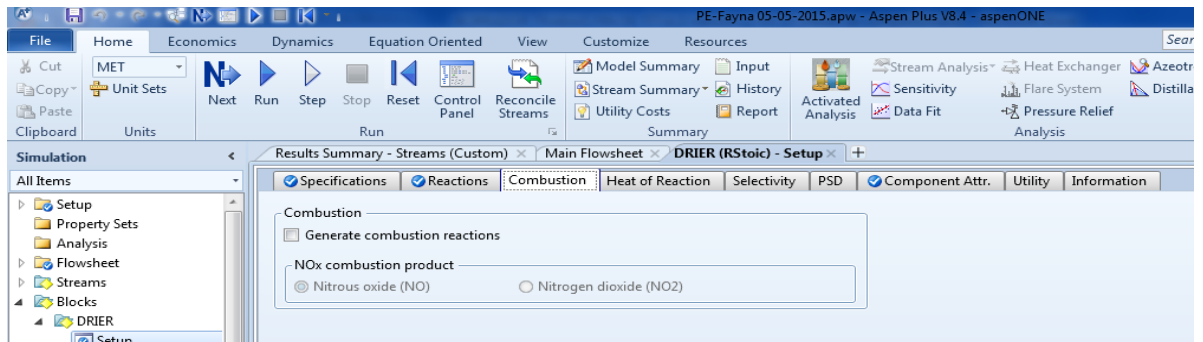
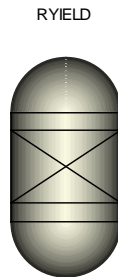


Figura 72: Cálculo de calores de reacción.

El calor de reacción se puede calcular a la entrada en el programa de instalación en la Pestaña Calor de Reacción. El calor de reacción no se utilizará en los cálculos, pero será presentado en la hoja de resultados, el calor de reacción se calculará sobre la base de la reacción de 1 mol de un componente de referencia (reactivo).

PIROLIZADOR – *RYield*

Para dimensionar el Piroлизador se utilizó el módulo *RYield*



Las variables termodinámicas de este módulo serían:

Tabla 31: Parámetros funcionamiento módulo *RYIELD*.

Variables	
Temperatura	500 °C
Presión	1 atm

RYield realiza los cálculos basados en el rendimiento. El módulo *RYield* tiene similares características al módulo *RStoic*, y podemos ver las especificaciones de temperatura y presión, y la correspondiente fase como se muestra en la figura siguiente:

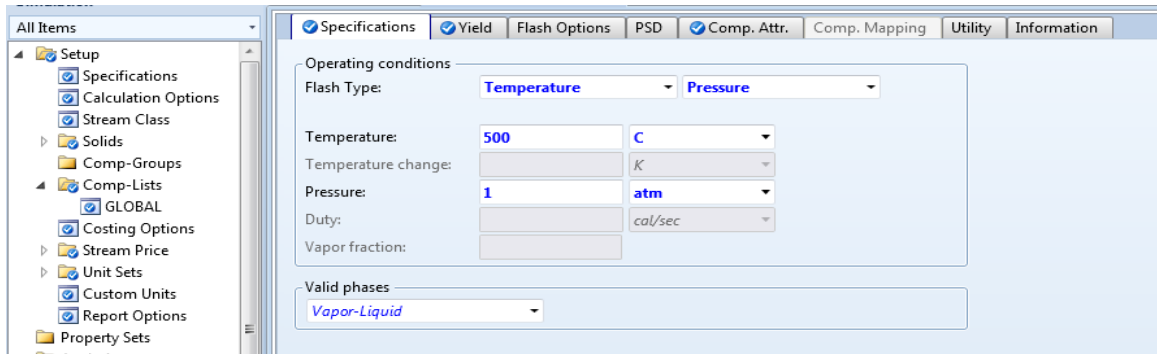


Figura 73: Especificaciones del módulo.

Este bloque no requiere información exacta acerca de la estequiometría o cinética. La salida de la reacción se define con base en el rendimiento en la pestaña *YIELD* como muestra la figura siguiente:

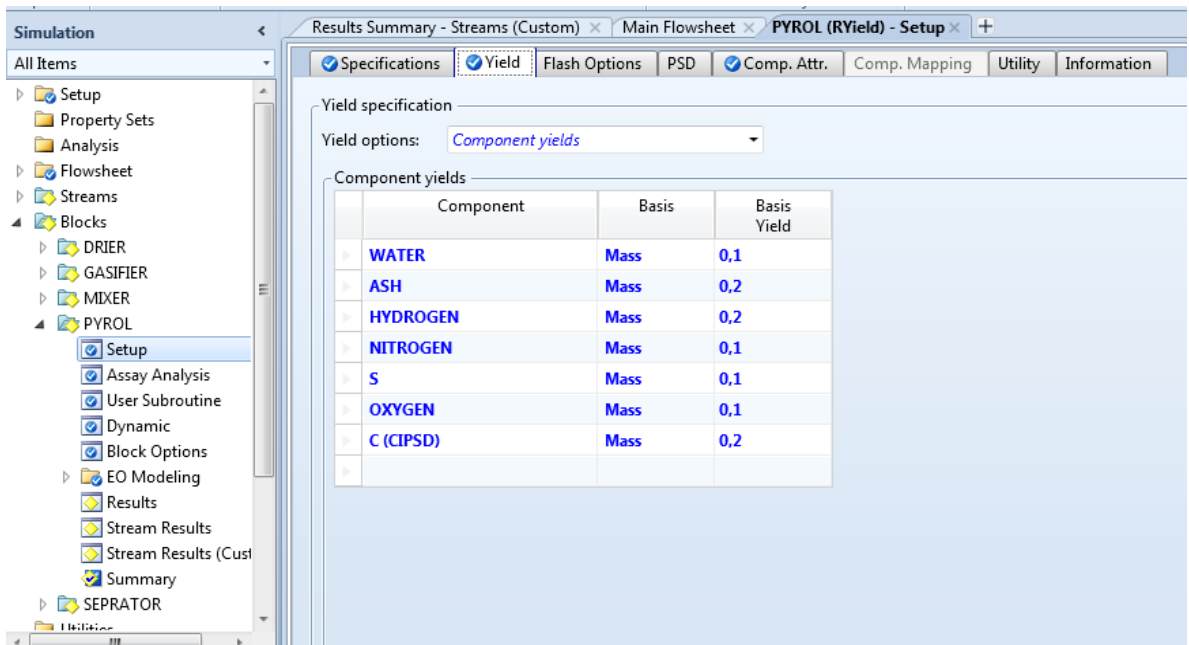
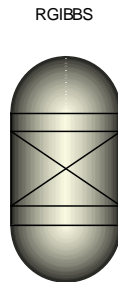


Figura 74: Selección del rendimiento

El rendimiento se define como moles o masa de cada componente por entrada masa total a cada bloque. Componentes inertes pueden ser definidos en la misma forma y no se incluyen en los cálculos de rendimiento. El calor de reacción no se puede calcular aquí porque la estequiometría de la reacción no se conoce.

Gasificador - *RGibbs*

Para dimensionar el Gasificador se utilizó el módulo *RGibbs*



Las variables termodinámicas de trabajo de este módulo serían:

Tabla 32: Parámetros funcionamiento módulo *RGibbs*.

Variables	
Presión	5 atm

El módulo *RGibbs* proporciona cálculos de reacción sin la necesidad de estequiometría detallada o el rendimiento. Los cálculos se basan en minimizar la energía de Gibbs para el sistema. El bloque tiene una o más entradas y una o más corrientes de salida, y un calor opcional flujos de entrada y / o salida. El formulario de entrada requiere una especificación de variable.

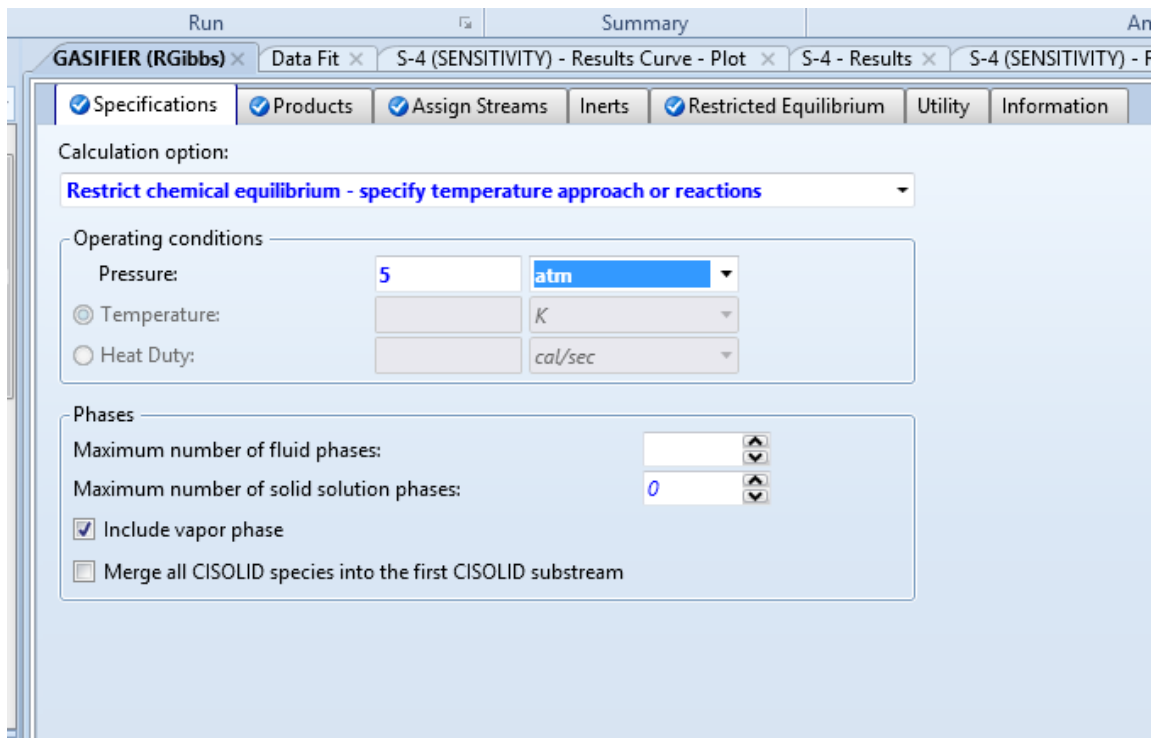


Figura 75: Ventana introducción variables termodinámicas.

Si se selecciona equilibrio restringido, las reacciones pueden ser definidas para el sistema en la pestaña **Restricted Equilibrium** como podemos ver en la imagen.

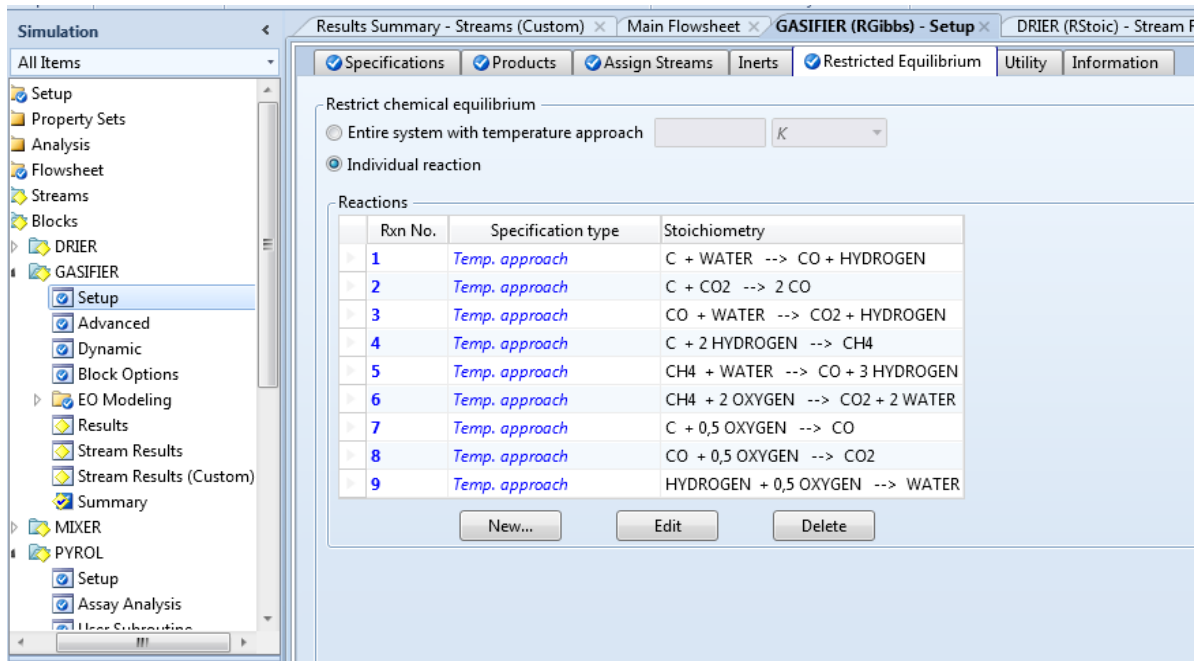
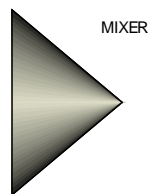


Figura 76: Ventana introducción reacciones Gasificador.

El módulo también permite especificar el número de fases, que los componentes presentes en cada fase, y cómo distribuir la fase de las corrientes de salida (cuando se utilizan múltiples flujos de salida)

-Mezclador - Mixer



Las variables termodinámicas de trabajo de este módulo serían:

Tabla 33: Parámetros funcionamiento módulo *Mixer*.

Variables	
Presión	0 atm

Este bloque fue dimensionado con el módulo Mixer, produciéndose la mezcla de agua y aire precalentada a 500° y 1 atm en las siguientes condiciones:

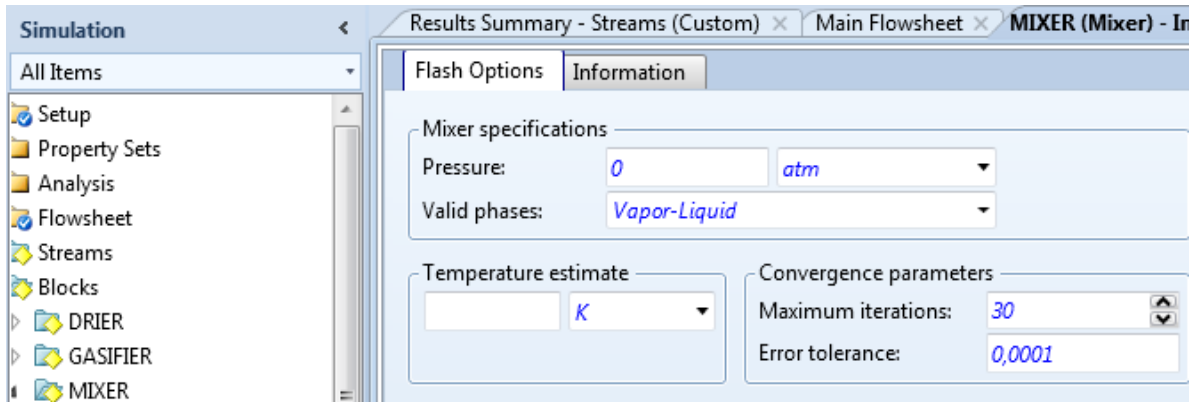
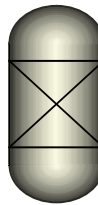


Figura 77: Ventana introducción parámetros del Mezclador.

-Separador – Separator

SEPARTOR



El bloque fue dimensionado con el módulo Separator y por tanto definimos la separación de las dos fases que tienen lugar como muestra la figura:

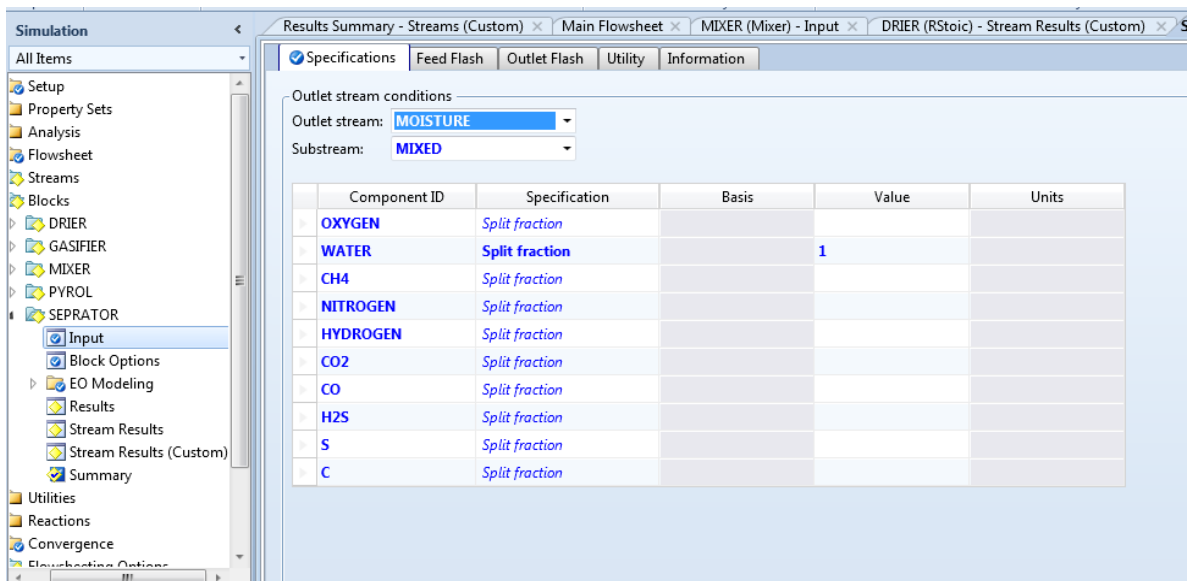


Figura 78: Ventana introducción variables separador.

9.4.4. Resultados obtenidos.

A continuación se muestran los resultados obtenidos con la simulación del proceso.

- **SECADOR**

Rxn No.	Reaction extent kmol/hr	Heat of reaction	Reference component	Stoichiometry
1	0,0012			PE (NCPD) --> 0.0555084 WATER

Figura 79: Variación de agua y reacción en el secador.

Total	Units	In	Out	Generated	Rel. diff
Mole-flow	kmol/hr	0	6,66101e-05	6,66101e-05	0
Mass-flow	kg/hr	6	6		1,2633e-10
Enthalpy	cal/sec	4,63422e-14	83,5181		-1

Conventional components					
Total	Units	In	Out	Generated	Rel. diff
Mole-flow	kmol/hr	0	6,66101e-05	6,66101e-05	0
Mass-flow	kg/hr	0	0,0012		-1

Non-conventional components					
Total	Units	In	Out	Generated	Rel. diff
Mass-flow	kg/hr	6	5,9988		0,0002

Figura 80: Balances de materia y energéticos en el Secador.

- **MEZCLADOR.**

Total	Units	In	Out	Rel. diff
Mole-flow	kmol/hr	0,719754	0,719754	0
Mass-flow	kg/hr	18,6	18,6	-1,91006e-16
Enthalpy	cal/sec	-2486,03	-2486,03	1,1403e-08

Conventional components				
Total	Units	In	Out	Rel. diff
Mole-flow	kmol/hr	0,719754	0,719754	0
Mass-flow	kg/hr	18,6	18,6	-1,91006e-16

Non-conventional components				
Total	Units	In	Out	Rel. diff
Mass-flow	kg/hr	0	0	0

Figura 81: Balances de materia y energéticos en el Mezclador.

- **SEPARADOR.**

Main Flowsheet - SEPRATOR (Sep) - Results						
Summary Balance Utility Usage Status						
	Total	Units	In	Out	Rel. diff	
▶	Mole-flow	kmol/hr	6,66101e-05	6,66101e-05	0	
▶	Mass-flow	kg/hr	6	6	0	
▶	Enthalpy	cal/sec	83,5181	83,5181	0	
Conventional components						
	Total	Units	In	Out	Rel. diff	
▶	Mole-flow	kmol/hr	6,66101e-05	6,66101e-05	0	
▶	Mass-flow	kg/hr	0,0012	0,0012	0	
Non-conventional components						
	Total	Units	In	Out	Rel. diff	
▶	Mass-flow	kg/hr	5,9988	5,9988	0	

Figura 82: Balances de materia y energéticos en el Separador.

- **PIROLIZADOR**

Main Flowsheet - PYROL (RYield) - Results						
Summary Balance Phase Equilibrium Weight Distribution Pseudocomp Breakdown Utility Usage Status						
	Total	Units	In	Out	Generated	Rel. diff
▶	Mole-flow	kmol/hr	0	0,841383	0,841383	0
▶	Mass-flow	kg/hr	5,9988	5,9988		-1,48059e-16
▶	Enthalpy	cal/sec	84,5743	84,5743		1,68028e-16
Conventional components						
	Total	Units	In	Out	Generated	Rel. diff
▶	Mole-flow	kmol/hr	0	0,841383	0,841383	0
▶	Mass-flow	kg/hr	0	5,9898		-1
Non-conventional components						
	Total	Units	In	Out	Generated	Rel. diff
▶	Mass-flow	kg/hr	5,9988	0,0089982		0,9985

Figura 83: Balances de materia y energéticos en el Piroлизador.

- **GASIFICADOR**

Phase	VAPOR
Phase type	VAPOR
Phase fraction	1
Placed in outlet stream	PRODUCTS
Total flow kmol/hr	1.26880071
Component	Mole fraction
OXYGEN	8,92035e-22
WATER	0,0638944
CH4	0,032626
NITROGEN	0,323925
HYDROGEN	0,353378
CO2	0,039671
CO	0,186417
H2S	8,84662e-05
S	1,46749e-14

Figura 84: Balances de materia y energéticos en el Gasificador.

Con los parámetros de partida se consigue la convergencia en el proceso, con los resultados mostrados en los apartados anteriores. Se observa como a partir de un residuo plástico de base polietileno se obtiene una mezcla de gases a las salida del pirolizador que contienen, entre otros, metano e hidrógeno como productos de alto valor añadido como combustibles, pudiéndosele dar a los otros gases otras aplicaciones que le aporten también valor añadido.

Los valores obtenidos se tomarán como punto de partida para la optimización del proceso, lo cual no es objeto de este proyecto. Lo que sí que se abordará es un análisis de sensibilidad de ciertos parámetros para ver si influencia directa en el rendimiento global del proceso.

10. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.

10.1. Introducción.

El análisis de sensibilidad se realiza para controlar la dependencia de diferentes parámetros en la composición del gas producido a partir del gasificador. En este trabajo, la temperatura, presión y variación de de la alimentación de agua-aire, son analizados con el fin de evaluar sus efectos sobre la composición del gas obtenido.

10.2. Análisis de sensibilidad empleando *Aspen Plus*.

Para el realizar en *Aspen Plus* el analisis de sensibilidad tenemos que introducir los datos de partida siguiendo la siguiente secuencia:

Nos colocamos en la pestaña **Home** dentro de la barra de menús superior, y luego dentro de ella elegimos la opción **Sensitivity**, hacemos clic sobre ella y luego → **new**, se nos abre la siguiente pantalla:

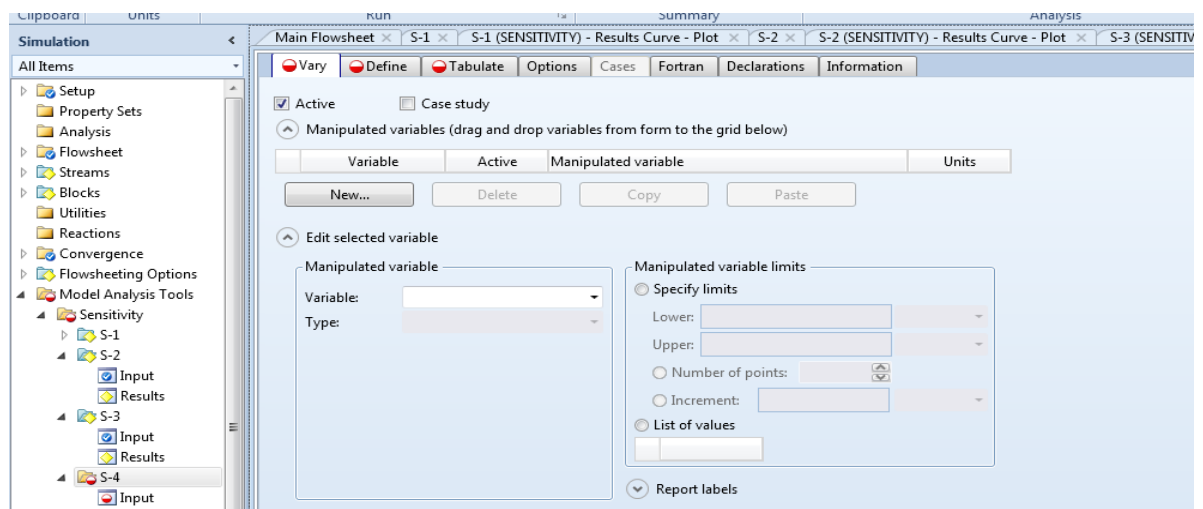


Figura 85: Ventana introducción del análisis sensibilidad “Vary”.

Ahora vamos a definir las variables a modificar, para ello nos situamos en la primera pestaña denominada **Vary** → **new** → **Variable**

En la imagen siguiente podemos ver una secuencia de parámetros definido. En este caso sería el flujo de agua que entra al gasificador. Determinamos también el menor valor y mayor dentro de la gráfica, así como el número de puntos a dibujar.

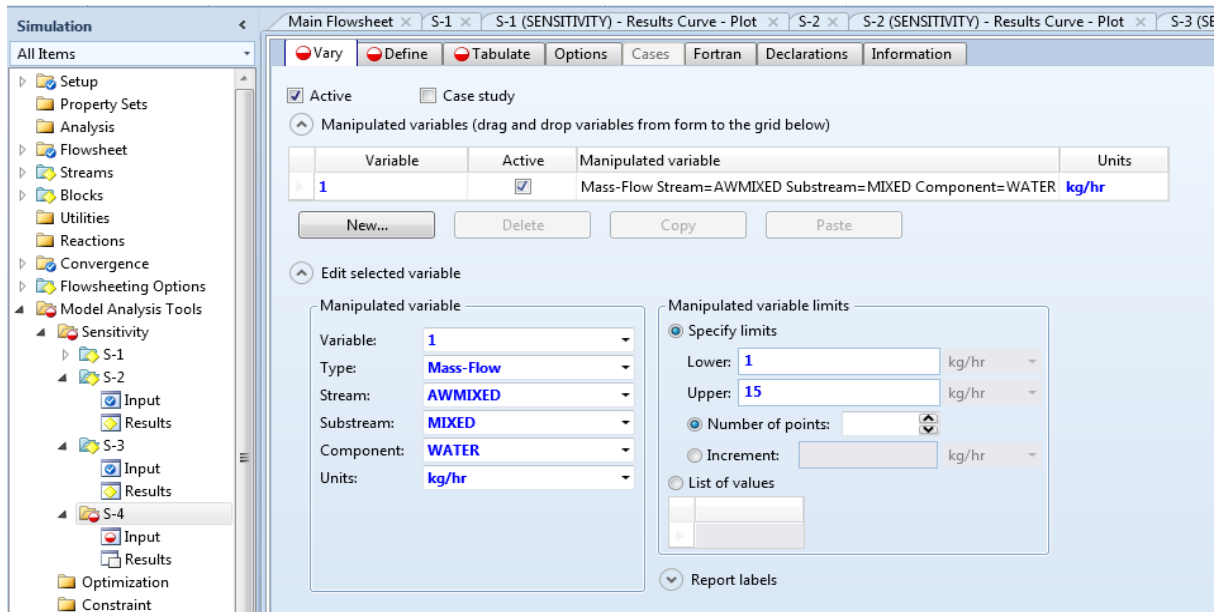


Figura 86: Ventana introducción del análisis sensibilidad datos.

El siguiente paso sería definir los componentes que van a participar en el diagrama, para ello nos situamos sobre la pestaña *Define* → *new*, y aquí nombramos al componente que vayamos a utilizar en la simulación. Se nos abrirá una pestaña donde pondremos el nombre del componente a estudiar. La siguiente imagen muestra la elección hecha en este caso.

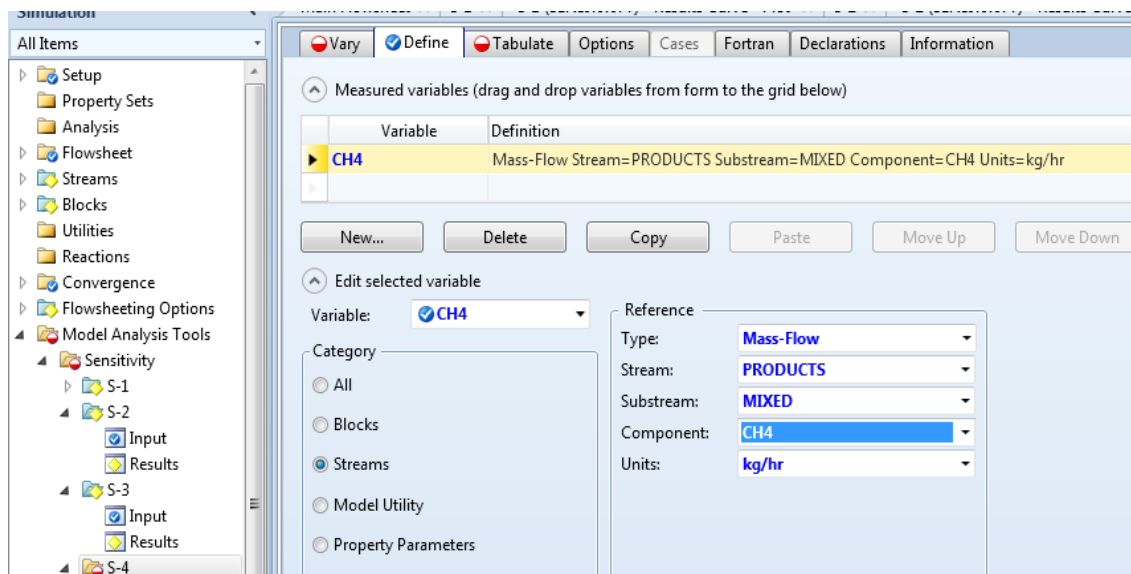


Figura 87: Ventana introducción del análisis sensibilidad "Define".

10.3. Resultados obtenidos.

Los casos analizados son los siguientes:

- ✓ Caso 1: Efecto de la relación cantidad de vapor a introducir en el gasificador y su efecto sobre los caudales de metano e hidrógeno (combustibles) obtenidos, por una parte, y sobre el total de los gases obtenidos.
- ✓ Caso 2: Efecto de la cantidad de aire alimentada al gasificador y su efecto sobre los caudales de metano e hidrógeno (combustibles) obtenidos, por una parte, y sobre el total de los gases.
- ✓ Caso 3: Efecto de la presión en el gasificador y su efecto sobre los caudales de metano e hidrógeno (combustibles) obtenidos.

Caso 1: Efecto de la relación cantidad de vapor a introducir.

La proporción de caudal de vapor a introducir en el gasificador tiene una influencia directa en los caudales de metano e hidrógeno obtenidos. En las figuras 88 y 89 se muestra la variación de los caudales de metano e hidrógeno obtenidos en función de la variación del caudal de vapor alimentado al gasificador.

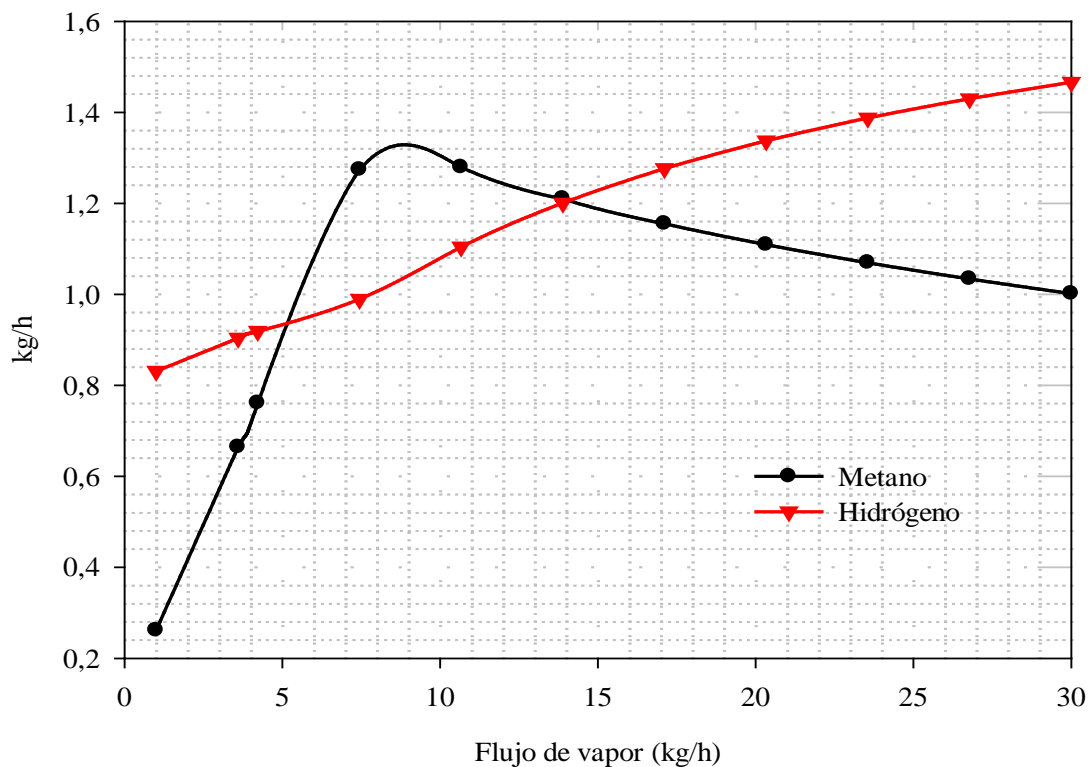


Figura 88: Variación de los caudales de CH_4 y el H_2 respecto al flujo de vapor alimentado al gasificador.

El efecto de la variación de este flujo de vapor sobre el proceso es realizada manteniendo constante el caudal de alimentación de Polietileno en un valor de 6 kg/h. En él vamos a estudiar que ocurre con los dos flujos interesantes desde el punto de vista de producción de combustibles como son el CH₄ y el H₂.

En primer lugar vamos a estudiar lo que ocurre con la curva que afecta a la producción de CH₄. Al inicio de la curva con un flujo de vapor de 1 kg/h la producción de CH₄ es mínima, a partir de ese punto, un aumento considerable de producción de CH₄, como podemos ver en la pendiente de la línea recta en el flujo ocurre hasta 7 kg/h de vapor, a partir de ese punto la pendiente es menos pronunciada y ésta llega hasta el punto máximo de producción de CH₄ que se genera con unos valores de flujo de vapor de 9,5 kg/h, a partir de este valor la producción de CH₄ comienza a disminuir. Por otra parte si continuamos con el análisis, en lo que respecta al combustible H₂, vemos que el aumento de la producción de éste es constante con una pendiente menos pronunciada que la del CH₄, llegando a su valor máximo en torno a los 30 kg/h, punto óptimo en la producción de H₂. La producción de metano se sextuplica en su valor máximo, mientras que la producción de hidrógeno no llega a duplicarse en todo el rango analizado. Para poder obtener el punto óptimo, habría que optimizar en torno al beneficio obtenido por el rendimiento energético de ambos combustibles, ya que si bien el caudal de metano disminuye a partir de un cierto valor, su disminución es muy suave. Habría que analizar el costo de alimentación de vapor con el rendimiento energético potencial que podría obtenerse de los dos combustibles obtenidos en el proceso.

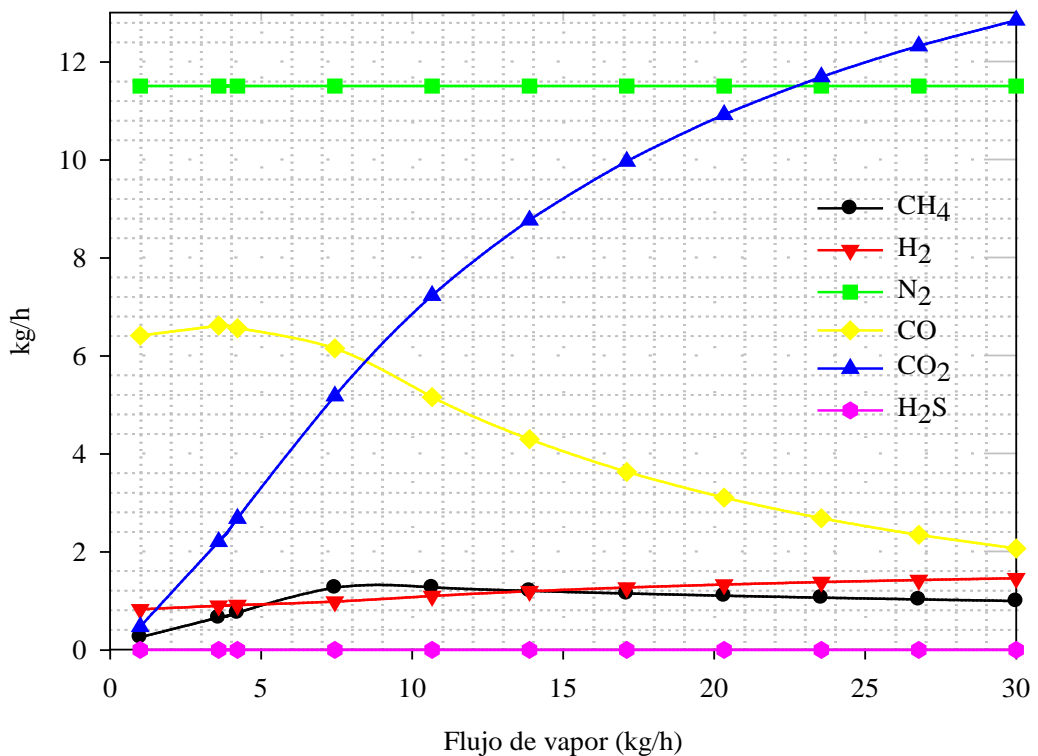


Figura 89: Variación de los caudales de los productos de gasificación con el flujo de vapor.

Por otro lado en este gráfico también podemos observar la variación de otros componentes presentes en el producto final y como su proporción varía de manera diferente al aumentar la cantidad de vapor, como por ejemplo podemos ver que aumentar ésta, la cantidad de CO disminuye, el CO₂ por lo contrario aumenta considerablemente.

Como conclusión, podemos decir que un aumento del flujo de vapor que alimenta al gasificador, da lugar a la mejor producción de combustible, favoreciéndose también la disminución de contaminantes como es en este caso el CO.

Caso 2: Efecto de la cantidad de aire.

En las figuras 90 y 91 se muestra la variación de los caudales de metano e hidrógeno en función del caudal de aire alimentado al gasificador, manteniendo constante el flujo de vapor, y la relación que tiene este flujo con la proporción de compuestos obtenidos en el gas producto.

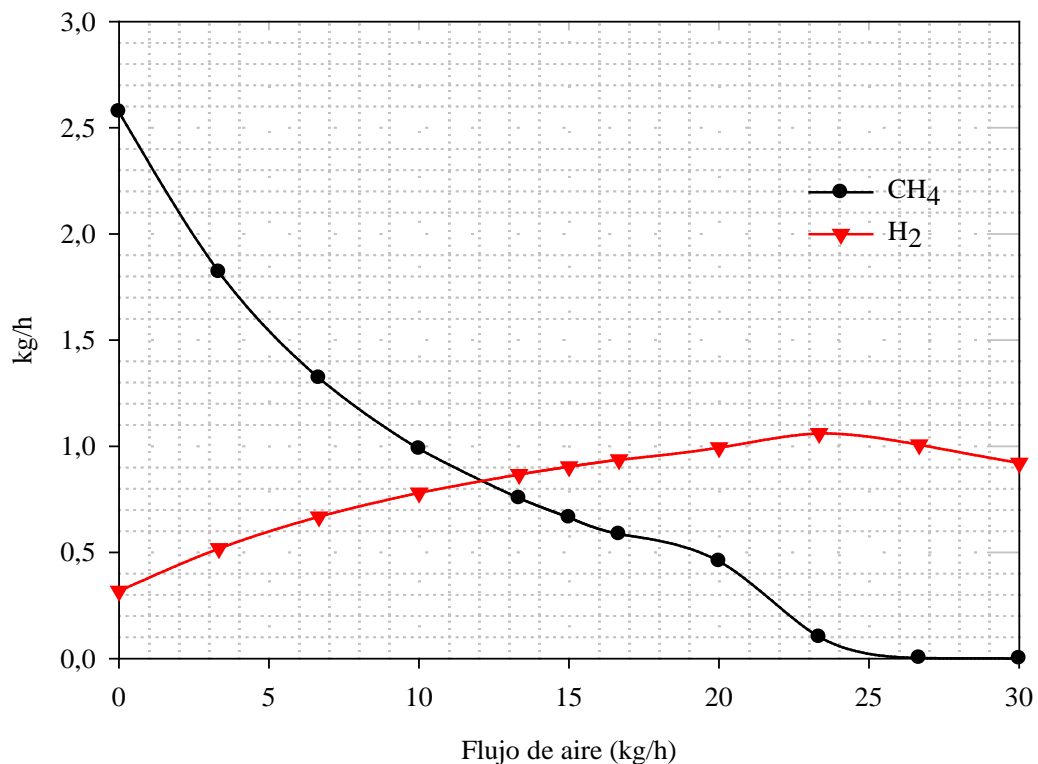


Figura 90: Análisis de sensibilidad del CH₄ y el H₂ con variación del flujo de aire.

En primer lugar vamos a analizar cómo afecta el flujo de nitrógeno a la producción de CH₄. En la figura 90 se observa que el valor máximo corresponde a flujos de nitrógeno de 1 kg/h. A partir de este valor la producción comienza a disminuir hasta un flujo de 9,5 kg/h, siendo entonces cuando la

curva presenta un leve aumento en la producción de CH₄, hasta el valor de 15 kg/h donde el valor es máximo.

En lo que respecta al H₂, su valor máximo se corresponde también a flujo de aire de 1 kg/h, es a partir de ese valor cuando la disminución en la producción de H₂ es considerable llegando a la producción mínima a los 15 kg/h de nitrógeno.

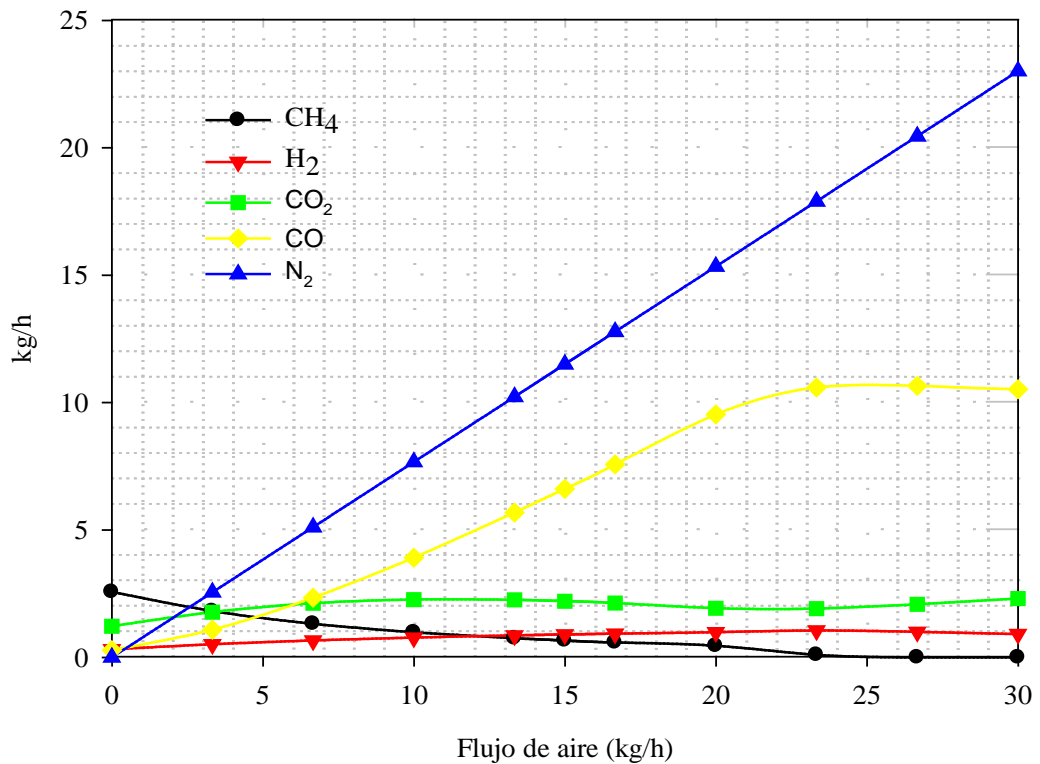


Figura 91: Análisis de sensibilidad de los productos con variación de flujo de aire.

Analizando la variación del flujo de aire y como afecta a la cantidad de producto obtenido, vemos en la figura 91 que la producción máxima de CH₄, se corresponde con valores de flujo de oxígeno de 1 kg/h, desde este punto la producción de CH₄ disminuye hasta el valor de 6 kg/h, a partir de este valor de flujo de aire la producción de CH₄ es inexistente. En lo que respecta a la producción de H₂, comienza a aumentar hasta un valor máximo de 5 kg/h, a partir de este punto ya la producción disminuye.

Los otros dos productos que vemos en el gráfico, aumenta con el flujo de aire que entra, siendo la producción de CO₂ la que se encuentra más favorecida con este aumento, la producción de CO en cambio se mantiene constante prácticamente.

Caso 3: Efecto de la presión.

Puesto que la composición de equilibrio es una fuerte función de la presión, hemos realizado una simulación para conocer que ocurre en presencia de bajas presiones y altas.

Para ello hemos variado la presión del gasificador entre 1 y 30 bar. De todas las reacciones de gasificación, solamente metanización y la reacción entre el metano y el vapor se vería afectado por el cambio en la presión, ya que estos son los únicos dos reacciones que exhiben un cambio en el flujo total debido a la reacción. Se puede esperar que un aumento en la presión favorecerá por lo tanto la formación de metano y restringirá o disminuirá la composición de hidrógeno, que coincide con los valores previstos.

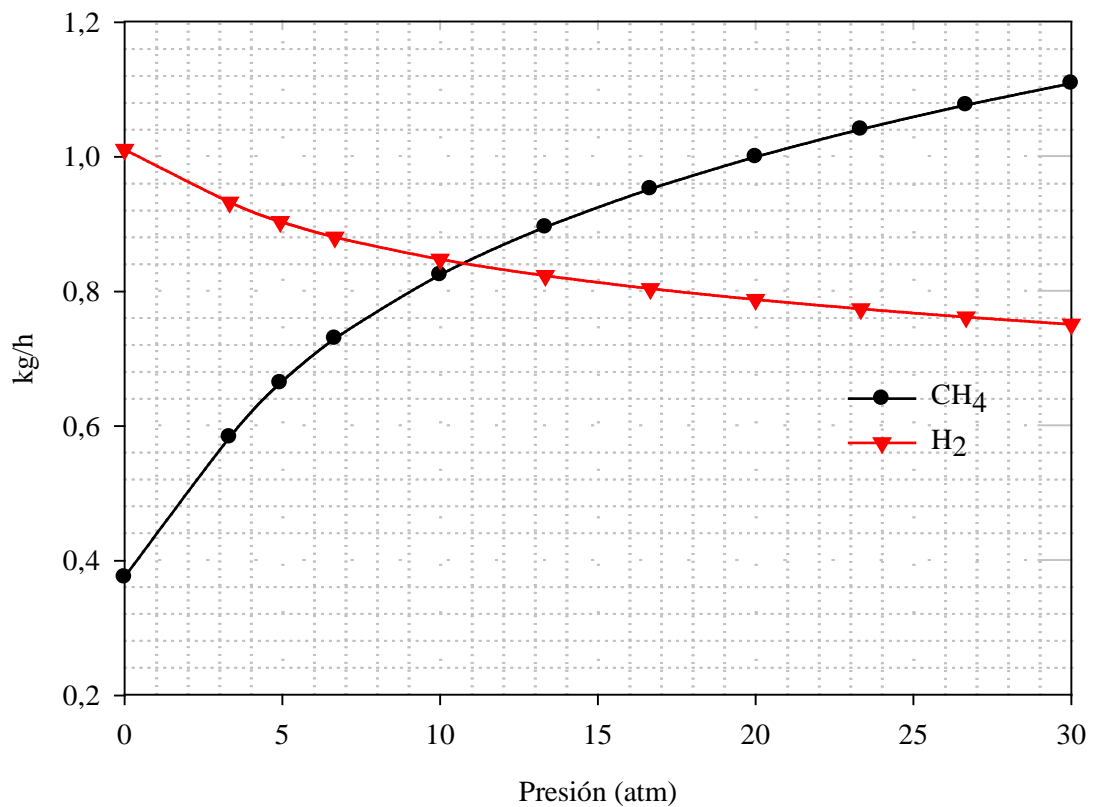


Figura 92: Análisis de sensibilidad con variación de presión en el gasificador.

11. CONCLUSIONES.

El proceso de gasificación de residuos de polietileno fue modelado con éxito utilizando una combinación de varios módulos de funcionamiento de la unidad disponibles en el paquete de simulación *Aspen Plus*. El modelo utilizado en este trabajo para investigar la simulación de PE de gasificación en el reactor de lecho fluidizado está basado en el modelo previamente obtenido en la literatura para la simulación de la gasificación de neumáticos de desecho.

El modelo de equilibrio desarrollado en este estudio permite predecir el comportamiento del proceso de gasificación del PE bajo diversas condiciones de funcionamiento. Por otra parte, los resultados obtenidos son fáciles de interpretar y por lo tanto podrían ser corroborados directamente con los datos de las plantas reales.

Aunque la temperatura desempeña un papel vital en el control de la conversión y en la composición del producto, se ha tratado como una variable fija en este estudio. Otras condiciones del proceso fueron optimizadas con el fin de alcanzar la temperatura apropiada para diferentes aplicaciones que idealmente se encuentra entre altas temperaturas y bajo poder calorífico del gas producto respecto del valor de la temperatura. La distribución de la gama de sustancias producto obtenidas fue el resultado de muchas reacciones simultáneas que compiten principalmente en función de la temperatura de trabajo y la proporción de vapor en la alimentación tal y como se puso de manifiesto en el análisis de sensibilidad efectuado.

Debido a la falta de datos experimentales detallados en la gasificación de residuos PE para diversas condiciones, y a la imposibilidad técnica de poder realizar una experimentación propia en el laboratorio (objeto fuera del alcance de este proyecto), los datos pronosticados por la simulación no pudieron ser validados. Aunque los resultados de este trabajo en gran medida dependerán de la suposición hecha, es decir, el equilibrio termodinámico, significa esto que los resultados cuantitativos obtenidos ayudarán a establecer una referencia para cualquier estudio de optimización de procesos detallado. Además, este modelo se puede utilizar para estimar la composición final del gas y otros parámetros del proceso, incluyendo el rendimiento de producción de gas y la temperatura para los otros combustibles sólidos residuales. Incluyendo la hidrodinámica y la cinética de la gasificación, este modelo podría ser utilizado para evaluar el rendimiento y el comportamiento de muchos tipos de gasificadores bajo diferentes condiciones del proceso.

12. ANEXOS

ANEXO I

Ecuación NRTL (*Non-Random Two-Liquid*)

La ecuación NRTL, introducida por Renon y Prausnitz en 1968, se basa en la teoría químicamente de Guggenheim que establece que las moléculas no se distribuyen aleatoriamente en una disolución, por lo que incorpora un parámetro que indica el efecto de la no-aleatoriedad. Además, al igual que la correlación de Wilson, emplea el concepto de composición local con la inclusión del parámetro α_{ji} en la exponencial:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} g_{ji} / RT)}{x_i \exp(-\alpha_{ji} g_{ii} / RT)} \quad (1)$$

En la ecuación (1), g_{ji} tiene el mismo significado que λ_{ji} en la ecuación de Wilson, es decir, la energía de interacción entre las moléculas j e i .

La obtención de la expresión para la energía libre de Gibbs en exceso molar se realiza mediante la teoría de dos líquidos de Scott, llegando a la siguiente ecuación:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (2)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (3)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (4)$$

Para una mezcla binaria, hay tres parámetros ajustables: $(g_{12}-g_{22})$, $(g_{21}-g_{11})$, y α_{12} . Para mezclas multicomponentes, la ecuación NRTL se expresa como:

$$g^E = \sum_{i=1}^c x_i \frac{\sum_{j=i}^c \tau_{ji} g_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} \quad (5)$$

Los coeficientes de actividad se obtienen fácilmente a partir de la energía libre de Gibbs:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^c \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^c \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_{k=1}^c G_{kj} x_k} \right] \quad (6)$$

Los parámetros de interacción, que se deben determinar inicialmente a partir de datos experimentales de equilibrio de mezclas binarias, son las energías de interacción intermoleculares, $(g_{ij}-g_{ii})$ y $(g_{ij}-g_{jj})$ (o τ_{ij} y τ_{ji}), y el parámetro de no-aleatoriedad, α_{ij} .

El parámetro α_{ij} , tal y como se indica en la Tabla 44, oscila entre 0,2 y 0,47 y es adimensional. Suele expresar el doble del inverso del número de coordinación, es decir, el número de moléculas que están alrededor de la molécula central, por lo que dependerá de la naturaleza química de los componentes.

La principal ventaja de este método estriba en la buena determinación del equilibrio líquido para mezclas binarias. Para el equilibrio V-L de ciertos sistemas, por ejemplo mezclas de agua y compuestos orgánicos, da mejores resultados que la ecuación de Wilson, aunque en general sus predicciones son peores. Al igual que la correlación de Wilson, incluye la influencia de la temperatura en los parámetros τ_{ij} . Su dificultad radica en el ajuste de tres parámetros para mezclas binarias, en lugar de los dos que se emplean tanto en la ecuación de Wilson como en el método UNIQUAC.

Tabla 44: Valores del parámetro de no aleatoriedad de la ecuación NRTL.

α_{ij}	Ámbito de aplicación
0,20	Mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas (n-heptano-acetona). Mezclas de compuestos no polares (benceno-n-heptano), excepto fluorocarbonos y parafinas.
0,30	Mezclas de especies no polares y polares no asociada (benceno-acetona). Mezclas de especies polares que presentan desviaciones negativas con respecto a la ley de Raoult (acetona-cloroformo) y desviaciones positivas moderadas (etanol-agua). Mezclas de agua y especies polares no asociadas (agua-acetona)
0,40	Mezclas de hidrocarburos saturados y perfluorocarbonos homólogos (n-hexano-perfluoro-n-hexano) Mezclas de un alcohol u otra especie fuertemente autoasociada con especies no polares
0,47	(etanol-benceno). Mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilo o nitrometano. Mezclas de agua con butil-glicol o piridina.

ANEXO II

Ecuación Soave- Redlich-Kwong

La ecuación Redlich- Kwong da muy buenos resultado para predecir hiperespacios de equilibrio. Cuando se emplea en función del factor de compresibilidad pueden utilizarse las siguientes reglas de mezcla:

$$z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2 h}{B(1+h)} \quad \text{y} \quad Z^3 - Z^2 + BP \left(\frac{A^2}{B} - BP - 1 \right) Z - \frac{A^2}{B} (BP)^2 = 0$$

$$A = \sum_{i=1}^c \left(\sum_{j=1}^c y_i y_j a_{ij} \right) \quad A = \sum_{i=1}^c A_i y_i \quad a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad b = \sum_{i=1}^c y_i b_i$$

$$A = \sum_{i=1}^c A_i x_i \quad B = \sum_{i=1}^c B_i y_i \quad B = \sum_{i=1}^c B_i x_i$$

13. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] J.M. Arandes, J. Bilbao, D. López, Reciclado de residuos plásticos, *Revista Ibero-americana de Polímeros*, 5 (2004) 28-45.
- [2] S.S. Sadaka, A.E. Ghaly, M.A. Sabbah, Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part I--model development, *Biomass Bioenergy* 22 (6) (2002) 439-462.
- [3] Libro Verde sobre una estrategia europea frente a los residuos de plásticos en el medio ambiente, COM(2013) 123, Bruselas (2013).
- [4] Directiva Marco de Residuos 2008/98/CEE.
- [5] J. Aguado, D. P. Serrano, Feedstock recycling of Plastic Wastes (Ed. J. H. Clark) The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1999).
- [6] Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers. August (2007). European Commission www.prtr-es.es
- [7] B. Gnauck, P. Fründt, Introducción a la Química de los Plásticos, 3ª Edición, Hanser, Hünchen, Wien (1991).
- [8] V. Cozzani, Characterization of coke formed in the pyrolysis of polyethylene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 5090-5095.
- [9] P.T. Williams, Yield and composition of gases and oils/waxes from the feedstock recycling of waste plastic, en: Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics; Scheirs J. and Kaminsky W. (Ed.), (2006), Chichester.
- [10] M.R. Hernandez, A.N. García, A. Marcilla, Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78 (2007a) 272-281.
- [11] V. Cozzani, C. Nicoletta, M. Rovatti, L. Tognotti, Influence of gas-phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 342-348.
- [12] J. Shah, R.M. Jan, Z. Hussain, Catalytic pyrolysis of low-density polyethylene with lead sulphide into fuel oil, *Polymer Degradation and Stability*, 2 (2005) 329-333.
- [13] J.A. Conesa, J.A. Caballero, J.A. Reyes-Labarta, Artificial neural network for modeling thermal decompositions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2004) 343-352.

- [14] M.R. Hernández, A.N. García, A. Gómez, J. Agulló, A. Marcilla, Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in the presence and absence of HZSM-5, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 8770- 8778.
- [15] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, E. Garagorri, J.M. Rodriguez, L. Morselli, O.R. Palazzi, Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking, *Applied Catalyst B: Environmental*, 49 (2004) 257-265.
- [16] S. Karagoz, J. Yanik, S. Ucar, M. Saglam, C. Song, Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas oil over non-acidic and acidic catalysts, *Applied Catalysis, A: General*, 242 (1) (2003) 51-62.
- [17] F.J. Mastral, E. Esperanza, C. Berrueco, M. Juste, J. Ceamanos, Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and air-nitrogen, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2003) 1-17.
- [18] B.J. Milne, L.A. Behie, F. Berruti, Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using and internally circulating fluidized bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1999) 157-166.
- [19] C. Berrueco, F.J. Mastral, E. Esperanza, J. Ceamanos, Production of waxes and tars from the continuous pyrolysis of high density polyethylene. Influence of operation variables, *Energy & Fuels*, 16 (2002) 1148-1153.
- [20] M.R. 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, Universidad de Alicante (2007).
- [21] D. López, Craqueo térmico y catalítico de plásticos disueltos en un aceite de ciclo ligero, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (2003).
- [22] M.R. Hernández, A. Gómez, A.N. García, J. Agulló, A. Marcilla, 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, *Applied Catalysis A: General*, 317 (2007b) 183-194.
- [23] C-G. Lee, Y-J. Cho, P-S. Song, Effect of temperature distribution on the catalytic of polystyrene waste in a fluidized –bed reactor, *Catalyst Today*, 79–80 (2003) 453–464.
- [24] A. Karaduman, E. H. Simsek, B Cicek, A. Y. Bilgesü, Flash Pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum, *Journal o Analytical and Applied Pyrolysis*, 60 (2) (2001) 179-186.
- [25] B. Peters, E. Schröder, C. Brush, T. Nussbaumer, Measurements and particle resolved modeling of heat-up and drying of a packed bed, *Biomass and Bionergy*, 23 (2002) 291 – 306.

-
- [26] S. J. Chiu, W. H. Cheng, Thermal degradation and catalyst cracking of poly(ethyleneterathalate), *Polymer Degradation and Stability*, 63(3) (1999) 407-412.
- [27] A. Basch, M. Lewin, The influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose. II pyrolysis in air; en: *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11 (1973).
- [28] A. Klein, Gasification: An alternative process for energy recovery and disposal of municipal solid wastes. Columbia, Estados Unidos, Columbia University, Tesis de Maestria (2002).
- [29] G. Schuster, G. Löffler, K. Weigl, H. Hofbauer, Biomass steam gasification - an extensive parametric modeling study, *Bioresource Technology*, 77 (1) (2001) 71-79.
- [30] Y. Wang, C. Kinoshita, Kinetik model of biomass gasification, *Solar Energy*, 51 (1) (1993) 19-25.
- [31] G. Pilon, Utilization of arecanut (Areca catechu) husk for gasification, Montreal, Canada, Department of Bioresource Engineering - McGill University, Tesis de Maestria.
- [32] P. Mckendry, Energy production from biomass (part 3): gasification technologies, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 55-63.
- [33] A. Moilanen, Thermogravimetric characterizations of biomass and waste for gasification processes. Vuorimiehentie, Finland, VTT Technical Research Centre of Finland, Tesis de Grado (2006).
- [34] Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, J. Scheirs, W. Kaminsky Eds., John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex (2006).
- [35] H. J. Gehrman, A. Fontana, M. Beckmann Vortrag in der Fachausschussitzung, Abfallbehandlung und Energieverfahrenstechnik (GVC Dechema) am, Würzburg (2003).
- [36] M. Beckmann, A. Fontana, J. H. Gehrman, Ichem Meeting Waste 2003, Sheffield, June 2003.
- [37] *Aspen Plus* – AspenTech, <http://www.aspentech.com>, 1994-2015
- [38] N.R. Mitta, S. Ferrer-Nadal, A.M. Lazovic, J.F. Parales, E. Velo, L.Puigjaner, Modeling and Simulation of a Tyre Gasification Plant for Synthesis Gas Production, *Computer Aided Chemical Engineering*, 21 (2006) 1771–1776.
- [39] C.G. Jung, A. Fontana, Production of Gaseous and Liquid Fuels by Pyrolysis and Gasification of Plastics: Technological Approach, in Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels (eds J. Scheirs and W. Kaminsky), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2006).

[40] I. Junquera Díaz, Gasificación de residuos plásticos para la producción de electricidad en régimen especial, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Pontificia comillas, Madrid, Junio 2010.