



88  
20j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA

"RECICLADO DE PLASTICO.  
TECNOLOGIAS DE RECICLADO TERCARIO"

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
R I C A R D O M E Z A P E R E Z



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE    PROFR. PALACIOS ALQUISIRA JOAQUÍN  
VOCAL            PROFR. MANERO BRITO OCTAVIO  
SECRETARIO    PROFR. URESTÍ MALDONADO MARCO ANTONIO  
1er. SUPLENTE PROFR. PADILLA RAMÍREZ AMANDO JOSÉ  
2do. SUPLENTE PROFR. FLORES PÉREZ BLAS


SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

BIBLIOTECA DEL CONJUNTO "E", UNAM.

ASESOR DEL TEMA

SUSTENTANTE

  
M. EN C. MARCO ANTONIO URESTÍ

  
RICARDO MEZA PÉREZ

A mis padres María Elena y Ricardo por su apoyo y ante todo por el amor que se han prodigado, que ha sido el sostén y fuerza de toda su familia.

A mi abuela Concepción Hernández de Meza (QEPD) por su cariño y alegría de vivir.

A mis hermanos: Mary por ser la chispa de la casa, Arturo por su amistad y firmeza y Saúl por su nobleza y generosidad.

A María Eugenia Ivette por su cariño y por enseñarme que siempre hay un nuevo día, pero hay que luchar para que pueda ser mejor.

A Leticia, Viviana, Norma, Beti, Raúl y Enrique por el honor de su amistad y por permitirme compartir tristezas y alegrías en todos estos años y por los que faltan.

A los "Idolos": Manuel, José Luis, Víctor, Eduardo, Fabian, Polo y Alejandro. Por esa amistad que va mucho más allá de los buenos momentos.

A la Facultad de Química, por ser una institución con historia, que vive para el futuro

## AGRADECIMIENTOS

Al M. en C. Marco Antonio Urestí por su paciencia y apoyo para concluir esta tesis.

A los Doctores Joaquín Palacios y Octavio Manero por sus sugerencias y comentarios.

A la Doctora Carmen Durán Domínguez de Bazúa por su comprensión y apoyo.

A las I.Q. Marcela Piña y Martha García por su amistad y su ayuda en la elaboración de las gráficas.

INDICE :

	PAG.
<b>CAPITULO 1.- OBJETIVOS E INTRODUCCION</b>	
1.1 OBJETIVOS	1
1.2 INTRODUCCIÓN	1
<b>CAPITULO 2 .- SITUACION DE LA INDUSTRIA DEL PLASTICO Y EL - RECICLADO EN MEXICO Y LOS PRINCIPALES PRODUCTORES</b>	
2.1 IMPORTANCIA DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS Y EL RECICLADO	6
2.2 SITUACIÓN EN MÉXICO	12
2.3 SITUACIÓN EN ESTADOS UNIDOS	17
2.4 SITUACIÓN EN EUROPA	23
2.5 SITUACIÓN EN JAPÓN	27
<b>CAPITULO 3 .- TRATAMIENTO Y CLASIFICACION DE RESIDUOS PLASTICOS</b>	
3.1 DEFINICIÓN Y TIPOS DE RESIDUOS	31
3.2 LOS RESIDUOS PLÁSTICOS EN MÉXICO	35
3.3 ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS (R.S.U.)	38
3.4 SEPARACIÓN DE COMPONENTES	40
3.5 MÉTODOS GENERALES DE SEPARACIÓN EN R.S.U.	45
3.6 PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE PLÁSTICOS	54
<b>CAPITULO 4 .- GENERALIDADES DEL RECICLADO DE PLASTICO</b>	
4.1 ASPECTOS ECONÓMICOS Y SOCIALES DEL RECICLADO	62
4.2 ASPECTOS TÉCNICOS	66
4.3 TIPOS DE RECICLADO DE PLÁSTICO	72
4.3.1 RECICLADO PRIMARIO	72

4.3.2 RECICLADO SECUNDARIO	80
4.3.3 RECICLADO TERCARIO	86
4.3.3 RECICLADO CUATERNARIO	88
<b>CAPITULO 5 .- RECUPERACION QUIMICA</b>	
5.1 ANTECEDENTES	90
5.2 REACCIONES DE SOLVÓLISIS	93
5.3 PROCESOS DE HIDRÓLISIS	96
5.4 PROCESOS DE GLICÓLISIS	105
5.5 PROCESOS DE ALCOHÓLISIS	112
<b>CAPITULO 6 .- RECUPERACION TERMICA</b>	
6.1 ANTECEDENTES	116
6.2 REACCIONES	120
6.2.1 REACCIONES DE DEPOLIMERIZACIÓN	122
6.2.2 REACCIONES DE SUBSTITUCIÓN	123
6.2.3 EJEMPLOS DE REACCIONES DE PIRÓLISIS	123
6.3 VARIABLES QUE AFECTAN A LA PIRÓLISIS	129
6.4 REACTORES DE PIRÓLISIS	132
6.5 PROCESOS DE PIRÓLISIS	138
<b>CAPITULO 7 .- CONCLUSIONES</b>	
7.1 CONCLUSIONES	155
<b>CAPITULO 8 .- BIBLIOGRAFIA</b>	
	158



## CAPÍTULO 1 .- OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN

### 1.1 OBJETIVOS

-Exponer la problemática de los residuos plásticos en México y en el mundo, estableciendo al reciclado como un medio eficaz para disminuirla.

-Mostrar algunos procesos y equipos usados en la clasificación y reciclado de residuos plásticos y su importancia para disponer de ellos.

-Presentar los tipos de reciclado que existen, sus características y aplicabilidad.

-Efectuar una revisión de las tecnologías de reciclado terciario, en especial las aplicables a materiales de alto consumo, como el polietileno y plantear la viabilidad de los mismos en México.

### 1.2 INTRODUCCIÓN

El plástico es sin duda uno de los elementos de la vida moderna más controvertidos, nadie puede negar que ha sido artífice de importantes avances que han repercutido en una mejora de la calidad de vida; se haN usado en aplicaciones donde otro tipo de materiales se encuentran en desventaja tanto en sus características físicas, de procesabilidad y en costo.

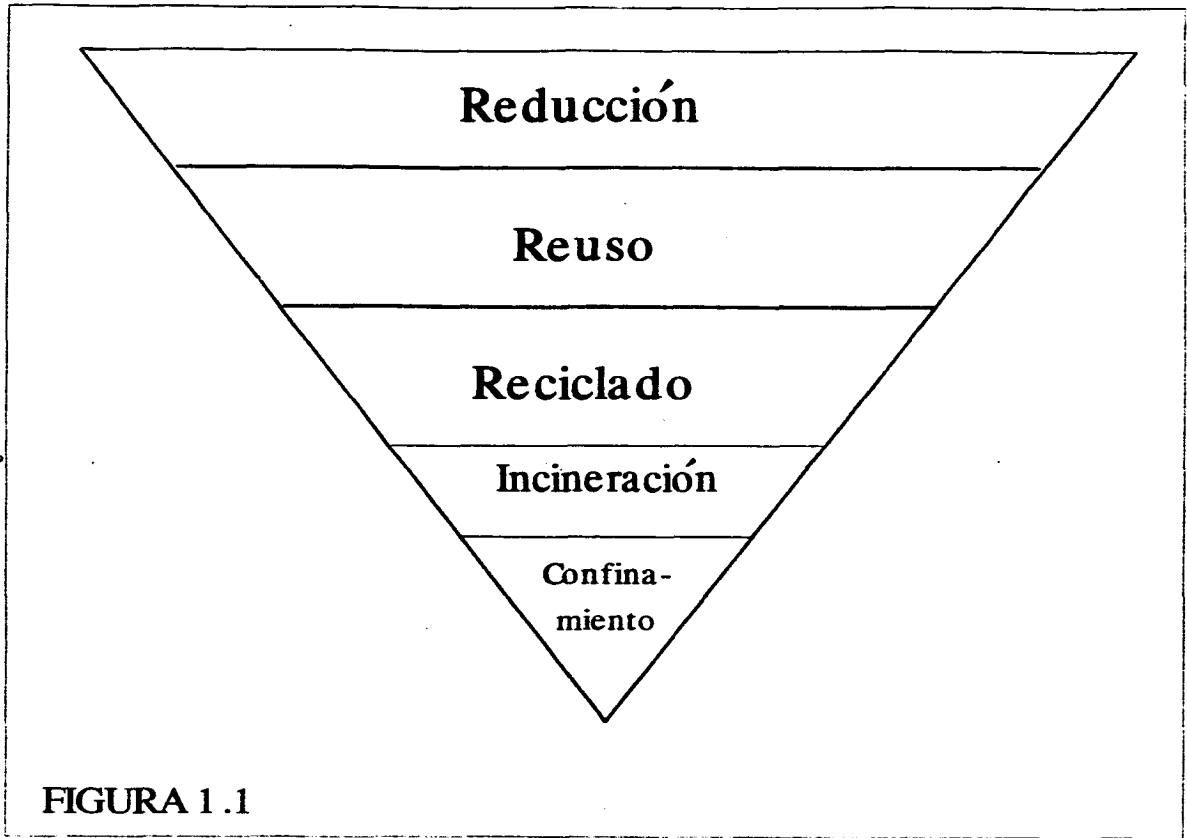
A pesar de ello una de sus características, su durabilidad y gran estabilidad, conjuntado con el inmenso volumen que de ellos consumimos lo han llevado a convertirse en un elemento satanizado por los grupos ecologistas. Dicho ataque ha tenido aspectos injustos, ya que la proporción de residuos plástico es más bien baja comparada con el total y dicho juicio no considera una evaluación completa del impacto ambiental.

Independientemente de ello la realidad es que no se debe seguir desechando todo el volumen de plásticos sin hacer algo para evitar que sean una carga para el medio ambiente.

Para lograrlo no hay un método fácil, ni siquiera un camino único, debe elaborarse una estrategia conjunta que puede verse en forma esquemática en la figura 1.1. En ella se tienen reducciones sucesivas de volumen a disponer e incluye desde la reducción y reuso, donde se pueden establecer las reducciones más importantes; hasta el confinamiento controlado de los residuos que no puedan aprovecharse de algún otro modo.

Los dos primeros factores a considerar son: Buscar la reducción de los residuos generados y el posible reuso de los mismos. Ambos implican la participación de la industria y la población.

La primera reduciendo el tamaño de empaques y buscando la utilización de envases retornables, y la población en general, apoyando dichos esfuerzos y efectuando en lo posible el reuso de



materiales.

Para conseguir esto se necesita un buen grado de concientización a todos los niveles cuya instrumentación no está contemplada en esta tesis.

Las siguientes etapas del proceso (reciclado, incineración y confinamiento) se inician con un proceso de separación de los residuos. Que sin duda es un problema muy complejo, especialmente en nuestro país, donde es bien conocido que existen intereses políticos y económicos que impiden eficientar y automatizar este campo. En este sentido se incluyó un capítulo dedicado exclusivamente a este tema dada su importancia para cualquier proceso de disposición de la basura.

De las diferentes formas de encarar el problema de los residuos plásticos, la que presenta mayores ventajas para el medio ambiente e incluso a nivel económico es el reciclaje, que en México, apenas empieza a desarrollarse y que en la mayoría de los casos se realiza en forma rudimentaria (refundido y repeletizado en el mejor de los casos) por lo que es necesario estudiar y desarrollar nuevas tecnologías.

De acuerdo a la procedencia de los residuos y a la técnicas utilizadas en su recuperación, el reciclado se puede clasificar en:

- Primario.
- Secundario

- Terciario
- Cuaternario

De estos el que tiene mayor proyección a futuro, es el terciario, que consiste en el la obtención de las materias primas que originaron al polímero. Esto puede efectuarse por medios químicos o térmicos y presenta como principal ventaja la eliminación de contaminantes y de la historia térmica del material.

El poco desarrollo observado en México de este tipo de procesos motivó que esta tesis se orientara a buscar y analizar la información existente, en literatura, sobre el reciclado terciario, sus principales características y su aplicabilidad, tanto del camino térmico como del químico.

Es notorio que ni éste ni ningún otro tipo de reciclado será la panacea que evite la presencia de los plásticos en los residuos domésticos. Pero puede tener una contribución importante en la recuperación de varios de ellos y llegar a ser en una parte importante de la estrategia para resolver este gran problema de nuestro tiempo.

## CAPÍTULO 2 .- SITUACIÓN DE LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO Y EL RECICLADO EN MÉXICO Y LOS PRINCIPALES PAISES PRODUCTORES

### 2.1 IMPORTANCIA DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS Y EL RECICLADO

El uso -y abuso- de los recursos naturales efectuado en forma extensiva en este siglo ha provocado, entre otras cosas una gran acumulación de residuos. Como una reacción de la sociedad aparecieron los grupo ecologistas, pugnando por proteger al medio ambiente y ejerciendo una considerable influencia en muchos países, los que buscaron tecnologías para reducir la cantidad de residuos como el reciclado de aluminio o los incineradores.

Es difícil negar la razón a tales grupos, nadie puede dejar de ver los nocivos efectos provocados por la industrialización cuando esta no se diseña para disminuir su efecto en el entorno. Pero de igual modo no es posible aprobar a los grupos más radicales (y en ocasiones poco enterados), que pugnan por medidas extremas y que parecieran deseosos de desaparecer la industria, al ser prácticamente por definición generadora de residuos y contaminación.

Ante estos extremos es necesario implementar una política que concilie, en lo posible, ambas posturas y que no considere solo los aspectos técnicos sino todos aquellos que influyen en la sociedad.

Como un inicio se debería -al menos en México- alterar el

enfoque de desarrollo y productividad concebidos como generadores de ganancia o riqueza y cambiarlo a fuentes de bienestar para el ser humano y su entorno, encarando así que, dos paradigmas de la actual definición ya no son válidos, estos es que:

-La naturaleza es una fuente inagotable de recursos

-Esta sirve como un depósito infinito de residuos.

En la industria se deben aplicar en forma rápida y efectiva dichos principios, especialmente en las procesadoras del plástico, uno de los materiales más satanizados por los grupos ecologistas.

En la actualidad los pequeños y grandes productores de plástico en Europa y Norteamérica siguen el ejemplo de los productores de aluminio practicando o -más frecuentemente- promoviendo algún tipo de reciclado. Esto se ha publicitado ampliamente, ya que los industriales tratan de convencer al público que el plástico puede reciclarse, manejándolo como un punto de venta (1).

Actualmente el polietileno de alta densidad (PEAD), el polietileno tereftalato (PET), el poliestireno (PS) y el policloruro de vinilo (PVC) son las principales resinas recuperadas, pero existen alrededor de 50 clases de plásticos económicamente importantes (4) que requieren de un buen desarrollo tecnológico para poder abordar el reciclado con éxito, esto implica factibilidad tanto técnica como económica

Es importante señalar que contrariamente a la idea general

## Composición Promedio de Residuos Sólidos Cd. de México

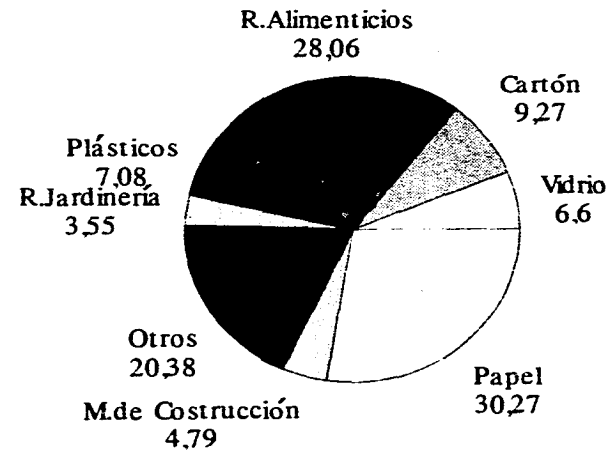


Figura 2.1 (Fuente D.G.S.U. del D.D.F.)



la cantidad de plásticos presentes en el total de basura es relativamente pequeña -poco más de 7%- como se hace notar en la figura 2.1. Aún sabiendo esto el plástico recibe ataques muy fuertes de los partidos "verdes" que recomiendan el uso del papel y otros productos denominados "naturales" y "degradables". Esta presión es particularmente fuerte en Alemania y Holanda pero es efectiva en todo el mundo industrial y debe admitirse que ha sido uno de los principales motivos de desarrollo tecnológico del reciclado, al imponer un porcentaje de material reciclado en plásticos de empaque.

Otro motivo importante para desarrollar el reciclado es una cuestión de imagen, que ofrecen dichos materiales como un punto de venta, de ahí que los fabricantes de bienes de consumo demanden materiales reciclables, como el PEAD, para demostrar su interés por el medio ambiente y para reducir la presión que sobre ellos ejercen los grupos ecologistas. También para reducir costos, mediante el uso de resinas recicladas más baratas que las resinas vírgenes.

Dicho reciclado es clasificado según la procedencia del material y la técnica utilizada en los siguientes tipos:

-Reciclado Primario. Se define como el aprovechamiento de los residuos en la misma línea de producción y con la misma aplicación en la que estaba destinado inicialmente

-Reciclado Secundario. Es el procesamiento por medios físicos de polímeros postconsumo, normalmente mezclados con otro tipo de residuos.

-Reciclado Terciario. Es la recuperación por vía química o térmica de los plásticos, de modo que se recuperen los compuestos que le dieron origen.

-Reciclado Cuaternario. Consiste en tomar los residuos plásticos combustibles y convertirlos en residuos inertes mediante combustión controlada a altas temperaturas. La energía desprendida de dicha combustión se aplica como medio de calentamiento.

Por otro lado se encuentran los factores puramente comerciales que deben tomarse en cuenta al estudiar la viabilidad de reciclar un material, se pueden resumirse en tres:

-Rentabilidad, se basa en el diferencial entre el precio de los materiales con valor equivalente al material reciclado y su costo, el cual debe entenderse como el costo total de regresar este al mercado mediante su manejo, recuperación, procesamiento, transporte, etc.

-Patrones de uso-desecho-recuperación, esto es la facilidad de recolección, separación y procesamiento de un material.

-Volumen desechado, que es la cantidad y ritmo de desecho que permite acumular cantidades significativas en tiempos tales, que estimulen a las compañías a recolectarlo para reprocesarlo.

A lo anterior debe añadirse que los plásticos ofrecen una ventaja única a empresas locales al poder trabajar con una inversión moderada, gracias a su baja densidad lo que hace inviable su transporte a largas distancias.

Incluso puede suceder que un material que no tenga unos

parámetros comerciales satisfactorios, deba ser reciclado por cuestiones puramente normativas, como sucede en Europa y Estados Unidos. En otros países, como México, no existen aún regulaciones que obliguen a incluir material reciclado en los materiales de empaque, por lo que la industria considera solo los parámetros comerciales.

Debe mencionarse que en la mayoría de los países europeos se marcaron límites en el uso de botellas de bebidas no retornables, especialmente las de plástico, excepto cuando se pague un depósito que se devuelva al retornar el envase y que este sea reciclado.

Algunos países como Suiza e Irlanda han promovido el uso de latas de aluminio y el uso de plásticos solo en envases mayores de 0.4 L, mientras que otros como Francia, Holanda y Reino Unido tratan de mantener un control indirecto sobre los plásticos en los desechos municipales, estableciendo acuerdos sobre el uso mayoritario de recipientes reutilizables, situación similar a la que se presenta en México.

Por otra parte en Estados Unidos y Canada los envases reutilizables son cosa del pasado y lo que se hace es promover el reciclado y reducir el volumen de los desechos. Los estados y provincias son los que se encargan en su mayor parte de las leyes sobre empaques, solo cuestiones de salud pública y de seguridad son controlados por los gobiernos federales.

## 2.2 SITUACIÓN EN MÉXICO

Para poder abordar la situación de la industria plástica y el reciclado en México deben analizarse múltiples aspectos que se simplificaron dividiéndolos como sigue (20).

### a) Perfil de la Industria Plástica

La industria plástica es sin duda una de las más importantes para la actividad económica en México, debido principalmente a su versatilidad y bajo costo, por lo que a lo largo de tres décadas ha elaborado insumos y productos para sectores como: el comercio, agricultura, salud, construcción, alimentos, transporte, telecomunicaciones, etc.

Entre 1985 y 1991 el valor de la producción de la industria plástica registró una tasa media de crecimiento de 2.9%, que comparado con el nivel nacional de 1.7 nos muestra a este sector como uno de los más dinámicos de la industria manufacturera. En los años posteriores- 93 y 94- si bien la demanda de resinas aumentó un 10%, la venta de los productores nacionales se ha mantenido prácticamente constante (46) a causa de las importaciones.

Este incremento de las importaciones se justifica porque nuestra industria plástica no presenta una integración vertical a lo largo de la cadena productiva. Las resinas sintéticas son producidas por empresas petroquímicas que en su gran mayoría no

están integradas a las empresas productoras de manufacturas plásticas y normalmente requieren de insumos básicos como cloruro de vinilo o estireno.

A esto hay que añadir otros factores que impiden su desarrollo como:

-Predominan las micro y pequeñas empresas que poseen una limitada capacidad de gestión empresarial en aspectos de financiamiento, tecnología, abasto de insumos, capacitación, etc.

-Falta vinculación entre las empresas de este sector y sus proveedores que propicie una mayor eficiencia en el desarrollo de nuevos productos y mercados.

-Las condiciones de financiamiento en el país no son equivalentes a las de nivel internacional, lo que impide que se realicen las inversiones necesarias para la modernización de la industria, al no existir tasas ni plazos competitivos que permitan invertir los cerca de 2000 millones de dólares necesarios para modernizar a este sector, esto sin abordar la cuestión fiscal

-En parte por el motivo anterior este sector presenta graves rezagos en tecnologías de proceso, de producto y de equipo.

-No existen, en general, programas de capacitación en los distintos niveles de organización.

-El sector no cuenta con mecanismos para detectar oportunamente prácticas desleales de comercio, principalmente en la importación de manufacturas de baja calidad.

-El desconocimiento de los mercados externos y la falta de competitividad, limitan la actividad exportadora y la ponen en desventaja en la apertura comercial

Esto hace ver que la industria plástica tiene varios problemas para desarrollarse adecuadamente, por lo cual son relativamente vulnerables a la competencia internacional pero aún así se prevee que mantendrá su desarrollo y aumentará la cantidad de sus usos y aplicaciones, por ello es posible que el porcentaje de plásticos en la basura aumente.

b) El plástico en la basura

A continuación se presentan las principales fuentes de generación y los tipos de desechos plásticos generados en el D.F. por rama industrial:

a) Familiar 70% (Desechos urbanos)

- \* Botellas y Envases (PE, PS, PVC)
- \* Bolsas (PE, PP)
- \* Vasos y Platos desechables (PS)

b) Industria 20%

- \* Película termoencogible (PE, PVC)
- \* Empaques (EPS)
- \* Rafia, sacos y película simple (PP, PE)

c) Comercio 10%

- \* Película termoencogible (PE, PVC)
- \* Empaques (EPS)
- \* Cajas (PE, PP)
- \* Sacos (PP)
- \* Ganchos para ropas (PS)

A pesar de que la cantidad de plásticos presentes en los

residuos, es baja a comparación de otros productos (figura 2.1) lo que preocupa es que del consumo de plásticos el 45% corresponde a envases y empaques que tienen una vida útil de solo 72 horas. Por lo que deben desarrollarse tecnologías para evitar que estos plásticos vayan directamente a la basura, aún a pesar de ser una mezcla compleja y de difícil separación, no se pueden tirar a la basura sin darles un procesamiento, de preferencia mediante el reciclado ya que esto permite dar un valor a los residuos en lugar de hacerlos una carga ecológica y económica.

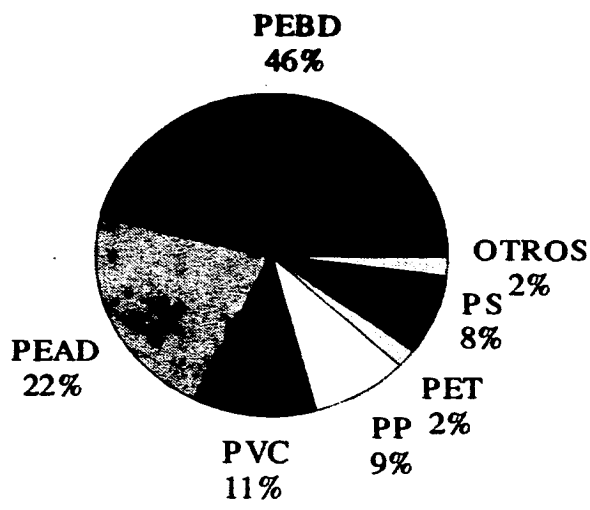
De dichos residuos los que se encuentran en mayor cantidad son: el PEBD, el PEAD, el PVC, el PS, el PP y el PET que ha tenido un fuerte desarrollo en los últimos tiempos. Estos constituyen el 98% de los residuos, en la figura 2.2 se presenta su distribución en ese 98%.

### c) Recuperación de Desechos Plásticos

En México el reciclado de plásticos representa grandes oportunidades de negocio dado que el consumo de plásticos durante 1989 fue de 1,100,000 ton., y el 32% se fue a la basura después de su uso, según datos de el Instituto Mexicano del Plástico Industrial(4).

Dichos residuos se generan a lo largo de la trayectoria de fabricación hasta su consumo final, y ocasionan graves problemas si no se les trata debidamente. Lo que se precisa es evitar que los desperdicios plásticos lleguen mezclados a la basura y tengan

## Composición de Residuos Plásticos en la Ciudad de México



15 A

Figura 2.2 (Ref. 3)



que ser sometidos a costosos proceso de separación restándole atractivo económico, ya que en México, es el único factor que se considera.

Lamentablemente aquí no se han legislado restricciones para que las empresas dedicadas a los materiales de empaque, utilicen una proporción de material reciclado, o que se hagan responsables de los residuos generados por medios fiscales o de acciones directas para disminuir el problema. Es decir que establezcan empresas que transformen los residuos provenientes de sus procesos y sus productos.

Otra alternativa podría ser implementar un impuesto por el uso de recursos no renovables que hagan realidad las declaraciones oficiales sobre la búsqueda de un desarrollo sustentable. En los países industrializados, éste ha sido un punto importante para el desarrollo de tecnologías de reciclado.

Un aspecto a considerar, especialmente si existe interés en establecer una empresa para reciclar, es conocer en la forma más completa posible la generación de desperdicios plásticos (lo que considerábamos como volumen desechado) según el tipo de material y de acuerdo a sus distintos sectores de aplicación, ya que sin esta información no es posible siquiera establecer la capacidad requerida.

A continuación se presenta la tabla 2.1 que muestra la recuperación y el patrón de uso de los plásticos más usuales.

TABLA 2.1 Vida útil, recuperación y basura plástica (México 1989)

PLÁSTICO	VIDA ÚTIL (TON)	%	RECUPERACIÓN (TON)	x	BASURA (TON)	%
PEBD	21,080.0	4	56,395.2	34	232,524.8	59
PEAD	94,500.0	18	14,175.0	8	31,325.0	8
PVC	71,400.0	13	17,136.0	10	31,464.0	8
PP	37,400.0	7	15,906.0	10	56,694.0	14
PS	51,000.0	9	14,180.0	8	34,820.0	9
OTROS	260,000.0	49	50,000.0	30	10,000.0	2
TOTAL	535,380.0	100	167,792.2	100	396,827.0	100

En vista de los datos presentados es fácil notar que la cantidad de plásticos que fue directamente a la basura es muy alta y se precisa disminuirla en forma significativa. Si se puede hacer generando un producto útil, como es en el caso del reciclado, mejor.

### 2.3 SITUACIÓN EN ESTADOS UNIDOS

Para iniciar, se revisará lo ocurrido con la industria del plástico en Estados Unidos en los últimos años. Como se sabe a partir del año de 1989 hubo una disminución en la actividad económica de los EE.UU.A. que incidió en la industria plástica disminuyendo su rentabilidad.

No obstante la producción ha seguido incrementándose a un ritmo de 2 a 3% anual del 89 al 91. En el 92 el consumo aparente de materiales plásticos experimentó un crecimiento de 7.35%

respecto al de 1991, alcanzando las 29,775 miles de toneladas. En datos más recientes se tuvo un incremento de 8.5% en las ventas de resinas en el 94, esto a pesar de que existió un aumento en el precio de las materias primas de entre el 20 y el 50%.

Se debe notar que el comportamiento de las distintas ramas evolucionó de manera diferente en función del tipo de producto. Respecto al comportamiento de los grandes grupos, cabe señalar:

-Los termoplásticos de gran consumo experimentaron un crecimiento moderado, situándose solo en el 6.5% debido al comportamiento del PE de alta densidad (PEAD) por encima del 9.5% y el PE lineal de baja densidad (PELBD), cuyo crecimiento se estima superior al 9.2%.

Estos materiales representan el 48.9% del volumen de termoplásticos de gran consumo y un 34.75 del consumo total de materiales plásticos, por lo que su evolución influye notablemente en el comportamiento del sector. El PVC, que representa el 15% del consumo total, experimentó un crecimiento de solo el 5.4%, que coincide con el comportamiento del grupo.

-El grupo de los materiales termofijos tuvo un desempeño discreto, apenas el promedio, a pesar del destacado crecimiento de los poliésteres insaturados, por encima del 16%. El poliuretano creció tan solo un 7.4%. El consumo aparente de los termofijos en 1994 se estima que representó el 15.3% de los principales materiales plásticos.

-La demanda de los materiales plásticos técnicos, creció un 12%. El material cuyo porcentaje de participación es mayor en este grupo es el poliéster termoplástico y su crecimiento se sitúa en 10.2%. Respecto al resto de los materiales, sobresalen el PET y los poliacetales con crecimientos de 16 y 17% respectivamente.

-El resto de los plásticos, fuera de los tres grandes grupos mencionados, apenas representa un 1.6% y fueron excluidos del análisis

Normalmente se considera a las leyes sobre reciclado como las motivantes de la industria para darle prioridad, sin embargo en la actualidad es posible que sea la presión de los consumidores, los que requieren productos amigables al medio ambiente, lo que los lleva a seguir esta política.

Las primeras reglamentaciones que tuvieron un significativo impacto para el desarrollo de infraestructuras de reciclado, para residuos de plásticos de empaque, fueron aprobadas a fines de los 70's y principios de los 80's en 9 estados, Nueva York, Oregon, Iowa, Connecticut, Vermont, Michigan, Maine, Delaware y Massachusetts. Esta legislación estaba enfocada solo a recipientes de refrescos.

A principios de 1990, se propusieron legislaciones estatales para establecer objetivos de reciclado de varios tipos de plástico para empaque, particularmente espuma de PS y PVC. Cabe señalar que

el número de dichas propuestas disminuyó en comparación a las que se hacían en la década de los 80's.

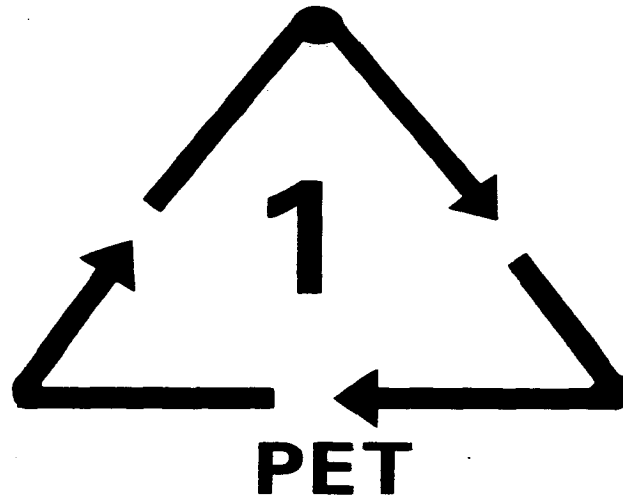
Entre dichas leyes destaca la de códigos de recipientes plásticos, que está vigente en más de la mitad de los estados y que intenta apoyar al consumidor y a los recicladores a identificar y separar las resinas. El símbolo de este código y su sistema se muestran en la figura 2.3.

A pesar de dicha legislación el reciclado de plásticos de empaque todavía se encuentra en niveles bajos como se puede constatar en la figura 2.4.

En esta figura es notorio que el PET está muy por encima de los otros plásticos, arriba del 40% del PET grado envase producido en 1994 fue reciclado.

El reciclado de PE alta densidad crece rápidamente debido a la proliferación de programas de recolección selectiva de basura, por lo que su volumen se acerca rápidamente al del PET. Sin embargo la baja en el precio del PE de alta densidad puede provocar problemas que frenen su avance, ya que actualmente los costos de recolección, clasificación y limpieza del material lo hacen más caro que la resina virgen.

El reciclado del PE de baja densidad y lineal de baja densidad, está primeramente limitado al material recuperado de bolsas de alimentos. Solo una modesta cantidad de las otras



1 = PET	4 = LDPE	6 = PS
2 = HDPE	5 = PP	7 = OTROS (INCLUYENDO MULTICAPAS)
3 = VINIL		

**Figura 2.3 Código de recipientes plásticos**

## Consumo de Residuos Plásticos de Empaque E.E.U.A.(1994)

22

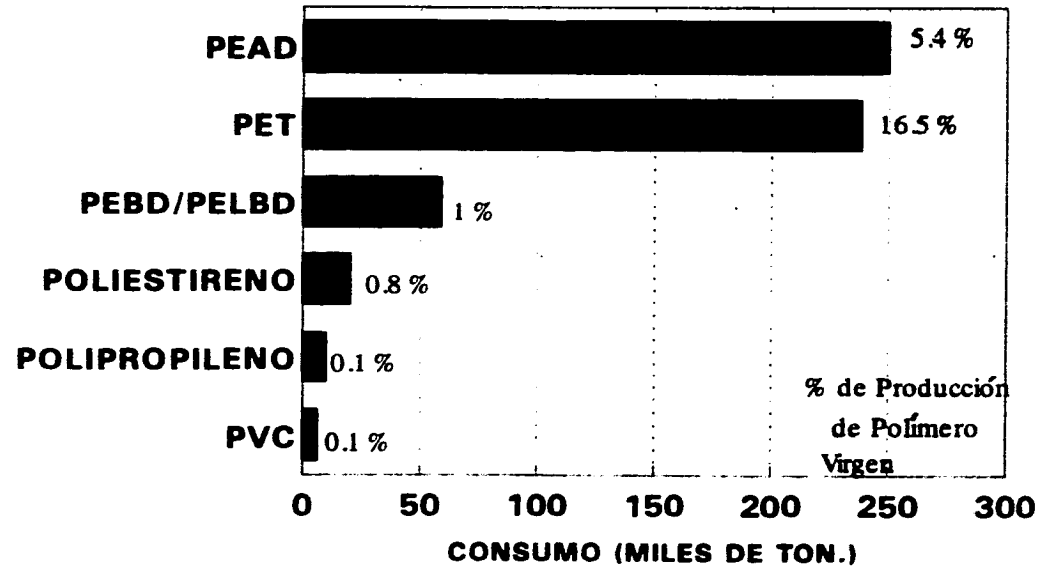


Figura 2.4 (Ref. 46)

resinas fue reciclado.

Es obvio que esto debe ser mejorado y se prevee que la cantidad de resina postconsumidor reciclada, será más del doble en los próximos 5 años, con el PET y el PE de alta densidad con el 70% del total. El reciclado de película de PE se debe triplicar, pero el consumo de PVC y PP reciclado permanecerá relativamente bajo dada la escasa actividad de recolección y clasificación de estos materiales.

#### 2.4 SITUACIÓN EN EUROPA

Europa Occidental es considerada como una de las tres grandes áreas productoras de plástico en la actualidad. Durante 1992 la industria del plástico experimentó un crecimiento de 3.16% con respecto al año anterior, alcanzando las 24,529 millones de toneladas, lo que corresponde al 43.0% del total producido por las tres principales regiones.

El producto de mayor participación en el consumo de materiales plásticos sigue siendo el PEBD y el PELBD, lo que representa un 22.6% del consumo de materiales plásticos. El segundo producto en función de su consumo, sigue siendo el PVC, con un volumen superior a los 5.1 millones de toneladas, que a pesar de tener un incremento de 1.45%, su participación con respecto al total sigue disminuyendo. El polipropileno, con un incremento estimado de 5.94% con respecto a 1991, representa un 16.6% del consumo de los principales materiales plásticos. Como



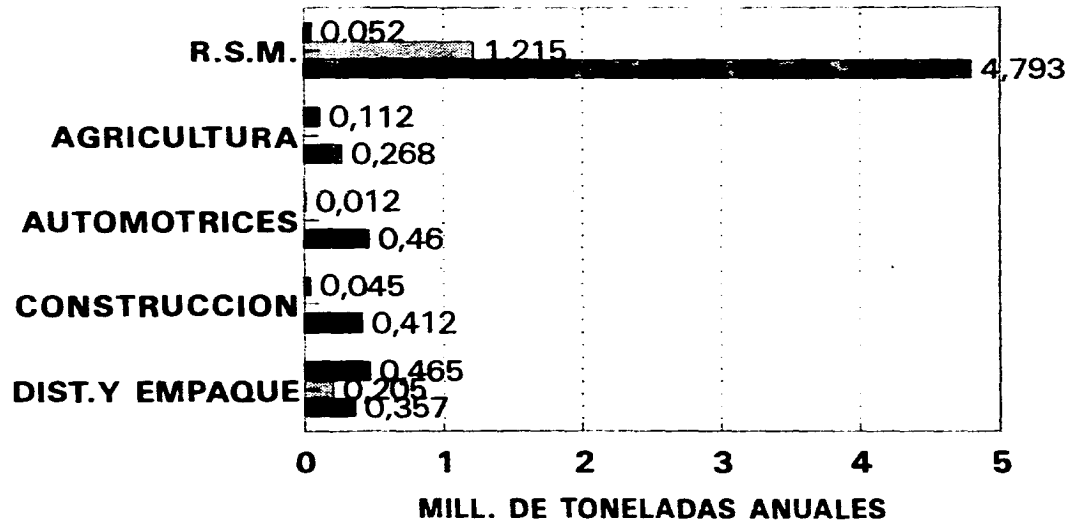
último de los principales pero con un muy buen comportamiento en los últimos años esta el PEAD. Estos cuatro materiales representaron el 73.4% del consumo total de plásticos en 1992.

A pesar de ello es Europa y específicamente Alemania son los líderes mundiales en legislación relativa al reciclado. La actual legislación alemana, puesta en vigor en abril de 1991, pone como objetivo el 80% para la recuperación y clasificación de materiales primarios de empaque para 1995, correspondiendo una mayor responsabilidad a los industriales que al gobierno para cumplir dicha norma.

Para establecer las estrategias a seguir para avanzar en el reciclado se fundó el Centro Europeo de Plásticos en el Medio Ambiente (C.E.P.M.A.), la cual estableció en 1989, que la cantidad de plástico reciclado en Europa era del 20%. Debe señalarse que poco más de 2 terceras partes de dicho reciclado se usó como fuente de energía (algo por demás conveniente para mejorar sus estadísticas) y lo demás como materia prima para elaborar otros productos.

Un aspecto que debe considerarse y que fue desarrollado en Europa, es el conocer en forma fidedigna a cuánto ascienden y de qué tipo son los residuos plásticos que se disponen. Por ello el C.E.P.M.A. clasificó los residuos por sectores que presentó en la figura 2.5 y que son:

## Recuperación de Plásticos por Sector en Europa Occidental



MATERIAL RECICLADO
  GEN. DE ENERGIA
  NO RECICLADO

**Figura 2.5 (Ref. 5)**

a)Residuos sólidos municipales (R.S.M.).- En ellos la cantidad de plástico presente es de solo 7%, sin embargo ante la presión de grupos ecologistas y de la sociedad en general, se han desarrollado sistemas de recolección bastante exitosos y como ejemplos podemos mencionar a las botellas de PVC y PET, aunque en general se tiene un bajo grado de pureza en estos residuos. El material recolectado se destina a los dos principales recicladores de PET en Europa: WELLMAN INC. y REKO, ambos situados en Holanda y que exportan su producción a diversas compañías europeas.

b)Construcción.- La industria de la construcción en Europa emplea alrededor de 5 millones de toneladas de plásticos, en forma de tuberías, perfiles para ventanas, bloques aligerantes, cables,etc. Esta diversidad genera problemas pero tienen la ventaja de encontrarse bien localizados y ser productos de larga duración.

c)Agricultura.- Alrededor del 5% del consumo de plástico corresponde a este sector , el que utiliza básicamente PEBD para cubiertas de invernaderos, acolchado y sacos de fertilizante y PEAD en empaques para compuestos químicos. Alrededor de 2,000 ton. anuales de PEBD son reprocesadas para la elaboración de película protectora de cultivos y bolsas de basura. En total se considera que se recicla alrededor del 30% de estos residuos.

d)Empaque y Distribución.-El sector de empaque y distribución (que utiliza entre otros materiales al PEBD y al PS expandible) emplea cerca de 2 millones de toneladas anuales de plásticos y el 70% de este volumen se vuelve desecho. En el reciclado de plásticos de

este sector Holanda (con su empresa WAVIN) es uno de los países con mayor experiencia, ya que desde hace 20 años recicla película de PEBD y tiene plantas en Francia y Bélgica.

e)Automotriz- Este sector representa la principal oportunidad para los plásticos reciclados en Europa. Un automóvil normal emplea alrededor de 100 kg. de plásticos para un sinnúmero de aplicaciones, y la tendencia al respecto es aumentar dicha cantidad.

Si a esto aunamos que el porcentaje de material reciclado en este sector es muy pequeño (menos del 3%) es fácil ver que debe desarrollarse bastante. El objetivo actual es lograr que el 75% del contenido total de plástico usado en los automóviles sea reciclable, a lo cual ayuda que dichos residuos prácticamente no están contaminados y se encuentran bien localizados.

#### 2.5 SITUACIÓN EN JAPÓN

En el año de 1992 el consumo del plástico en Japón sufrió un apreciable descenso de 2.04% con respecto al año anterior. El sector que experimentó un mayor descenso fue en el de los termofijos, descenso de 7.66% con respecto a 1991. Otro material que disminuyó un 3.47 % fué el PVC. Mientras que el PP y el PET presentaron una evolución favorable fueron el PP, con incrementos de 2.61% y 9.09% respectivamente.

En Japón los termoplásticos representan un 72.7% del consumo

total y con un comportamiento no tan negativo, mientras que los plásticos técnicos (10% del consumo) y principalmente los termofijos (17.2% del consumo) mostraban una baja aun más pronunciada, a excepción de los poliésteres insaturados en los termofijos, que presentarán aumentos en su consumo como se puede ver en la tabla 2.2.

En 1992 Japón consumió nueve millones de toneladas de plásticos, de los cuales el 73% corresponde a termoplásticos reciclables. Por ello y por el espacio limitado de este país el reciclado y el tratamiento de residuos tienen una importancia vital, lo que explica porqué el reciclado de plásticos en este país empezó en los años 70's, orientándose en 5 aspectos, a saber:

-Recuperación de calor mediante la incineración de los residuos plásticos, en hornos rotatorios. Desarrolló de incineradores especiales para plásticos como los de dos etapas y los de chorro. En la actualidad se han popularizado los de lecho fluidizado, con capacidades de hasta 150 ton/día.

-Pirólisis que se lleva a cabo con plásticos mezclados con materiales inorgánicos, piezas electrónicas, etc. Se utiliza a menudo para recuperar metales pero en general es poco rentable.

-Recuperación de los residuos plásticos se en forma de pellets, como materiales de segunda calidad o bien en forma de productos acabados por cerca de cien empresas que tienen una media de producción de 100 ton/mes. Su materia prima normalmente proviene de los sectores de fabricación y distribución.

**TABLA 2.2 Distribución de consumo de principales plásticos en Japón durante 1992 (Ref.5)**

<b>MATERIALES</b>	<b>CONSUMO(miles de ton)</b>	<b>% en peso</b>
<b>Termoplásticos</b>		
PE alta densidad	987	9.9
PE baja densidad	1,439	14.5
Polipropileno	2,002	20.1
Poliestireno	1,000	10.1
PVC	1,808	18.2
<b>Total Termoplásticos</b>	<b>7,236</b>	<b>72.7</b>
<b>Termofijos</b>		
R. Fenólicas	347	3.5
Ureas	408	4.1
Melaminas	116	1.2
R. Epóxicas	148	1.5
Poliésteres insat.	261	2.6
Poliésteres F.V.	432	4.3
<b>Total Termofijos</b>	<b>1,712</b>	<b>17.2</b>
<b>Plásticos técnicos</b>		
ABS	469	4.7
Poliétilen tereftalato	156	1.6
Polibutilen tereftalato	62	0.6
Poliámidas	166	1.6
R. Acrílicas	147	1.5
<b>Total Plásticos técnicos</b>	<b>1,000</b>	<b>10.1</b>
<b>TOTAL GLOBAL</b>	<b>9,948</b>	<b>100.0</b>

-Elaboración de combustibles sólidos a partir de residuos plásticos mediante dos tecnologías. Una se enfoca a producir combustibles sólidos a partir de residuos industriales bien caracterizados y la otra consiste en combinar los residuos mezclados con harina de madera en una proporción 40-60% respectivamente.

-Reducir el volumen de los residuos fundiendo los plásticos y

posteriormente solidificandolos. Esto se logra con un tamiz especial, donde se funde el material por el calor generado por la fricción con el tamiz, para pasarlo después a una prensa donde los solidifican y reducen de 10 a 20 veces el volumen inicial.

## CAPÍTULO 3 .- TRATAMIENTO Y CLASIFICACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS

### 3.1 DEFINICIÓN Y TIPOS DE RESIDUOS:

Se han definido los residuos como aquellos materiales que se originan en cualquier actividad de producción, transformación y consumo y que en el contexto en el que son generados no tienen ningún valor económico. Esto no implica que no llegarán a tenerlo sino que aún no se ha generado tecnología para su recuperación o no hay un mercado para los productos recuperados.

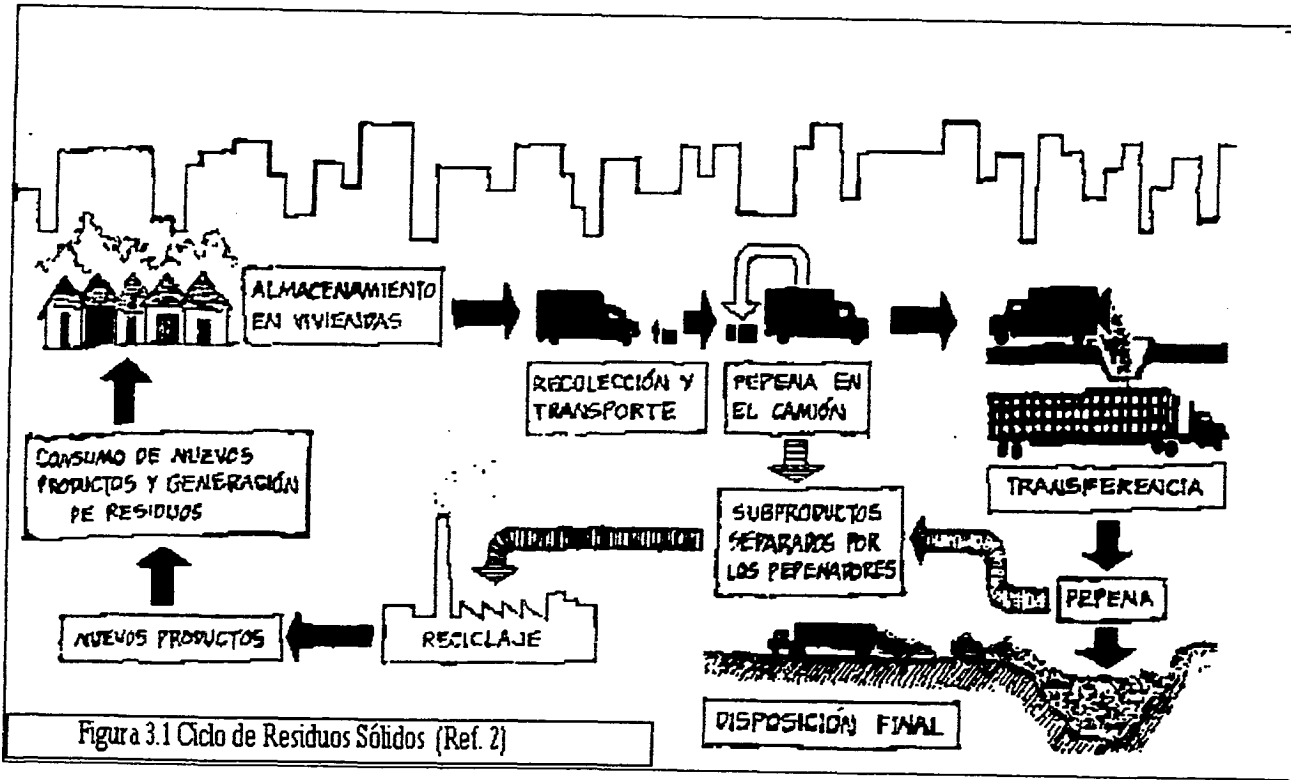
Actualmente ninguno de estos dos motivos es válido. El avance tecnológico en esta área ha sido muy rápido, en parte, por la disminución de los recursos naturales - en este caso el petróleo- que incluso puede llevarnos a recuperar los residuos que ya fueron depositado en vertederos.

Los residuos sólidos conforman un ciclo que comprende el conjunto de acciones que se siguen para su control. Estos se ilustran en la figura 3.1 y se pueden resumir como sigue:

- |                 |                             |
|-----------------|-----------------------------|
| -Generación     | -Transferencia y transporte |
| -Almacenamiento | -Reciclaje y Tratamiento    |
| -Recolección    | -Disposición final          |

Esto se considera el ciclo ideal para un manejo adecuado de los residuos sólidos. Desgraciadamente en la ciudad de México y en realidad en todo el país la parte de Reciclaje y Tratamiento es





llevada a cabo en una forma deficiente.

Para lograr el reciclado, uno de los pasos vitales es el conocer las fuentes de residuos, su disponibilidad, su uniformidad, en pocas palabras tener la seguridad del abasto de la "materia prima". Se debe considerar en primer lugar la procedencia de los residuos plásticos y en función de ella encontrar las mejores soluciones para cada caso. Estos pueden ser:

a) Residuos Industriales.- Este tipo de residuos no suelen presentar problemas de recuperación, ya que normalmente se trabajan con un solo material y no presentan problemas de contaminación. En lo que se refiere al plástico se tiene:

-En el caso de termoplásticos, procedentes de fabricantes de materia prima, se reciclan en la misma planta o se venden como productos de segunda calidad. Mientras que los originados por empresas transformadoras son mezclados con material virgen o vendidos a terceros para preparar mezclas o compuestos a usar en la fabricación de productos con menor exigencia de propiedades.

-En la recuperación de materiales termoestables se presentan mas dificultades debido a sus características, sin embargo pueden reciclarse como materiales combustibles (reciclado cuaternario) y en algunos casos como carga o relleno de materiales plásticos vírgenes.

b) Residuos Urbanos .- Son los más interesantes, desde el punto de vista de riqueza en recursos recuperables, al ser los más abundan-

tes (se producen 62,000 ton/día solo en la República Mexicana). Estos residuos constan fundamentalmente de metales, vidrio, tierra y ceniza, papel, cartón, plásticos, textiles, gomas, cuero y materia orgánica.

Los materiales plásticos constituyen del 4 al 7% de los residuos. De este porcentaje, un 75% corresponde a películas y el resto a cuerpos huecos (botellas) o compactos (juguetes, enseres domésticos, etc.), los cuales son perfectamente separables según el polímero que lo constituye a diferencia de las películas, cuya separación es tarea difícil si no imposible. Dichas películas son fabricadas fundamentalmente con: poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS) y poliolefinas como el polietileno (PE).

c) Residuos procedentes de aplicaciones agrícolas .- Los residuos plásticos de este sector son algo reciente, pero necesario para lograr la intensificación de los cultivos, donde los plásticos juegan un papel esencial.

Los acolchados, invernaderos, sistemas de riego, drenajes, etc.; constituyen técnicas en las que los plásticos tienen que estar presentes, y aquí se origina el problema de eliminación de estos materiales una vez cumplida su función..

Cualquiera que sea su procedencia hay ciertos factores que se deben de considerar para la reutilización de estos residuos, entre los que puedo mencionar:

- Número de tipos y grados de material utilizado

- Combinación de colores en las mezclas de productos
- Compatibilidad de materiales dentro del área de producción
- Capital necesario para conseguir una recuperación óptima del material para una planta específica.
- Características y necesidades del producto final transformado.

En general el material remolido suele causar problemas al combinarse con material virgen o al utilizarse individualmente, algo no recomendable. Esto por los cambios de densidad en la alimentación que originan variaciones en la velocidad , afectando al procesado. Sin embargo el conocimiento de sus propiedades intrínsecas y el empleo en porcentajes adecuados permiten una utilización racional y económica de los mismos.

### 3.2 LOS RESIDUOS PLÁSTICOS EN MÉXICO

El problema de la basura en México es en la actualidad crítico y va empeorando, especialmente en las regiones más densamente pobladas del país como el Distrito Federal, Estado de México (con su area conurbada), Jalisco y Nuevo León. Que representan algo así como el 45% de la basura que se produce en en el país, consistente en 62,000 ton./día preveíendose que para el año 2000 el total sera de 100,000 ton./día.

Pero más alarmante que estas cifras, que ciertamente lo son, es el hecho de no contar en el país ya no digamos con una infraestructura para poder quemarla, reciclarla o al menos enterrarla en una forma segura, sino que ni siquiera se muestra

interés en proyectos para desarrollarla.

Hasta 1993 no existían planes de reciclamiento (Ref.2), y solo hasta 1995 se han desarrollado planes de tratamiento de la basura a nivel de reciclado, tanto de plásticos, vidrio, papel e incluso la elaboración de composta. Dichos planes son a mediano plazo y no abordan una reestructuración a fondo ya que mantienen el mismo esquema de trabajo favoreciendo a los líderes de los pepenadores y funcionarios del gobierno.

Además debe recalcar que este retraso ocurre en el principal centro urbano de la república, dato que sirve de indicador de lo que pasa en otras ciudades donde la presión pública para favorecer el reciclado no existe.

Si a esto se añade que la administración de residuos de origen doméstico (los catalogados como no peligrosos) corre a cargo de las autoridades municipales y no se cuenta con una reglamentación a nivel federal como sucede con los residuos peligrosos, se tiene una buena aproximación de lo que ocurre en el interior del país.

En este contexto una opción que podría dar resultado sería impulsar a grupos de particulares proporcionándoles facilidades y algún estímulo de tipo fiscal, para establecer centros de acopio a través de los cuales se reciclaran los residuos o al menos se distribuyeran a las empresas que cuenten con infraestructura para realizarlo. Un ejemplo de esto es la empresa Recimex que cuenta

con dos plantas de reciclado de plástico y que canaliza residuos de valor comercial a otras empresas como Vitro y Apasco.

Claro está que este tipo de empresas tiene mayores perspectivas de crecimiento en sitios con gran densidad demográfica. Un ejemplo claro es la ciudad de México que actualmente es considerada la más contaminada del mundo. La generación de basura es de alrededor de 700 g/día por habitante, lo que resulta en 15,000 ton/día, esto se puede traducir en unos 3 millones de metros cúbicos al mes que bastarían para llenar de basura tres veces el estadio Azteca.

El procesamiento y clasificación de estos residuos es efectuado en forma manual y bastante ineficiente por los llamados "pepenadores", los cuales viven en condiciones infrahumanas y con un riesgo innegable para su salud y la de sus familias, que casi siempre viven en los mismos basurereros.

Los líderes de estos "pepenadores" comercializan la basura en alguno de los 2000 centros de compra y venta de residuos que se estima existen solo en el D.F.(Ref.2). Estos centros son toda una industria que genera apreciables ganancias y que lamentablemente no beneficia más que a dichos líderes y no a la gente que trabaja en ello.

En la tabla 3.1 se tiene la composición de la basura en la Ciudad de México y en ella se puede destacar que la presencia del plástico corresponde solo aproximadamente a un 7% en peso, esto

permite ver que el plástico no llega a ser un elemento importante en el total y que el hecho de que sea tan satanizado no es del todo justificable. Dicho cuadro se refiere solo a residuos domésticos y no incluye a los de tipo industrial ni a los generados por los comercios.

Otro punto interesante es el alto porcentaje de materiales potencialmente reciclables como el plástico, el papel, el vidrio, el aluminio, etc. Estos constituyen el 45% en peso de los residuos, lo que haría no solo autofinanciables los servicios de limpia, sino que podrían ser una fuente de ingresos importante, considerando los precios a los que se comercializan dichos residuos. En la tabla 3.2 se muestran los datos proporcionados por la Dirección General de Servicios Urbanos (D.G.S.U.) del D.D.F.

### 3.3 ALTERNATIVAS DE DISPOSICIÓN DE R.S.U.

El deshacerse de los residuos, o mejor dicho disponer de ellos, es un problema de solución difícil, ya que involucra aspectos ecológicos, sociales y económicos, amén de las tecnologías a desarrollar para llevarlo a cabo.

En la actualidad existen 4 opciones básicas para el tratamiento de los residuos en general y de los residuos plásticos en particular los cuales son:

#### 1.- Rellenos sanitarios y tiraderos:

Esta es por mucho la opción más económica, con un costo de disposición que va de U.S.\$ 30 a \$150 por tonelada. Sin embargo es de

hacer notar que esto no es más que una bomba de tiempo ambiental, a largo plazo el agua, el suelo y el aire se contaminarán, sin

**TABLA 3.1 COMPOSICIÓN DE LA BASURA EN LA CD DE MÉXICO EN 1995**

MATERIAL	% EN PESO	MATERIAL	% EN PESO
Material orgánico	31.97	Vidrio color	2.73
Papel	20.27	Trapo, algodón	2.03
Cartón	9.27	Plástico rígido	3.65
Lata	1.45	Plástico película	3.43
Envases tetrapack	1.86	Cuero	0.19
Papel estaño	0.107	Fierro	1.03
Mat.construcción	4.79	PS expandible	0.74
Hueso	0.21	Fibras	0.44
Madera	1.70	Hulespuma	0.48
Vidrio blanco	3.87	Otros	9.83

**TABLA 3.2 PRECIOS DE SUBPRODUCTOS RECICLABLES**

PRODUCTO	PRECIO (N\$/kg)
Papel Bond	0.19-0.55
Papel Periódico	0.16-0.28
Cartón	0.17-0.22
Lata	2.50-5.00
Plástico Película	0.30-0.60
Plástico Rígido	0.20-2.00
Vidrio Color	0.12-0.60
Vidrio Retornable	0.30
Vidrio Transparente	0.15-0.60
Hueso	0.25-0.35
Trapo Algodón	1.00-6.00
Trapo Sintético	1.00-1.50



considerar que el espacio disponible para estos tiraderos es cada vez más limitado.

#### **2.- Incineración:**

Esta solución origina diferentes problemas, el calor producido por este proceso puede ser utilizado como fuente de calor y de energía, pero los costos de incineración son altos (U.S.\$20 a \$60 por tonelada). Además que en el proceso se generan cenizas y residuos que deben disponerse en algún relleno sanitario, ahora de tipo industrial.

#### **3.- Pirólisis:**

Los plásticos y en general todos los compuestos orgánicos presentes en los residuos urbanos e industriales se pueden convertir en combustible y materias primas básicas mediante su calentamiento a temperaturas mayores a los 800°C. Esta opción que se puede considerar también como reciclado, se encuentra en estudio aún y su implementación será función del precio de los hidrocarburos.

#### **4.- Reciclado:**

Esta es la única opción que ofrece un costo bajo y no genera contaminación, además que ha demostrado su éxito especialmente en Europa y E.U.A..

A excepción de los tiraderos y rellenos sanitarios los otros tres son formas de reciclado (la incineración con recuperación de energía es reciclado cuaternario y la pirólisis es reciclado terciario), que se tratarán con mayor amplitud mas adelante.

### **3.4 SEPARACIÓN DE COMPONENTES:**

Los nuevos métodos de tratamiento de residuos buscan, además de la protección del medio ambiente devolver al ciclo de consumo materiales destinados a desaparecer. Sus objetivos son:

- Desarrollo de tecnología dirigida hacia la recuperación de materias primas o energía contenida en los residuos urbanos.
- Minimizar los efectos contaminantes en agua y aire, resultantes del vertido o del tratamiento en condiciones no adecuadas.
- Solucionar el aprovechamiento del valor contenido en los residuos, abriendo nuevas vías de utilización, energética o no.

El paso inicial en cualquier tratamiento de reciclado de residuos es la separación de todos y cada uno de los materiales que lo componen. En el caso de los R.S.U. el problema está técnicamente resuelto ya que existen numerosos procesos comerciales y experimentales de separación que por lo general constan de dos partes: en la primera se prepara la materia prima para su procesado y en la segunda se lleva cabo la separación, en la figura 3.2 se ilustran vías de tratamiento genérico de residuos.

#### a) Preparación de Materia Prima

En la preparación de la materia prima la reducción del tamaño de los residuos es un proceso fundamental para lograr la posterior separación de los mismos. Se utilizan equipos que se fundamentan en la aplicación de fuerzas mecánicas. Los más utilizados son : molinos de cuchillas, de discos, de martillo, cortadores y pulverizadores. Los de más amplia aplicación en la preparación de sólidos son los cortadores de impacto; en caso de

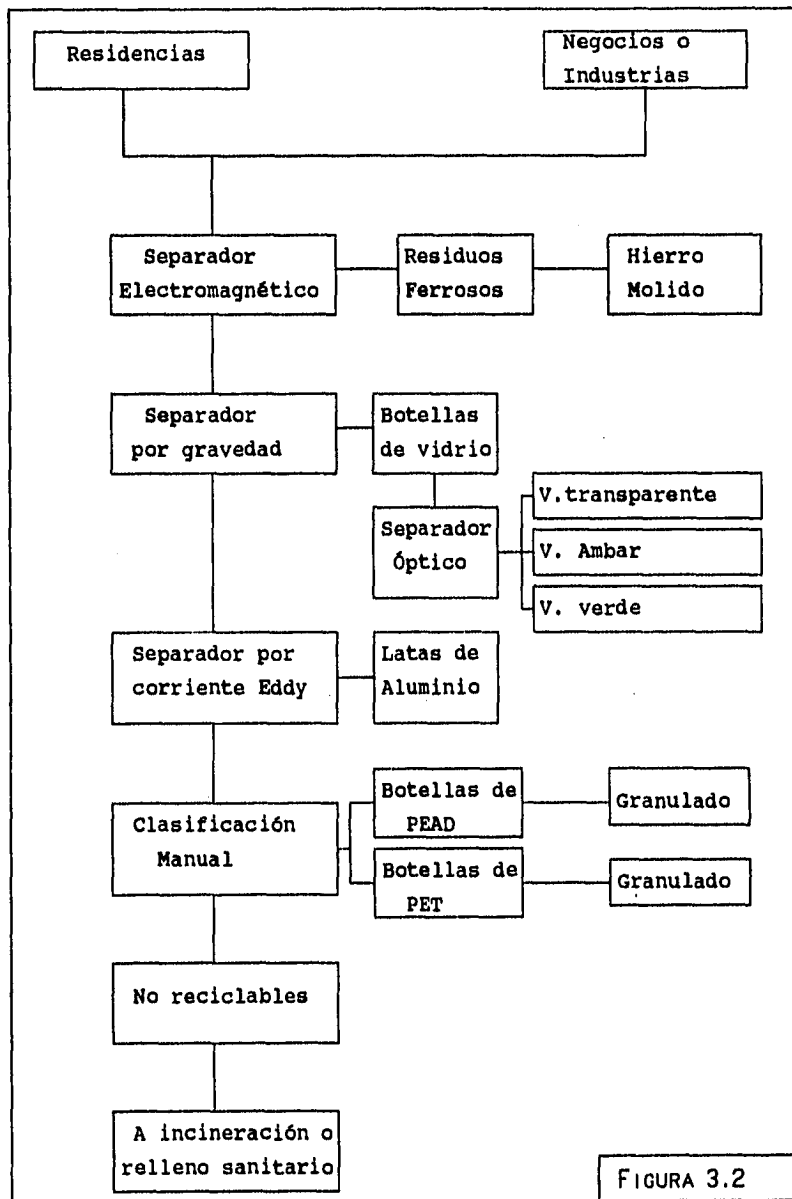


FIGURA 3.2

materiales frágiles se prefieren los molinos de mordaza, los de engrane y los giratorios. En la figura 3.3 se ilustran los principios de funcionamiento de estos molinos.

El molino de martillos es el más utilizado en la reducción de tamaños de los R.S.U. y consiste en un eje con uno o varios rotores provistos de martillos, la molienda se efectúa por la aplicación de fuerzas de tracción, compresión y cizalla o corte. El efecto de molienda se produce entre los martillos y los bloques fijos colocados en el interior de la pared del molino, como se ilustra en la figura 3.4.

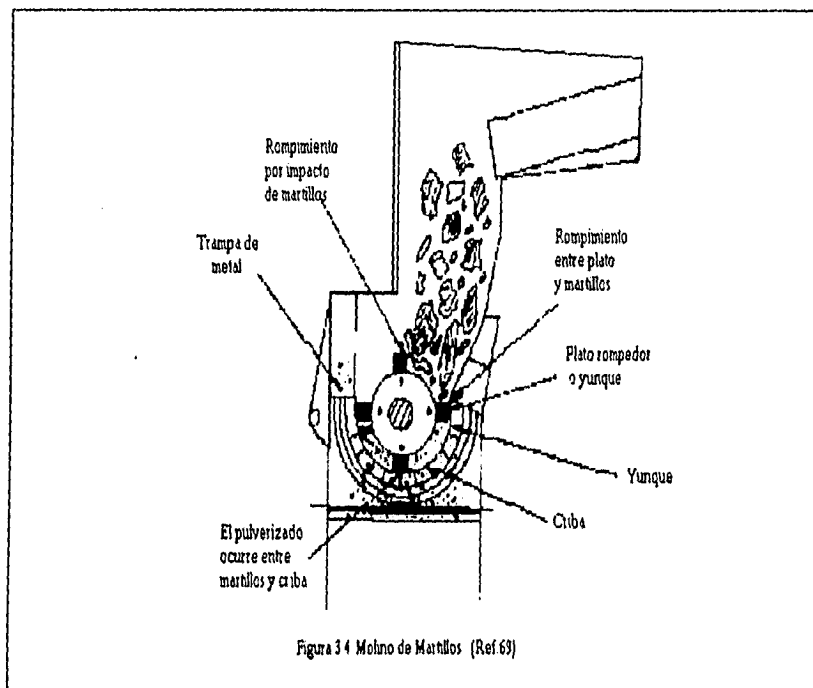
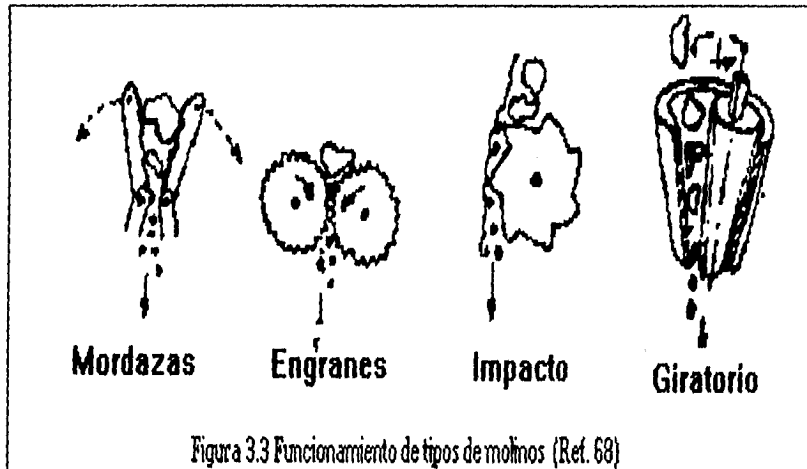
b) Principios de separación:

En este caso como en cualquier otro en que se intente separar los componentes de una mezcla es necesario valerse de las propiedades físicas para llevar a cabo la separación, entre las que se puede contar a:

-Tamaño de partícula.- Durante el proceso de reducción de tamaño que ya se mencionó, los componentes de los R.S.U. generan partículas de diferentes dimensiones en función de las características de ductilidad y resistencia al impacto. Si dichas diferencias son notables en algún tipo de material, esto permitirá separarlo sin gran problema.

-Densidad.- En base a esta propiedad se ha desarrollado un gran número de métodos de separación de materiales, desde minerales hasta disolventes químicos.

-Color.- La apariencia de un material es un buen criterio de separación, a pesar que para ello se tiene que proceder con una



clasificación manual, ya que los métodos automatizados resultan muy caros.

-Electromagnetismo.- Es una propiedad ampliamente utilizada en la separación de los materiales ferrosos debido a la simplicidad del método. De modo similar podrían efectuarse las separaciones mediante electrostática, aprovechando las diferencias en la asimilación de cargas para separar materiales.

### 3.5 MÉTODOS GENERALES DE SEPARACIÓN EN R.S.U.

Las propiedades físicas mencionadas arriba son la base para llevar a cabo la separación, la cual puede llevarse a cabo por diferentes medios como:

-Separación Manual.- Es la técnica más antigua de separación, es la más usual y prácticamente la única que se aplica en México, dada la reticencia del gobierno en ceder el procesado de residuos a particulares. Esta técnica se utiliza poco en las modernas plantas de separación, además de ser posible fuente de enfermedades para quienes la efectúan.

-Separación por gravedad.- Entre los sistemas de separación se utilizan generalmente mesas vibradoras y bandas inclinadas, para la separación de piedras y otras partículas pesadas.

-Separación Neumática.- En este proceso los parámetros a considerar son el peso específico, la densidad y la forma o tamaño de partícula. Generalmente se emplea una serie de columnas con diferentes formas y geometrías. Las partículas más pesadas caen

por gravedad y las más ligeras se mantienen en la parte superior de la columna de donde se separan con mallas y ciclones mientras que el aire y el polvo se reciclan en la columna.

Existen variantes en la forma y colocación de las columnas que incluso pueden ser rectangulares y horizontales, dependiendo de la calidad y la cantidad de la separación que se quiere lograr, llegando en ocasiones a usarse un clasificador tipo vórtice.

-Separación por color.- El color es un buen criterio para la separación de los diferentes tipos de vidrio, y puede ser ampliado para la separación de diferentes tipos de plásticos. Para ello se ha sugerido el uso de determinados colorantes en cada material facilitando su separación.

-Separación magnética.- Se utiliza en la recuperación de materiales ferrosos usando planchas o bandas magnéticas de separación y cilindros.

-Separación electrostática.- Es muy similar a la separación magnética y se basa en la capacidad que tienen algunos materiales como los plásticos y el papel de almacenar cargas electrostáticas. Las partículas se depositan sobre una banda o cilindro cargado eléctricamente y después se someten a un campo electrostático contrario para recuperarlas.

Todas estas técnicas de separación son los medios que permiten implementar los procesos completos de separación de

residuos. Estos procesos se clasifican en secos y húmedos.

Los secos son generalmente más simples, más baratos y requieren menor consumo de energía, pero generan problemas de contaminación ambiental. Por otro lado los procesos de separación húmedos, producen materiales más puros y más uniformes. Ambos pueden ser usados en conjunto para lograr la mayor capacidad de separación. A continuación se proporcionan algunos ejemplos de procesos comerciales de separación:

- Proceso de Recuperación ENADMISA

Este fué desarrollado por ADARO S.A.(España), en el cual mediante técnicas de trituración y separaciones neumáticas, magnéticas y mecánicas, se efectúa la recepción y clasificación de todos los materiales, tal como se ilustra en la figura 3.5.

El diagrama del proceso se puede considerar como el de una instalación de separación neumática, acompañada de las operaciones básicas de trituración y separaciones magnéticas y mecánicas complementarias.

Se inicia el proceso con la descarga de material en una tolva-plataforma, donde por un sistema de bandas se alimenta un molino de cadenas, que consta de una carcasa en la que se alojan dos ejes provistos de cadenas, que giran en sentidos opuestos. En este molino se desgarran y abren las bolsas de plástico, en las que normalmente se envasan los residuos; se reducen los materiales más voluminosos y se rompen los componentes frágiles.



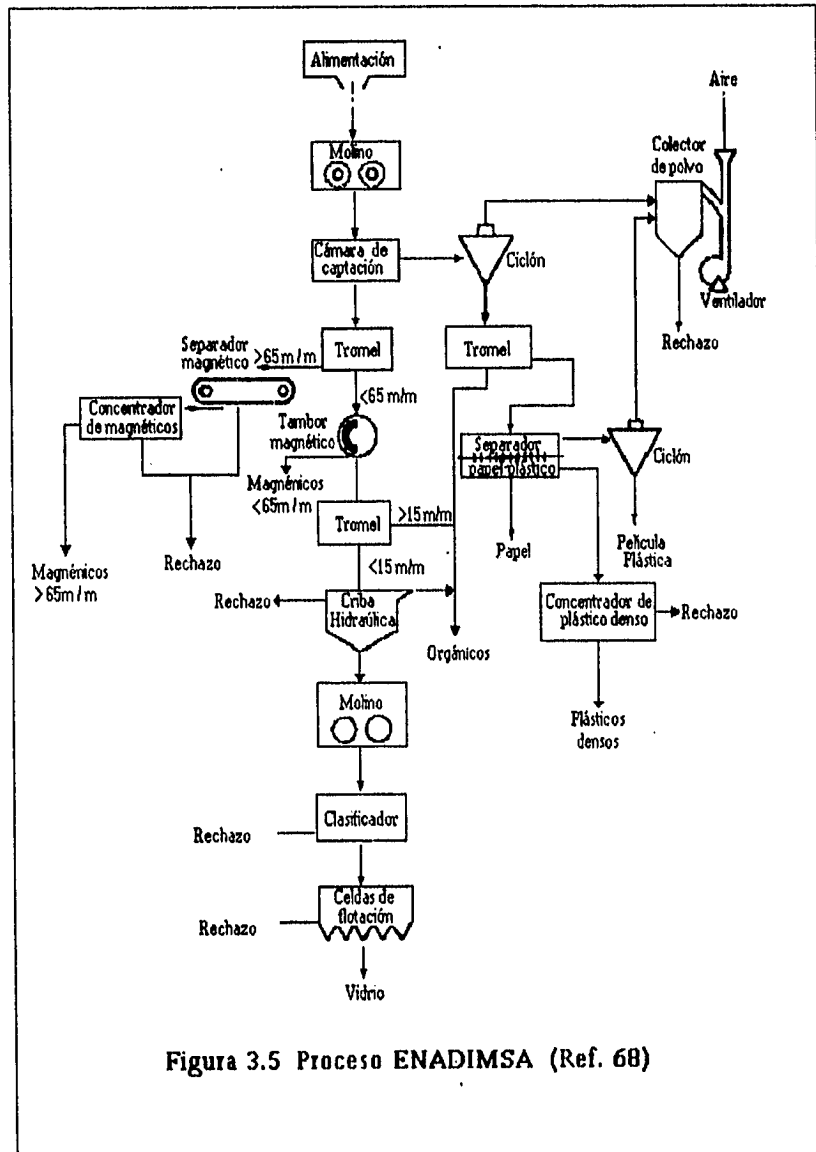


Figura 3.5 Proceso ENADIMSA (Ref. 68)

Una vez realizado esto se pasa a una separación neumática donde la fracción ligera (papeles, cartones, películas y botellas de plástico, textiles y materia orgánica fina) se separa mediante una campana de aspiración y un ciclón.

Los productos orgánicos se separan mediante un "trommel". Los rechazos del "trommel" se humedecen inmediatamente mediante un sistema de rociado antes de pasar al separador papel-plástico. Los papeles y textiles que no se han alterado, se someten a continuación a una clasificación neumática que separa entre sí las películas y las botellas de plástico.

El material no absorbido por captación neumática, pasa a una clasificación mecánica por medio de una criba giratoria de 65 mm de malla. Las partículas de tamaño superior a los 65 mm se someten a separación magnética en un separador tipo "over band", obteniéndose hierro y envases estañados.

Los rechazos de esta separación, se compone de plástico, papel, cartón y textiles no recogidos en la primera captación neumática. Los tamaños menores de 65 mm se someten a una clasificación magnética en un separador de tambor, recogándose las tapas de botellas.

El resto que se compone básicamente de vidrio y material orgánico que se tamiza en una criba giratoria de 15 mm de luz. El material con tamaño entre 65 y 15 mm. se denomina material orgánico mayor de 15 y se usa normalmente para el composteo o como

producto energético. Los productos menores de 15 mm se someten a una clasificación gravimétrica en una criba hidráulica en la que se concentran 2 productos: Inorgánicos (vidrio, cerámica y escoria) y Orgánicos.

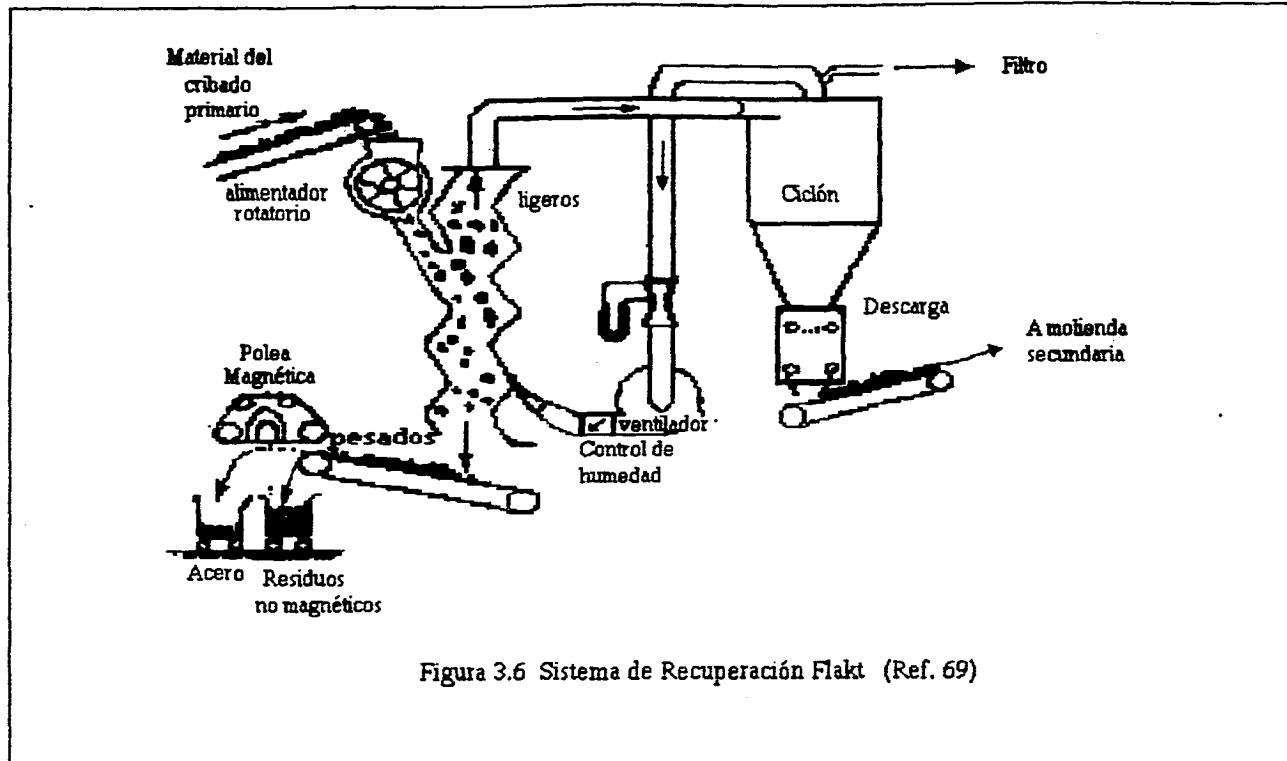
La fracción ligera, procedente de la primera captación neumática, se somete a una separación por vía semihúmeda para la recuperación de los plásticos y la obtención de productos celulósicos. La fracción inorgánica se depura por flotación obteniéndose un concentrado vítreo de alta calidad .

Es posible ver que este procedimiento asegura la separación de los residuos plásticos del resto de los componentes de los R.S.U., algunos de los cuales por sí solos hacen rentables las plantas de separación y tratamientos de los R.S.U.

#### -Sistema de recuperación Fläkt (Fig.3.6)

Esta planta fue diseñada y construida por la AM SVENSKA FLAKTFABRIKEN y constituye un buen ejemplo de sistema de separación por vía seca, al igual que en el anterior los residuos se introducen en un triturador y pasan a un "trommel" giratorio de rejilla que separa los trozos excesivamente grandes. De aquí, por medio de un alimentador rotatorio se introduce en un clasificador de aire tipo zig zag. El aire circula en circuito cerrado y el motor del ventilador proporciona el calor que ayuda a secar el material que está siendo separado.

La fracción ligera se separa a través de un ciclón, sobre



otro alimentador y dentro de un segundo triturador para obtener un tamaño de partícula más homogéneo y extraer las impurezas que se hayan quedado atrapadas. Estas impurezas finas consisten en madera, arena, polvo, etc. y se separan en la rejilla del segundo alimentador.

El material transportado neumáticamente que proviene de la primera etapa, es una mezcla de papel húmedo parcialmente contaminado con materia orgánica, con algo de plástico y tejido.

El propósito de la segunda etapa es purificar el papel y hacerle biológicamente estable. Esta purificación se consigue con aire caliente mediante secado y tratamiento térmico. Las pequeñas escamas de plástico se contraen por el calor originando pequeños gránulos o aglomeraciones que se separan aerodinámicamente.

**-Proceso Black-Clawson:**

Este proceso se ilustra en la figura 3.7 y como todos los anteriores requiere de una molienda inicial tras la cual se procede a formar un lodo. Constituido por un 95 a 97% de agua, que contiene papel, alimentos, plásticos, vidrio y pequeños trozos de metal que son separados por el fondo del depósito a través de pequeños orificios. Los objetos grandes se extraen por una abertura cercana al fondo, de donde se recogen y se separan a través de un elevador de cubos.

Estos objetos caen a un tambor rotatorio, donde simultáneamente a su lavado, se separan los materiales ferrosos

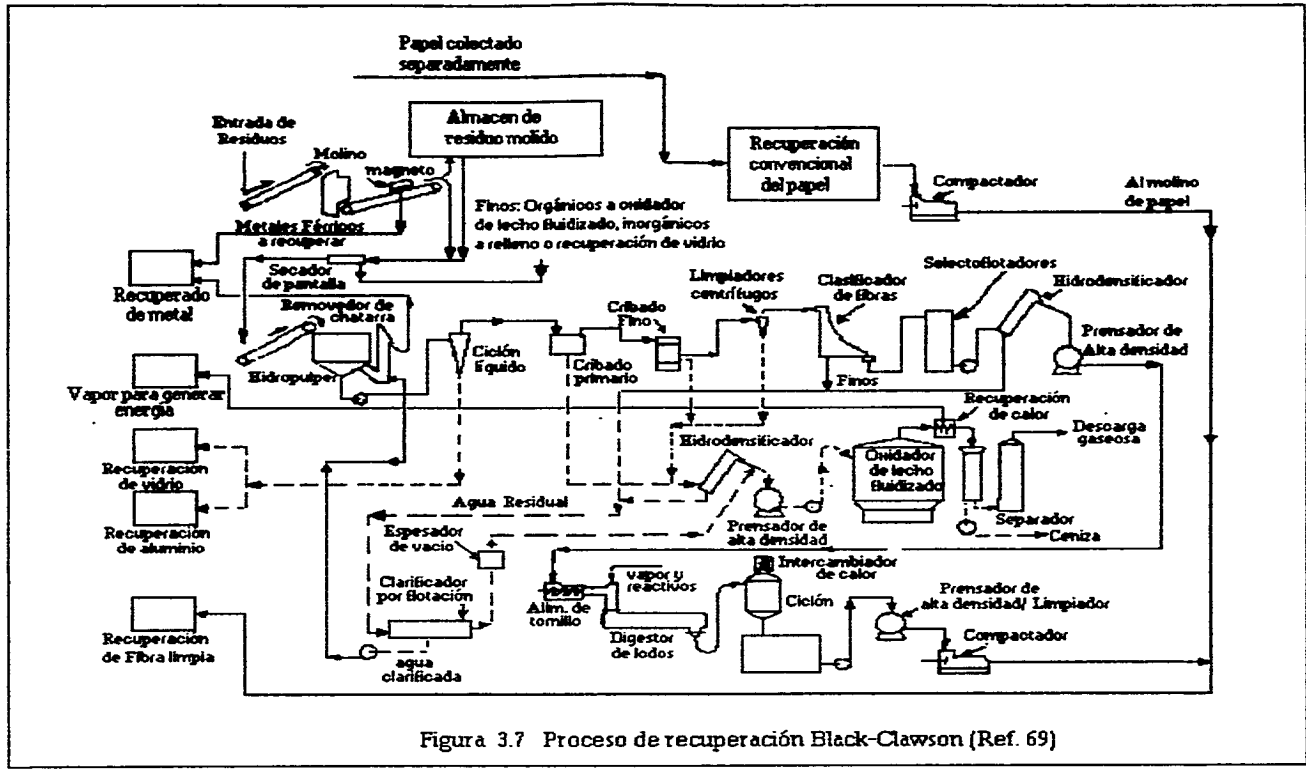


Figura 3.7 Proceso de recuperación Black-Clawson (Ref. 69)

mediante un separador magnético. La pulpa se bombea a través de un ciclón líquido para separar los materiales inorgánicos; este residuo contiene un 80% vidrio y algo de aluminio.

Los restos de papel se reducen a fibras de tamaño pequeño y se criban por tamices con orificios de 1/8" con un plato rotatorio de alta velocidad que gira sobre él para separar: plástico, madera y cuero. Los objetos mayores de 1/16" se separan en una segunda etapa de cribado mediante un lavado centrífugo, eliminándose la tierra y pequeñas astillas.

Después de este lavado, la pulpa se bombea sobre una criba inclinada, con ranuras horizontales, a través de las cuales cae el 85% de agua, arrastrando algunas fibras cortas, escombros, arcillas y partículas de alimento.

A las fibras recuperadas se les elimina el agua en dos etapas, en la primera un espesador, que consiste en un cilindro perforado, colocado con una inclinación de 60° y dentro del cual gira un tornillo sinfín. El tornillo obliga a la pulpa a pasar a través de los orificios descargándola en una prensa de cono en donde se concentra hasta aproximadamente un 40% de sólidos. Este procedimiento está destinado especialmente a la recuperación del papel y los inconvenientes que presenta son su gran consumo energético y la necesidad de tratamiento de las aguas residuales.

### 3.6 PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE PLÁSTICOS

Durante el fraccionamiento de los residuos urbanos. los

materiales plásticos casi por lo general se encuentran mezclados con otros materiales como:

- Papel
- Tejidos
- Fibras de madera
- Otros plásticos

a) Separación de mezclas Plásticos-papel

El problema principal de ésta separación se debe a la semejanza en el comportamiento aerodinámico de ambos materiales, los medios de separación son:

- Separación mediante aplicación de calor

Este tipo de sistemas aprovecha la menor temperatura de fusión de los plásticos para así separarlos. Uno de estos sistemas consiste en un cilindro cromado, que se calienta eléctricamente, encerrado en un tambor rotatorio que lleva unas paletas para asegurar el contacto del material con el cilindro caliente. El tambor y el cilindro giran en sentidos opuestos. Una rasqueta esta en contacto con el cilindro en su parte superior.

El material plástico fundido en contacto con el cilindro es separado por la rasqueta. Obteniendo un 90% del plástico de mezcla, con una pureza del 95%.

En el proceso SORAIN de ROMA, la fracción ligera, que procede de un clasificador de aire, se vierte en un malaxador que remueve la mezcla de plásticos y papel en agua, disgregando el papel sin romper la película que queda enganchado a las paredes del aparato



de donde se separan manualmente.

#### -Separación Electrodinámica

La mezcla se coloca en un separador mediante un alimentador vibratorio, cae a un tambor rotatorio de molienda que la va situando entre los electrodos, el papel va hacia el electrodo y el plástico se adhiere al tambor. Durante el giro del tambor el plástico se separa y recoge mediante una rasqueta, tal como se muestra en la figura 3.8.

#### b) Separación de plástico de tejidos recubiertos

Este proceso de separación se emplea principalmente para la recuperación de PVC, y consiste básicamente en una extracción por solventes.

Como ejemplo tenemos el proceso de FIBER PROCESS INC. el cual incluye la extracción mediante solventes como se muestra en la figura 3.9. El material se corta en trozos pequeños y se coloca en un recipiente sellado. Se añade tetrahidrofurano (THF) en presencia de un gas inerte que evite la degradación del PVC.

El sistema se calienta hasta una temperatura próxima a la de ebullición del THF, provocando que la resina se disuelva y se transfiera a un tanque de almacenamiento. Se da un mínimo de tres lavados para completar la extracción.

La solución polimérica se filtra para eliminar pigmentos, rellenos y otros aditivos y después se pasa a un evaporador para

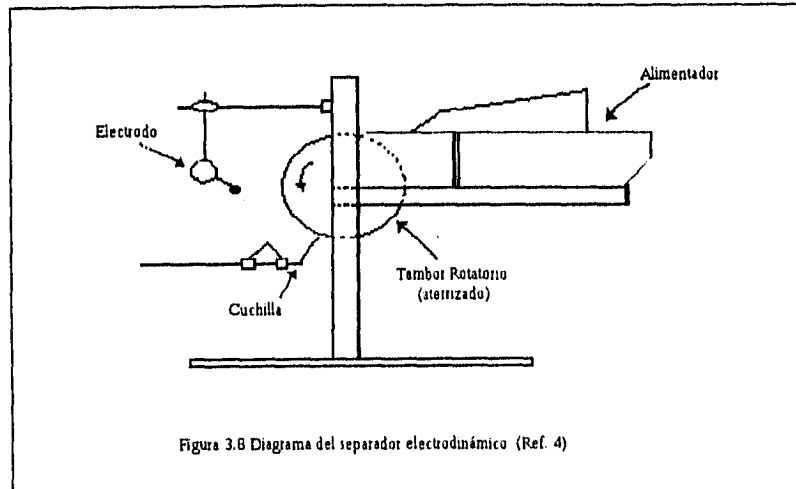


Figura 3.8 Diagrama del separador electrodinámico (Ref. 4)

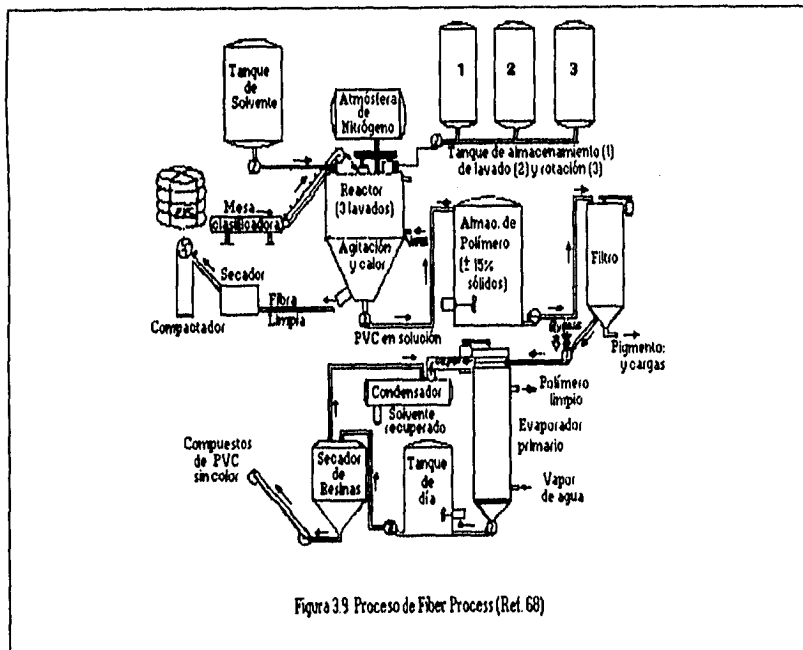


Figura 3.9 Proceso de Fiber Process (Ref. 68)

concentrarla. El secado final se lleva a cabo mediante evaporación al vacío. El producto así obtenido es tan puro como la resina virgen inicial. Por su parte el solvente es recuperado en el condensador.

#### c) Separación de mezclas polímeros-papel

Esta separación tiene un mayor énfasis en la recuperación del papel más que para aprovechar los plásticos. Existen dos procedimientos para lograrlo:

-Proceso de pulpificación.- En todos estos procesos el papel se vuelve pulpa formando una solución acuosa, mientras que el plástico forma partículas o laminillas que pueden separarse. Dicho procedimiento genera papel casi 100% puro, mientras que la fracción de plásticos generalmente contiene algo de papel.

-La extracción con disolvente.- Se lleva a cabo mediante lavados sucesivos del papel impregnado con percloroetileno caliente. Tras su disolución, el solvente residual se elimina mediante evaporación que después se condensa y se destila para ser recuperado. El material seco está listo para ser pulpificado.

Es notorio que estos procesos se enfocan casi en forma exclusiva para la recuperación del papel y no del plástico.

#### d) Separación de Mezclas de plásticos

La mayor parte de los plásticos son termodinámicamente incompatibles entre sí, sus mezclas forman sistemas heterogéneos, cuyas características y propiedades finales son función del contenido de cada uno de los componentes, por ello su reciclado es un proceso

bastante más complicado que el de otros materiales como el papel o el aluminio, ya que requiere de una separación adicional de cada especie de plástico. Para efectuar dicha operación se pueden utilizar una serie de procesos que en conjunto pueden clasificarse en:

-Métodos de flotación

-Métodos en función de diferencias en tensión superficial

-Extracción con disolventes

Sin embargo, estos métodos son utilizables para la separación de mezclas con dos o tres componentes, por lo que su utilización en la separación de mezclas de plásticas de residuos urbanos (que están constituidas por mucho más componentes) debe realizarse con más de uno.

-Separación por flotación.- Los tres principales componentes plásticos contenidos en los residuos municipales son: poliolefinas, PVC y PS cuyas densidades varían ligeramente; de 0.9 a 0.96 en las poliolefinas, 1.22 a 1.38 para PVC y 1.05 a 1.06 g/cm<sup>3</sup> para el PS. Estas diferencias permiten la separación de éstos plásticos en grupos genéricos mediante flotación empleando soluciones alcohólicas y salinas. En la figura 3.10 se da un ejemplo esquemático de la separación de algunos plásticos.

-Separación mediante humectación selectiva.- Aunque en general los plásticos son hidrofóbicos es posible seleccionar su capacidad de humectación agregando los agentes de tensoactivos adecuados. El ángulo de contacto disminuye al aumentar la concentración del agente humectante.

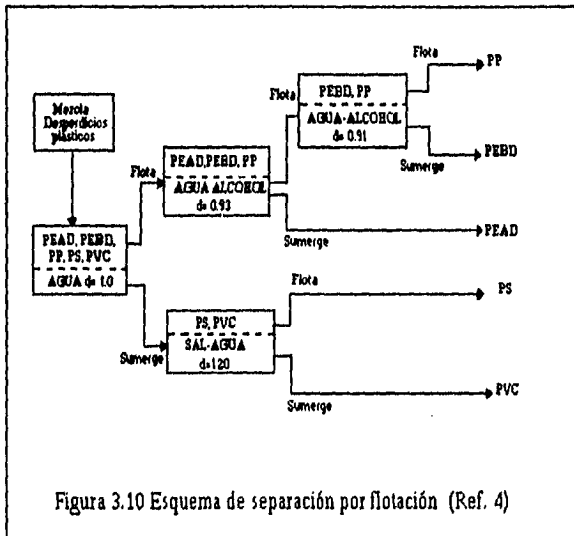


Figura 3.10 Esquema de separación por flotación (Ref. 4)

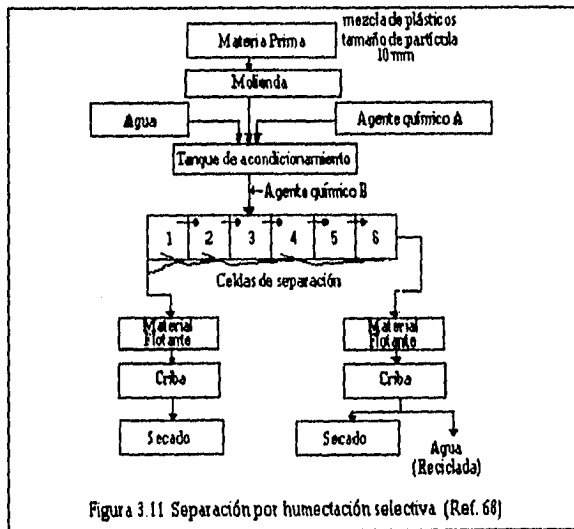


Figura 3.11 Separación por humectación selectiva (Ref. 68)

La acción de los agentes de humectación es diferente para los distintos materiales plásticos. El efecto sobre el PP es pequeño, aumentando para el PE, el PS y el PVC. Esta diferencia puede aprovecharse para la separación de los mismos mediante cámaras de flotación similares a las usadas para separar minerales. Las cámaras deben de tener las siguientes características:

- Producir burbujas de aire de tamaño adecuado para que se produzca una flotación uniforme de los plásticos.
- Realizar el procedimiento con agitación, para evitar la sedimentación de las partículas grandes.
- El flujo del agua en la zona de separación no debe ser turbulento.
- La superficie del agua debe ser limpia y estable.

Generalmente el tiempo requerido para la separación varía de 2 a 10 minutos y su eficiencia es bastante aceptable. Un diagrama de este proceso se muestra en la figura 3.11.

- Separación con disolventes.- Debido a la incompatibilidad entre los distintos polímeros, cuando se mezclan forman fases separadas e incluso cuando se utiliza un disolvente común para los plásticos se separan fases con cada uno de los polímeros puros.

Se ha estudiado la separación en poliolefinas, poliestireno y PVC y se observó que las mezclas de ciclohexanona y xileno son sistemas eficaces pero también se deben tomar en cuenta la temperatura, el tipo de residuo y la relación disolvente/alimentación.

## CAPITULO 4 .- GENERALIDADES DEL RECICLADO DE PLÁSTICO

### 4.1 ASPECTOS ECONÓMICOS Y SOCIALES

Es indudable que el reciclaje es un tema de gran importancia en el mundo actual, debido a la preocupación internacional para evitar los altos niveles de generación de residuos que aún prevalecen en muchas naciones, incluyendo a México. Esto sin olvidar que los residuos están implícitos en los procesos de producción y de consumo y son los propios agentes económicos los que fijan los montos, la composición y la ubicación de los residuos.

A pesar de ello no existe un conocimiento de parte de la población acerca de los procedimientos que permiten el reciclaje y más que un conocimiento se podría decir que es necesario un cambio de mentalidad que haga consciente a la población del valor presente en los residuos plásticos y en general todos los residuos sólidos.

Este esfuerzo debe realizarse a todos los niveles ya que si se trata solo de inculcarlo en los niños sera una causa perdida porque en ellos influirán los padres e invalidarán buena parte de lo mostrado. Debe entonces trabajarse con una campaña de difusión que incida en todos los sectores y logre involucrarlos en un esfuerzo por conservar nuestros recursos y lograr en forma efectiva, y no meramente retórica, un desarrollo sustentable.

Por otro lado si bien los aspectos educativos y formativos son factor importante no es lo único que debe modificarse, otro aspecto a cambiar es la forma de enfocar la política ambiental.

Dicha política debe estructurarse con una visión multidisciplinaria que estimule la participación estrecha entre particulares, centros de investigación y gobierno.

Esto es de vital importancia ya que los residuos sólidos varían de comunidad en comunidad y si se añade que tienen una relación peso-volumen baja, que hace inviable su transporte a distancias largas. Se evidencia la necesidad de soluciones particulares que den un resultado óptimo e incluso un beneficio económico para cada comunidad.

En lo que se refiere a los residuos plásticos no debe olvidarse que son casi en su totalidad producto del petróleo (un recurso no renovable). Por ello es necesario que, al menos por una vez se trabaje con objetivos a largo plazo estimulando el desarrollo del reciclado de modo de proteger un recurso vital como el petróleo.

Es cierto, el reciclado de muchos tipos de plástico (de hecho todos excepto el PET y el PEAD) no es aún viable económicamente, pero no puede esperarse a que la escasez de petróleo haga forzoso el reciclado y no se hallan desarrollado o al menos adaptado tecnologías que permitan afrontar el problema. Al hacerlo se impulsa la sustentabilidad, es decir se maximiza el bienestar de



las generaciones actuales sin reducir el bienestar de las generaciones futuras.

Para realizar esto se presenta la gráfica elaborada por Pearson (56) que presenta el costo del material reciclado con respecto al virgen a dos precios de petróleo crudo (20 y 35 dólares por barril). En la gráfica con precio de 35 dólares se aprecia que el margen de ganancia del PET y el PEAD reciclado se incrementa y el de etileno está prácticamente en condiciones de igualdad con respecto al material virgen.

El aumento del precio del crudo no es el motivo de esta tesis y es bastante complejo de predecir, pero es obvio que habrá un momento en que el crudo empezará a escasear, con el consecuente aumento de precio y un aumento de beneficios para las empresas recicladoras.

Por este motivo se han elaborado estudios para obtener de nueva cuenta hidrocarburos a partir de plástico de desecho, en especial en países con carencia de este recurso como Japón y algunas naciones europeas.

Aún considerando que el precio no llegara a homologarse con el de la resina virgen, las compañías de reciclado tienen como opción el llevar el material hasta un producto terminado que tenga un mayor valor agregado (que respaldado con una buena mercadotecnia que realce su origen y su beneficio al ambiente) para obtener los beneficios suficientes permitiendo que las

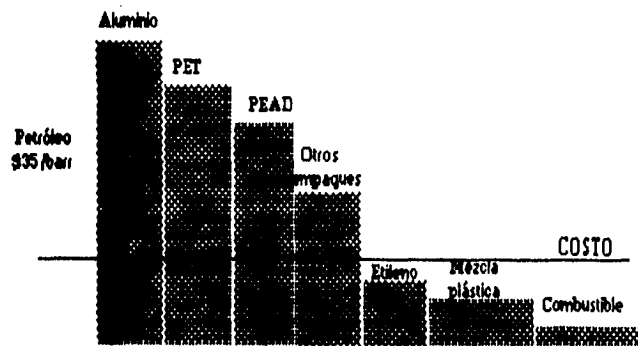
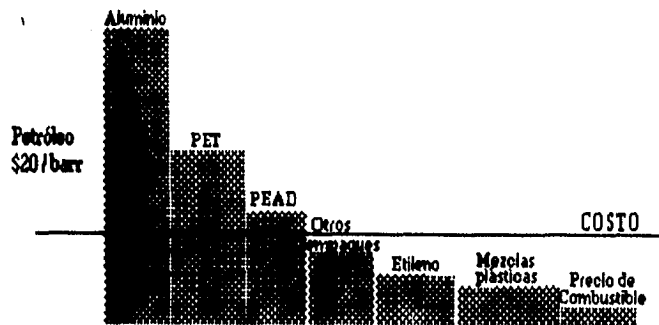


FIGURA 4.1 Gráficas de Pearson sobre viabilidad de reciclaje

empresas subsistan en forma decorosa.

En lo que se refiere a México, si bien es necesario que las empresas recicladoras cuenten con estímulos para tener ganancias se requieran, además acciones complementarias de tipo legal, que hagan responsables de los residuos a sus generadores, imponiéndoles un pago en caso de que sea el estado quien se encargue de su disposición. Este tipo de reglamentaciones son muy comunes en E.E.U.U.A. y Europa, pero aquí se presiona al gobierno para que no las emita alegando que se atacaría a las empresas.

Pero más que un capricho ecológico o una forma de obtener recursos adicionales, la elaboración de estos reglamentos sería compatible con el principio de "el que contamina paga". Que pésele a quien le pese es un gran motivador para que las empresas se interesen en los residuos de manera más activa y no solo con declaraciones.

#### 4.2 ASPECTOS TÉCNICOS

Como punto inicial debe decirse que casi todos los polímeros conocidos actualmente son potencialmente reciclables, aunque en muchos casos su procesado solo se haya realizado a nivel laboratorio y no tenga viabilidad a nivel industrial. Ya sea por razones técnicas o por falta de un volumen elevado de residuos del polímero que justifique una instalación industrial.

Como es de suponer los materiales plásticos que mayor

incidencia e importancia tienen en el campo del reciclado son los que presentan mayor volumen de consumo como son polietilenos, el PVC o incluso el PET. El reciclado de estos materiales es sin duda el mas crítico de todos y el que mayor impacto ecológico puede tener a largo plazo.

En el capítulo 2 y 3 se presentaron los datos de la cantidad de residuos que se generan y en ellos queda patente la importancia de reciclarlos. En la figura 4.2 se muestran algunas fuentes de cada plástico y sus posibles aplicaciones ya reciclados.

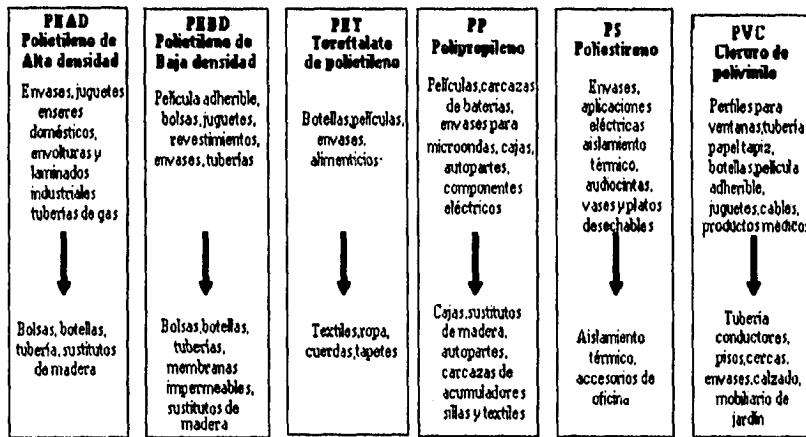
Hace no mucho, el reciclado de plásticos se contemplaba como un proceso que solo implicaba tecnologías sencillas como la recolección, la separación, la limpieza, molienda y el mezclado en fundido con resina virgen acompañado con algunos aditivos en el mejor de los casos.

Si bien existen empresas que aún laboran de este modo y la recolección, selección e incluso la molienda continúan como operaciones básicas, el simple mezclado con resina virgen no ofrece perspectivas a largo plazo. Por lo que se han desarrollado formulaciones que incluyen a material reciclado además de compatibilizantes y aditivos orientados al reciclaje. En forma adicional se han desarrollado tecnologías como la hidrólisis, la pirólisis y el estudio de mezclas poliméricas

Es claro que las propiedades de cada plástico condiciona el proceso de reciclado a aplicar y de hecho éste debe desecharse

**APLICACIONES PRIMARIAS DE MATERIAL VIRGEN Y USOS SECUNDARIOS DEL MATERIAL RECICLADO.**

**PRINCIPALES TERMOPLÁSTICOS.**



**PRINCIPALES TERMORESINAS.**

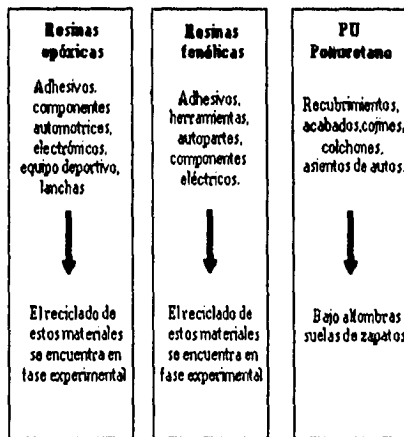


Figura 4.2 (Ref. 23)

cuando el impacto ambiental provocado por el reciclado es mayor, que el generado en la síntesis del polímero virgen. A continuación se presenta una tabla de jerarquías de reciclado presentada por F. Peter (57) en donde se expone que tipos de reciclado son aplicables a cada tipo de material.

TABLA 4.1 TABLA DE JERARQUÍAS DE RECICLADO

Operación	Polímeros de Condensación (PET, Nylon)	Polioléfinas (PEAD, PP)	PVC ABS	Acrílicos	Termofijos	Hules Procesados
Refundido directo	✓	✓				
Refundido Modificado	✓	✓	✓	(✓)		
Recuperado Químico de Monómero	✓				(✓)	
Recuperado Térmico de Monómero		(✓)				
Craqueo Térmico	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Reuso como carga	✓	✓	✓	✓	✓	✓

✓ Factible (✓) Factible pero difícil

Debe hacerse hincapié en que las operaciones de reciclado, sea cual sea el material, se precisa de un proceso de selección previa, que puede ser más complejo y requerir mayor infraestructura que el reciclado en sí. Por esto el proceso de clasificación se desarrolló en el capítulo anterior realizando su importancia como base para el reciclado.

Otro problema técnico implícito en el reciclado de plásticos postconsumo (que son los que inciden en los RSM) es la variedad de materiales incluidos en los residuos que no solo son diferentes sino que interfieren fuertemente en su reciclado al ser incompatibles entre sí. Así para la mayoría de la población los plásticos deberían reciclarse en una sola operación y esto solo es posible en ciertos procesos como la pirólisis Pero para su diseño se precisa de datos estadísticos confiables y márgenes de trabajo amplios que eviten problemas en el proceso. En la mayoría de los procesos se tiene que operar con materiales distintos con un proceso para cada uno.

La pirólisis puede tener gran proyección a futuro por no requerir una separación de los plásticos, aunque lo más aconsejable sería el seleccionar los plásticos con mayores posibilidades de reciclar como el PET y el PEAD y mandar a pirólisis al resto de los plásticos. Dada su importancia y la poca sobre ella en México, se decidió tomarlo como uno de los temas principales, de hecho analistas han declarado que este tipo de procesos (el reciclado terciario) se proyectan como de los más promisorios a largo plazo.

A continuación se detallan algunos aspectos importantes de reciclado de algunos de los materiales plásticos más comunes:

-Polietileno (PE): Fácilmente recuperable en forma de molido. Los polietilenos de alta y baja densidad resisten a la contaminación pero tienden a oxidarse en cada ciclo térmico y su índice de fluidez se reduce.

-Polipropileno (PP): El índice de fluidez aumenta y tras repetidos reciclados el material se oscurece. Se hace quebradizo en cuanto se contamina, aunque sea ligeramente.

-Acetato de celulosa: Es sensible a la contaminación y después de varios ciclos térmicos se hace quebradizo y se oscurece.

-Poliestireno (PS): Soporta bien los reciclados, aunque pierde algunas propiedades físicas. Tiende a hacerse mas opaco y se contamina fácilmente.

-Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) : Fácil de reciclar y con grandes posibilidades de aplicación en varios campos. Tiende a perder resistencia al impacto y se oscurece con el reciclado térmico.

-Poliacetales: Sensibles a la contaminación y fácilmente degradables, con mas facilidad en homopolímeros que en copolímeros.

-Policarbonato (PC) : Disminuye su viscosidad intrínseca de 2 a 4% en cada reciclado térmico.

-Poliámidas (Nylon 6, 6-6, 6-12): No tolera la contaminación con otros materiales. Se oscurece con el reciclado térmico, pero retiene sus propiedades físicas dentro de un amplio margen de condiciones



-Acrílicos : No toleran la contaminación, se reprocesan con facilidad.

-Policloruro de vinilo rígido (PVC) : De difícil reutilización y gran incidencia sobre la calidad de los artículos acabados.

#### 4.3 TIPOS DE RECICLADO DE PLÁSTICO

Conforme se mencionó en el capítulo 2 el reciclado de plásticos puede clasificarse de acuerdo a la procedencia de los residuos y a las técnicas utilizadas para su recuperación de la siguiente forma:

- Primario
- Secundario
- Terciario
- Cuaternario

A continuación se presentan con mayor detalle cada uno de ellos.

##### 4.3.1 RECICLADO PRIMARIO

El reciclado primario se define como el aprovechamiento de los residuos en la misma línea de producción y con la misma aplicación a la que estaba inicialmente destinado el material de partida. Se aplica generalmente a los residuos industriales ( recortes, rebabas, etc.) que prácticamente no han sufrido degradación y por ende no incide en forma visible en la reducción

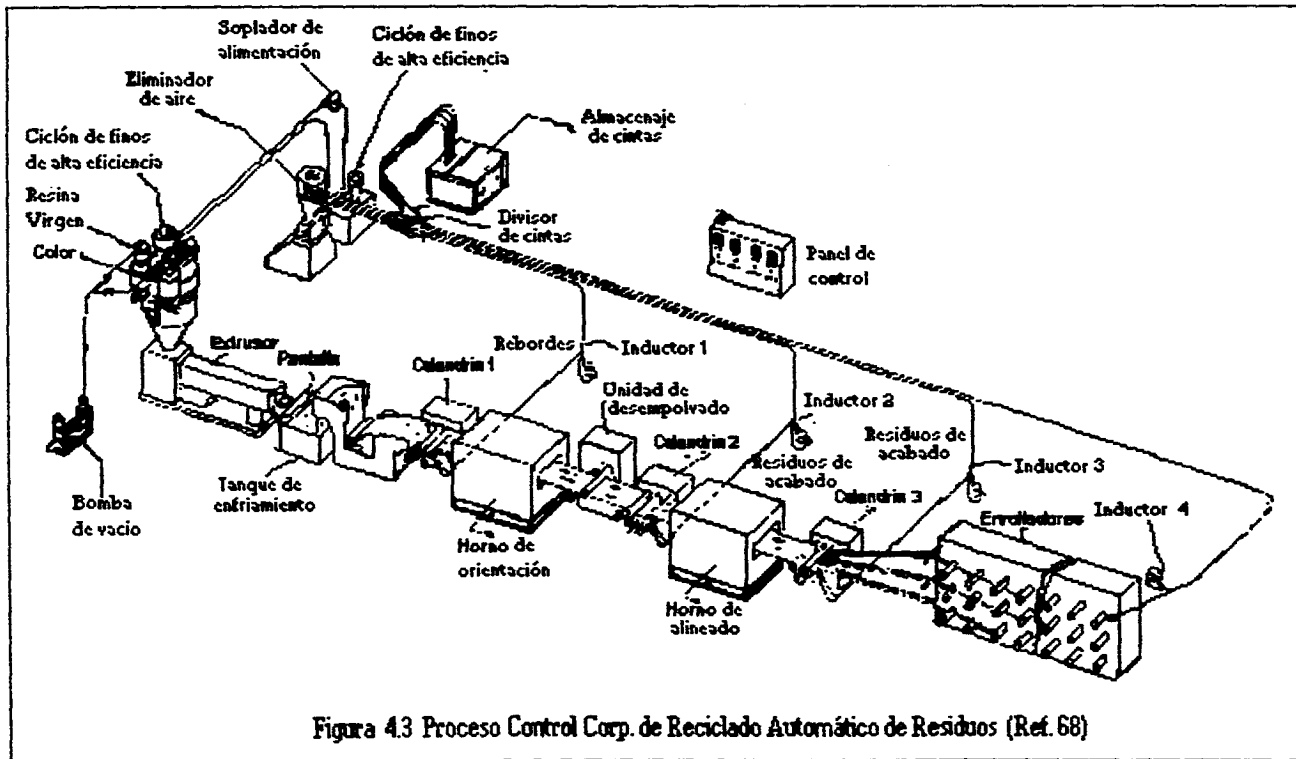
de los residuos domésticos.

Se utilizan residuos no contaminados que generalmente se combinan con material virgen en distintas proporciones, dicha combinación se realiza en ocasiones en la propia industria productora del residuo y en otras mediante su venta a terceros.

Para asegurar una alimentación uniforme debe considerarse un cierto nivel mínimo de almacenamiento. Del almacén el material se lleva a la zona de mezclado donde se combina con resina virgen en una relación determinada y actualmente incluso se recomienda una reformulación.

Entre otros la "CONTROL CORPORATION" ha desarrollado un sistema automático de reciclado muy efectivo en residuos plásticos de baja densidad, que transporta los residuos en forma neumática y que posee un sistema de alimentación diseñado para combinar el material virgen con el reciclado (se muestra en la figura 4.3). Este se alimenta por gravedad a través del tubo donde se encuentra una varilla con aspas y el inicio de la extrusora. El material virgen se alimenta a la extrusora más adelante facilitando el proceso de compactación.

Un paso vital para poder llevar a cabo el proceso descrito es la molienda de los plásticos hasta tamaños de partícula cercanos al de material virgen, dicho molido estará en función del tipo de molino y el tiempo de procesado. Existen varios tipos de molinos y



cortadoras que se diferencian entre sí por su capacidad, forma de las piezas a granular y presentación física del residuo plástico.

Las cortadoras, como se puede ver en la figura 4.4, constan de una tolva, una cámara de cortado, una criba y un motor. La forma de la tolva se diseña en función de la forma del material que se va a alimentar. Puede contar además con algún mecanismo de alimentación en especial cuando trabaja con materiales de baja densidad como espumas.

El molido en sí ocurre en la cámara de corte, que está constituida por un material muy resistente, generalmente las paredes son de acero. El diseño de esta cámara varía según el fabricante pero los tipos más usuales son la de caída directa (straight down) que presenta el problema que el material puede ser expulsado al exterior, la de alimentación tangencial y la vertical. En esta el rotor es vertical y una cuña ayuda a que el material entre en la cámara.

Existen dos formas de montar las cuchillas (que se muestran en la figura 4.5): Radial, que se emplea para materiales rígidos, y el tangencial que se utiliza generalmente para materiales ligeros. Pueden tenerse dos o más cuchillas que aumentan la capacidad pero disminuyen el volumen efectivo de la cámara, por ello generalmente se utilizan dos o tres cuchillas máximo, que pueden ponerse en concordancia con cuchillas fijas montadas sobre la cámara.

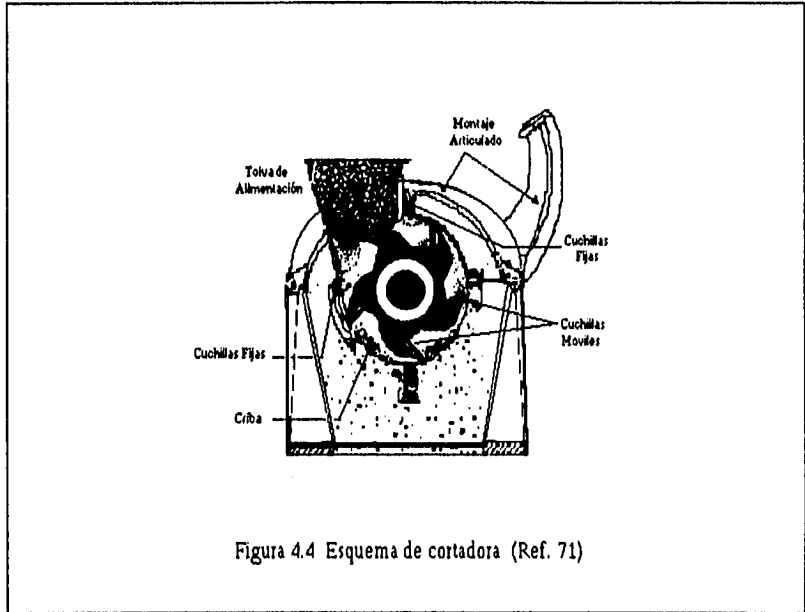


Figura 4.4 Esquema de cortadora (Ref. 71)

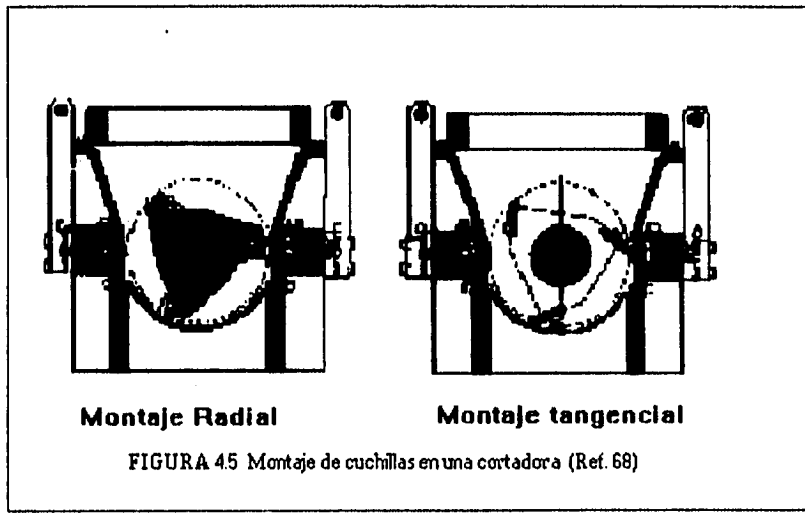


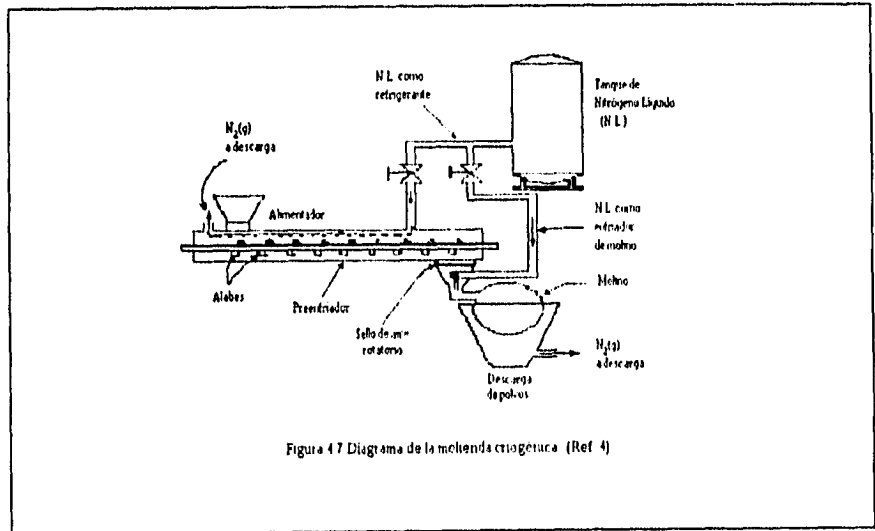
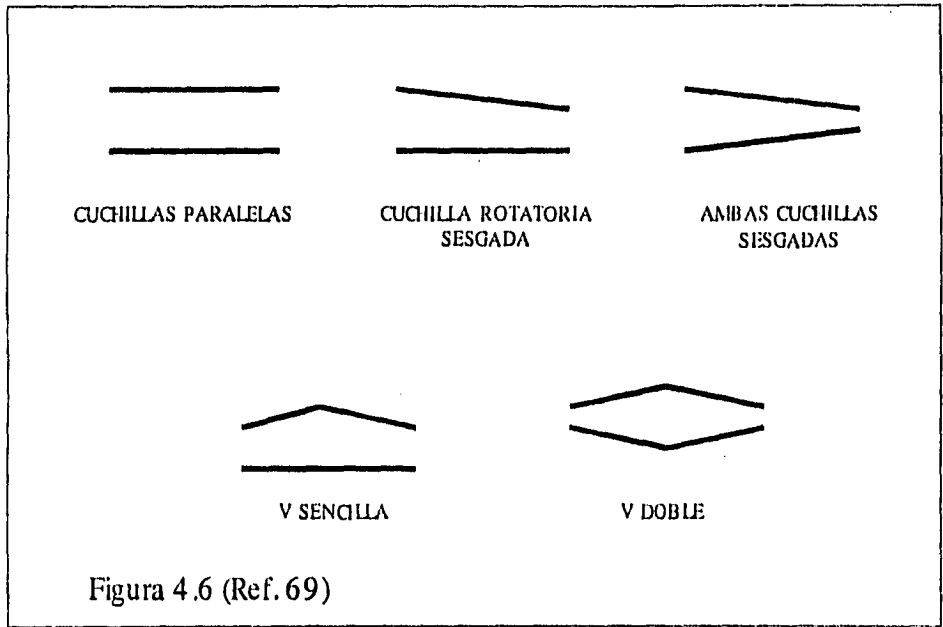
FIGURA 4.5 Montaje de cuchillas en una cortadora (Ref. 68)

la posición de las cuchillas que se muestran en la figura 4.6. Se debe señalar que algunos materiales presentan problemas para el molido, ya sea por sus propiedades físicas (bajo punto de fusión) o debido a su baja densidad, que requieren técnicas especiales.

Uno de los materiales que precisan de equipo especial son los desechos de baja densidad (películas, fibras o espumas). Estos pueden molerirse ya sea mediante extrusión, utilizando un diseño especial de tornillo o compactador ajustado a la tolva de alimentación o calentando y fundiendo el material mediante el calor generado en el proceso de molienda.

Dentro de el reciclado primario se ha desarrollado una técnica especial conocida como la molienda criogénica, que consiste en someter los materiales a bajas temperaturas para aumentar su fragilidad.

Esta técnica se emplea para producir polvos de hasta 30 mallas o más finos. Requiere de una tolva, un alimentador que también funciona como un preenfriador y una cortadora donde se inyecta directamente el líquido criogénico. El cual normalmente es nitrógeno, aunque también puede ser dióxido de carbono sólido o refrigeración mecánica. Debido a la baja transferencia de calor, la refrigeración mecánica no es interesante comercialmente. El dióxido de carbono se utiliza comercialmente pero no es tan eficiente con respecto al nitrógeno líquido, que se puede controlar más fácilmente y como resultado logra una mejor transferencia de calor.



ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Entre los que han desarrollado este proceso se encuentran AIR PRODUCTS y UNION CARBIDE con variaciones mínimas. El proceso se ilustra en la figura 4.7. Por otro lado en la tabla 4.2 se ilustra la cantidad de nitrógeno necesaria para distintos plásticos y por ende el costo relativo de la molienda criogénica en distintos materiales.

El proceso de molienda criogénica tiene como principal ventaja una menor degradación del material al no someterlo a temperaturas altas con lo que se evita agregarle historia térmica.

Tabla 4.2 Requerimientos de la molienda criogénica

Material	Consumo de N <sub>2</sub> kg N <sub>2</sub> /kg polim.	kg N <sub>2</sub> kg CO <sub>2</sub>	Temp. de Fra- gilización C	Tamaño de par- tícula MALLAS
PEBD	2.5-3.5	0.75	-56	80
PEAD	1	0.3	-45	40
PP	1.2	0.36	-51	40
PVC	0.7	0.21	-45	40
ABS	0.5	0.15	-65	20
PA	2	0.6	-73	80
PC	1.5	0.45	-101	40
PET	1	0.3	-60	40

Entre los problemas que presenta reciclado primario están:

- Degradación del material debido al nuevo ciclo de procesado (con excepción de la molienda criogénica)
- Contaminación del plástico reprocesado
- El manejo de residuos con una baja densidad aparente (espumas, películas, botellas)

Como ventajas está obviamente el ahorro provocado por el uso



de material que de otra forma debería ser desechado, disminuyendo el consumo de polímero virgen y evitando el gasto de disposición de estos residuos.

Los cambios observados en las propiedades físicas de los plásticos, después de someterlos a altas temperaturas, se deben a cambios en su estructura causados por:

- Reducción de peso molecular por rompimiento de cadenas poliméricas.
- Aumento del peso molecular por entrecruzamiento.
- Formación de insaturaciones o ciclos por reacciones de las cadenas laterales.

Esto ocasiona en los plásticos cambios de viscosidad del fundido, cambio de propiedades físicas, variaciones en el color y disminución de la resistencia química.

#### 4.3.2 RECICLADO SECUNDARIO

Es el procesamiento de polímeros postconsumo con características homogéneas o heterogéneas, es decir, los residuos no son de un solo tipo y/o están mezclados con otro tipo de residuos. Si el proceso se lleva a cabo con polímeros homogéneos las características y los problemas son similares a los del reciclado primario, aunado al riesgo de fotooxidación por el uso de polímero usado.

La procedencia de los residuos para el reciclado secundario es variada pero puede clasificarse como sigue:

- Residuos de basura urbana
- Embalajes retornables
- Mezclas de residuos industriales
- Plásticos contaminados

Así, los motivos que dificultan el desarrollo del reciclado secundario quedan a la vista; los residuos suelen estar muy contaminados con materiales no poliméricos, se encuentran mezclas no compatibles de plásticos y la composición de estos residuos no es constante.

En este caso los residuos se pueden procesar de dos formas, como mezclas o por material. A continuación se describen:

a) Procesado por material

El procesado por material implica la instalación de un proceso de separación y limpieza ya abordado en el capítulo 3 y que es la parte más compleja y costosa. Una vez terminado se muelen los plásticos a un tamaño de partícula no mayor de 0.5 cm y se alimentan a un extrusor que normalmente está diseñado expresamente para reciclado. Los husillos son más grandes al final de la sección de alimentación, con canales profundos para aumentar la compresión del fundido.

Se monta una malla 80-100 al final y se tienen secciones de desgasificación que permiten la eliminación de la humedad y volátiles. Este extrusor podrá generar pellets o acoplarse con otra maquinaria para dar otro producto de mayor valor agregado.

Es necesario aclarar que esta operación no es tan inmediata, normalmente se añade una buena proporción de material virgen además que en la actualidad es preciso añadir reactivos (antioxidantes y estabilizadores) que eviten la degradación y la pérdida de propiedades.

Otra tecnología que también se incluye en el reciclado por material es la coextrusión y la coinyección. En ellas se coloca una capa de material reciclado en medio de dos capas de material virgen, el porcentaje de material reciclado variará entre el 25 y 35% pero permite un ahorro y colabora en el aprovechamiento de residuos.

Este tipo de reciclado es el más difundido, existen un sinnúmero de industrias en el mundo que operan de este modo, de hecho es junto con el reciclado primario el único que se realiza en México.

b) Procesado de mezclas:

El reprocesado de mezclas plásticas ha sido siempre objeto de estudio. La posibilidad de obtener un material o un producto de los residuos plásticos sin separarlos lograría una gran simplificación del proceso con el consecuente ahorro.

Sin embargo las mezclas de diferentes plásticos crean problemas especiales, ya que generalmente resultan incompatibles entre sí. La adición de pequeñas cantidades de material extraño pueden reducir el cuadro de propiedades del plástico dominante

hasta el punto de hacerlo inservible.

Por ser los residuos plásticos una materia prima no constante la investigación que se desarrolla sobre esto se refiere a mezclas previamente separadas de ciertos plásticos o está basado en alguna población específica. Esta situación impide el desarrollo de tecnologías con la rapidez que se requieren.

Aunque si se cuenta con fuentes de desperdicio constante y continua es posible desarrollar un proceso de mezclado obteniendo productos con propiedades uniformes durante periodos grandes.

Existen diferentes métodos (13, 25, 37 y 38) para procesar mezclas de distintos plásticos, que para subsanar las incompatibilidades en el punto de fusión (que no permitiría la recuperación de productos de buena calidad) requiere una clasificación previa por grupos, de modo que uno de los componentes de la mezcla predomine en más del 50%. Por regla general, este plástico es polietileno.

Dichos métodos constan de tres partes:

- Pulverización
- Lavado
- Procesamiento

A diferencia de el reciclado por material en este tipo no se cuenta con una fase de extrusión, la que es sustituida por un procesamiento. Este variará de un método a otro pero siempre se generará un producto con propiedades mecánicas pobres, pero que

tiene una gran resistencia a la biodegradación, por lo que pueden ser usados en ambientes marinos o húmedos para señalamientos y vallas.

Normalmente se utilizan tres tipos de proceso, a saber:

-Vaciado, en este proceso las mezclas primero se plastifican, por medio de calor en un equipo parecido al de extrusión, de ahí se alimenta directamente en moldes que una vez llenos se cierran y enfrían por medio de agua para solidificar al material. El moldeo por vaciado se lleva a cabo a bajas presiones y los moldes pueden ser de hierro.

Los productos que se obtienen tienen espesores de 20 mm o más y un peso de 2 a 10 kg. Esto es adecuado para moldear productos como barras y estacas.

-Prensado, el cual puede ser de dos tipos: por compresión y transferencia. Este proceso es muy similar al de vaciado salvo que se realiza a una mayor presión y es posible el moldeo de productos huecos utilizando moldes macho y hembra con la condición de que tenga un enfriamiento eficiente.

Al trabajar con altas presiones los productos obtenidos mediante este proceso, pueden ser delgados y de forma complicada, lo que permite obtener productos tales como cajas de refresco o tapetes. Si el proceso se utiliza para fabricar barras, planchas o estacas, éstas resultan más fuertes que los productos obtenidos por vaciado.

-Extrusión, este proceso se puede aplicar en mezclas plásticas siempre y cuando se garantice una cantidad de la mezcla más o menos continua y recordando que los equipos de extrusión no podrán ser convencionales, ya que requieren husillos especiales y motores de alta potencia. Un ejemplo de estos es el ET-1 desarrollado por ADVANCED RECYCLING TECHNOLOGY LTD, de Bélgica (25,30) que es un extrusor adiabático capaz de procesar la mayoría de los termoplásticos densificados, incluso aquellos altamente contaminados con residuos.

El proceso asegura un tiempo de residencia mínimo y una baja degradación del mismo. Los componentes en baja proporción como el PVC y PET quedan encapsulados en las poliolefinas mayoritarias donde sirven de refuerzo o carga.

El contenido máximo de PVC es limitado pero con la presencia de estabilizadores cuyas concentraciones pueden llegar hasta el 40%. Otro material que ocasiona problemas es el PS que tiene un límite de 10% mientras que el PET puede estar hasta en un 10%, pero ya se mencionó que prácticamente todo el PET se separa con anterioridad al proceso.

El fundido se introduce en un molde de un conjunto de doce que van dispuestos en una ruleta, mientras uno se llena otro está en compactación y otros en refrigeración mediante baños de agua. Las piezas son expulsadas de los moldes mediante aire caliente.

Los moldes de unos 3.5 m de largo pueden tener varias formas simples, y el producto puede ser usado como soportes o estacas que sustituyan a los fabricados de madera. Tienen un mayor costo pero su resistencia a la corrosión y las bacterias justifica su uso.

Se han reportado otros procesos con pequeñas variantes ( 13, 22) que incluso llevan integrados sistemas de limpieza y selección de plásticos, pero el principio es el mismo.

#### 4.3.3 RECICLADO TERCIARIO

Es claro que uno de los mejores métodos de reciclar el plástico, es recuperar de él lo que lo constituyó: hidrocarburos. Este tipo de proceso es denominado reciclado terciario y es por el momento el método menos desarrollado de los reciclados.

Este empezó a desarrollarse a principios de los 70's motivado por el problema ecológico de la gestión de residuos y la crisis energética. Japón y EE.UU.A. fueron los países punteros en la investigación de este campo y encontrarán varios problemas que lo hicieron poco viable, al menos en este momento. Pero cuando las reservas de petróleo sean menores, es probable que se pueda desarrollar.

A pesar de dichos problemas este tipo de procesos tiene ventajas sobre el tradicional método de molienda y refundido al eliminar impurezas como copolímeros, catalizadores y pigmentos además de anular los efectos de historia térmica como el amari-

llamiento.

El reciclado terciario (también denominado químico) puede llevarse a cabo por vía química ó térmica dependiendo del tipo o tipos de plástico a tratar. Al igual que el reciclado secundario se efectúa en residuos postconsumo a los cuales puede procesar como mezclas (en forma térmica) o como materiales separados (en forma química o térmica). Si se procesa como material separado se precisa de un proveedor o de un proceso previo y tanto en el procesamiento de mezclas como en el de materiales separados es necesario que estén molidos.

La vía química, por otra parte, consiste en el rompimiento de enlaces del polímero por la inserción de moléculas pequeñas como el agua (Hidrólisis) o algún alcohol (Alcohólisis). Este método se aplica en polímeros de condensación como el PET o el Nylon.

La pirólisis consiste en el rompimiento de enlaces a temperaturas altas en ausencia de oxígeno. Se utiliza en polímeros de adición como el PE y el PP. Para llevarla a cabo se pueden usar instalaciones de pirólisis de las industrias petroquímicas cuidando que la alimentación tenga cierta uniformidad y de preferencia se elimine el PVC que puede generar reacciones indeseables y corrosión en los equipos.

En los siguientes capítulos se tratarán más ampliamente estos procesos dado el escaso material que sobre ellos existe.



#### 4.3.4 RECICLADO CUATERNARIO

Este tipo de reciclado consiste básicamente en tomar los residuos combustibles y convertirlos en residuos inertes mediante combustión controlada a altas temperaturas logrando una reducción en el volumen y del 80 a 90% en peso . Esto es prácticamente una incineración excepto en que la energía obtenida con ella se aprovechó, de ahí que se considere como reciclado.

Se puede decir que constituye la última opción de reciclaje de los materiales al aprovechar su alto contenido energético. El valor calorífico de 1 kg de plástico es similar que 1 L de combustible. En la tabla 4.2 se muestran los calores de combustión de algunos materiales en la cual se aprecia que los residuos plásticos son una fuente barata de energía.

Para esta aplicación se han desarrollado gran variedad de incineradores, siendo los más populares los de tipo rotatorio, aunque algunos especialmente diseñados para quemar plásticos trabajan con incineradores de combustión en dos etapas e incineradores tipo jet. En estos equipos es usual que no solo se incinere a los plásticos (sería poco práctico separarlos para luego quemarlos ) sino a todos los residuos domésticos, entre ellos los residuos plásticos contribuyen con más de 30% del poder calorífico (ss).

El fin principal de este aprovechamiento es la generación de electricidad (sz) aunque existen casos donde se usa como cementeras que utilizan las llantas en sus hornos. Todos estos

combustible para el proceso, como en el caso de las empresas incineradores deben contar con equipo lavador de gases que evite descargas de gases tóxicos.

Tabla 4.2 VALOR CALORÍFICO DE ALGUNOS MATERIALES

Material	kJ/kg
<b>Plásticos:</b>	
-Polietileno	46,243
-Polipropileno	46,127
-Poliestireno	41,363
Hule	25,329
Papel Periódico	18,590
Piel	16,730
Papel corrugado	16,266
Textiles	16,030
Madera	15,570
Promedio de residuos municipales	10,460

En particular la combustión de residuos mezclados con PVC produce HCl que requiere de un gasto considerable para la neutralización, tratamiento anticorrosivo y disposición.

## CAPÍTULO 5.- RECUPERACIÓN QUÍMICA

### 5.1 ANTECEDENTES

Para cualquier sociedad basada en la petroquímica la manera ideal de reciclar el plástico es recobrar los elementos que lo constituyeron. Este es, como se mencionó anteriormente, el denominado reciclado terciario. Es un método radicalmente distinto del proceso tradicional, en el cual los plásticos eran molidos y refundidos para ser mezclados con resina virgen o para usos en aplicaciones de menor exigencia.

El reciclado terciario se puede realizar , como ya se vió, por dos caminos: el químico y el térmico. En este capítulo se revisará el reciclado químico y en el capítulo 6 el térmico. Cada uno se aplica en distintos materiales y presenta características muy distintas entre si.

La recuperación química de los polímeros es un tipo de reciclado no tan conocido y que sin embargo según analistas (6,51), es de los que mayor proyección tienen en el futuro próximo. Su principal ventaja estriba en la eliminación de contaminantes y de historia térmica de los materiales, lo que le permite ser utilizado en las mismas aplicaciones a las que fue destinado originalmente.

En la recuperación química se efectúa el rompimiento de la cadena polimérica por solvólisis que solo es posible en plásticos

con grupos químicos susceptibles de reaccionar como ocurre en los polímeros de condensación

Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son los poliuretanos, los poliésteres, policarbonatos y poliamidas. Si bien debe indicarse que dicha reacción ocurre en condiciones extremas y solo se han desarrollado procesos de este tipo para los plásticos con mayor proyección de reciclado, básicamente el PET, el poliuretano y algunas poliamidas.

Los residuos de polímeros de condensación pueden regasarse a sus materias primas debido al equilibrio natural de la reacción usada para sintetizarlos. El solvente utilizado en la reacción de solvólisis determina la naturaleza de los productos obtenidos. Las tres reacciones solvolíticas más comunes son:

- Alcohólisis
- Hidrólisis
- Glicólisis

Los procesos de solvólisis tienen las siguientes ventajas sobre la pirólisis:

- La composición del producto es más uniforme y fácil de controlar
- Normalmente se requieren menos operaciones de separación y purificación.
- No se necesitan grandes inversiones de capital.
- La planta puede trabajar con capacidades bajas y aún así ser costeable

Su principal defecto es que requiere una alimentación relativamente limpia y uniforme, con ello queda descalificada para el tratamiento de mezclas.

El desarrollo en este campo se ha orientado en dos materiales especialmente, el poliuretano y los poliésteres. En E.E.U.U.A.. El desarrollo de procesos de depolimerización se ha enfocado en el PET, ya que una buena cantidad de éste, puede ser recuperado de los residuos domésticos. Aunado a esto un factor que promovió al desarrollo de este tipo de procesos es la aprobación de la Administración de Drogas y Alimentos (FDA por sus siglas en inglés) para aplicar este material recuperado en la elaboración de envases para alimentos.

Así por ejemplo, para el reciclado químico de los residuos de PET, se han utilizado la metanólisis, la hidrólisis y la glicólisis en exceso de dioles.

En lo que se refiere al poliuretano, la Dow Plastics, desarrolló un nuevo proceso de reciclado, que produce polioles a partir de espuma de poliuretano, rígida o flexible. Hasta el momento los desarrollos y patentes para el reciclado de poliuretanos, como hidrólisis, glicólisis, aminólisis y acidólisis se limitaban a espumas rígidas.

Debe hacerse hincapié en que el gobierno de E.E.U.U.A., a través del Departamento de Energía, ha estimulado la investigación

de materiales susceptibles de ser reciclados por recuperación química y en la forma de efectuarlo.

Entre los grupos que trabajan en este ramo estan Yulong Wu, G. Tesoro y el grupo de química de la Universidad Politécnica de Brooklyn, han desarrollado termofijos diseñados especialmente para ser recuperados, sus investigaciones han cubierto resinas epóxicas curadas mediante agentes de entrecruzamiento de enlaces (crosslinking) con disulfuro, que reducen el punto de solubilidad y permiten por medio de oxidación o modificación química la obtención de un termofijo de propiedades satisfactorias.

Trabajos subsecuentes han demostrado que el concepto puede extenderse a poliimidas que contengan enlaces disulfuros.

## 5.2 REACCIONES DE SOLVÓLISIS

Como se mencionó anteriormente las reacciones de depolimerización pueden ser de hidrólisis, alcoholisis (normalmente efectuada con metanol) o glicólisis (principalmente etilenglicol), se ve que cualquiera de estas reacciones se efectúa con moléculas pequeñas y polares.

Ciertos factores pueden afectar el rendimiento de las reacciones (59), por ejemplo el espesor de película, la morfología del polímero (cristalinidad y orientación), humedad relativa, concentración de ácido o alcalí, constante dieléctrica del polímero, la presencia de grupos funcionales dentro del mismo,

tipo y número de dichos grupos, efectos electrostáticos y estéricos, adsorción del agua en el polímero y la conformación de la cadena.

Así McMahon (59), en sus estudios de hidrólisis del PET encontró que a mayor espesor de película menor rendimiento de la reacción y que para un espesor dado el rendimiento está fuertemente influenciado por la humedad adsorbida en el polímero.

Ravens (59) por su parte reportó (también para el PET) la influencia de la orientación y cristalinidad del polímero en el rendimiento de la reacción obteniendo el siguiente rendimiento:

R. de polim. amorfo y sin orientación	>	R. de polim.cristalino y sin orientación	>	R. de polim.crist. con orientación
--	---	---	---	---------------------------------------

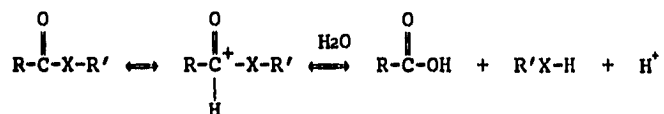
Es claro que entre las reacciones de depolimerización las más estudiadas sin duda son las de hidrólisis, y este estudio se debe más a pruebas de degradación que a la búsqueda de rutas de recuperación química.

Las proteínas y celulosa fueron a los primeros polímeros en los que se estudió su hidrólisis. Posteriormente se extendió a los polímeros sintéticos como poliamidas, poliésteres, poliacrilatos y poliuretanos.

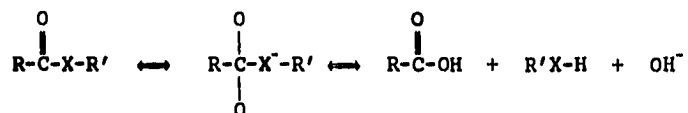
Dichos estudios son llevados en polímeros en fase sólida (generalmente películas) con soluciones acuosas en un amplio

intervalo de pH, desde condiciones ácidas y neutras hasta alcalinas. Generalmente la hidrólisis ácida y la neutra presentan características similares, mientras que la alcalina es completamente diferente.

La hidrólisis con catálisis ácida empieza con el ataque de un protón (H<sub>3</sub>O) en un grupo éster o amida (X).



Por su parte la hidrólisis alcalina es iniciada con un anión (OH<sup>-</sup>) en el carbono del grupo carbonilo



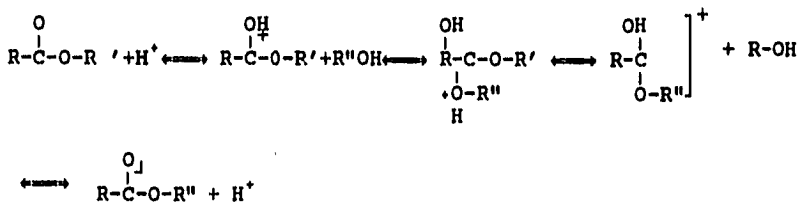
La hidrólisis tiene un caracter estadístico cuando todos los puntos susceptibles de hidrolizarse son equivalentes, pero normalmente el ataque ocurre en los grupos finales del polímero o en fallas de la estructura del mismo.

En lo que se refiere a las reacciones de alcoholisis y glicólisis, estas presentan similitudes en su mecanismo, no así en los productos obtenidos. El mecanismo es el de una transesterificación y sigue el tipo general siguiente.

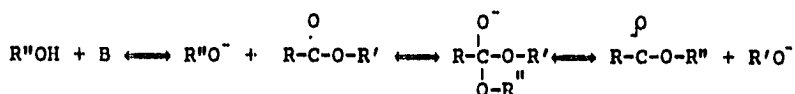




La transesterificación puede ser catalizada por ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HCl seco) o bases. En la catalizada con ácido ocurren las siguientes reacciones:



Mientras que en la catalizada por bases se postula el siguiente mecanismo:



### 5.3 PROCESOS DE HIDRÓLISIS

La hidrólisis trata de recuperar en forma directa las materias primas provocando la reacción de moléculas de agua en los puntos de unión del material inicial. Todos los plásticos hidrolizables como las poliamidas, poliésteres, policarbonatos, poliureas y poliuretanos son resistentes a la hidrólisis bajo condiciones normales, por ello es necesario usar condiciones extremas.

Al igual que en los procesos de recuperación térmica los de recuperación química requieren fases de preparación de material que incluyen el lavado y la molienda de los residuos, que como ya se mencionó, inciden en forma importante en el rendimiento del

proceso. Otro aspecto a considerar es la forma de alimentar los residuos, especialmente cuando se piensa trabajar en forma continua, para ello se utilizan alimentadores de tornillo.

A continuación se presenta una revisión de los procesos más comunes, así se tiene:

a) Procesos para el PET

Casi todas las tecnologías de recuperación por hidrólisis de PET, requieren de condiciones ácidas o al menos neutras con la obtención de ácido tereftálico y etilenglicol. Hay que recalcar que no se encontraron referencias de algún proceso industrial que utilice la hidrólisis del PET.

Dentro de los estudios reportados de hidrólisis de PET está el realizado por Yoshioka, Sato y Okuwaki de la Universidad de Tohoku en Japón (44). En este trabajo se presentan los resultados de una investigación sobre el rendimiento de la hidrólisis con diferentes concentraciones de  $H_2SO_4$  y con tiempos de residencia que fluctúan de 1 a 10 horas.

En lo que se refiere a la concentración de ácido los resultados fueron los siguientes:

-La conversión a ácido tereftálico fue muy pequeña a concentraciones menores de 5 M. Esta se incrementa rápidamente a 48.7% a 6 M y 95.5% a 7 M, a 10 M la conversión es de 100%, con la correspondiente generación de etilenglicol.

El efecto del tiempo de reacción se investigó a una concentración 7 M. En las primeras dos horas no se observó una degradación del polímero pero a partir de la tercera hora ésta se incrementa rápidamente. La explicación de esto es que la degradación aumenta por el incremento del área específica de reacción.

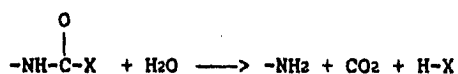
En lo que se refiere a la hidrólisis neutra López Castillo (70) basado en la patente de Rosen efectuó la hidrólisis de botellas de refresco cortadas (trozos de 3 a 4 cm) en un reactor PARR de 2L de capacidad con una chaqueta de calentamiento con reóstato y agitador mecánico en exceso de agua. La reacción se efectuó a 240 C durante dos horas con una presión de 40 kg/cm<sup>2</sup>. El resultado fue una mezcla de ácido tereftálico, agua y glicoles que presenta bastantes dificultades para separar, circunstancia que también reportó Richard (64).

#### b) Procesos para el Poliuretano

El poliuretano es la resina termofija más utilizada por su multitud de aplicaciones en varias industrias. Se forma por la reacción controlada de isocianatos y polioles multifuncionales. Si durante la reacción hay algún equipo de soplado se produce una espuma con una gran variedad de aplicaciones.

En este contexto la hidrólisis de la espuma de PU es muy atractiva dado su extenso uso, su baja densidad y los valiosos productos que se recuperan de la misma.

Esto motivó que desde mediados de los 70's Leverkusen y Mahoney (69) estudiaran la hidrólisis del poliuretano con vapor sobrecalentado. Dicha hidrólisis se efectúa de acuerdo a la ecuación general:



donde X representa un poliol o un enlace -NH. Se mezclaron el poliuretano de baja densidad con vapor sobrecalentado durante 15 minutos, tras los cuales la espuma se convirtió en un líquido más denso que el agua. Mahoney reportó que el líquido contenía entre 65 y 85% de la toluendiamina teórica y el 90% del óxido de polipropileno. La formación de la amina mostró una cinética de pseudo primer orden en el rango de 160 a 190C de la siguiente forma:

$$\frac{d(\text{TDA})}{dt} = K' \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{-NH-C} \end{array} \right]$$

donde lo representado entre paréntesis es la cantidad total de urea y enlaces poliuretano que no han reaccionado. En la figura 5.1 se presentan los rendimientos de toluendiaminas a varias temperaturas.

Este proceso es el que ocupó la General Motors (Figura 5.2) para construir una planta. En ella la espuma molida entra al reactor donde es hidrolizada en contacto con vapor a 315 C. Los polioles son recuperados directamente como líquidos relativamente libres de agua y aptos para reusarse después de ser enfriados y filtrados.

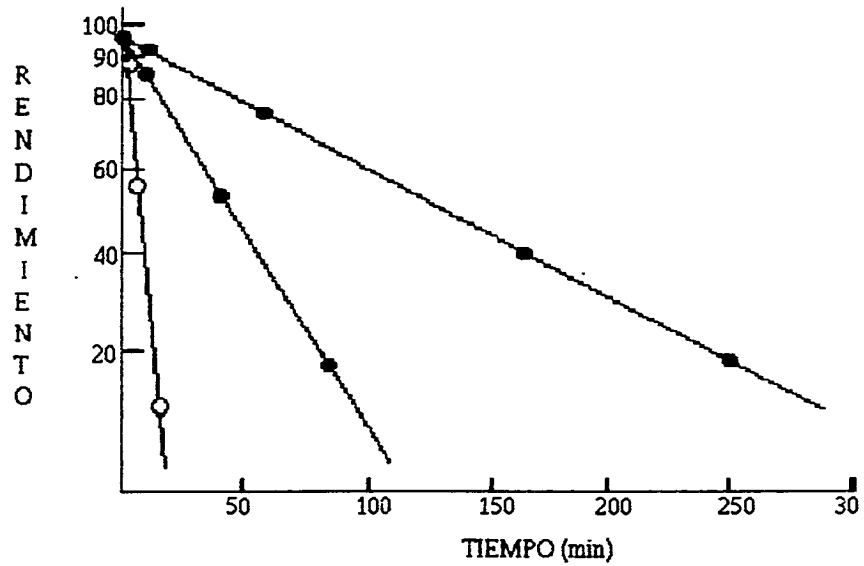


Figura 5.1 Resultados de hidrólisis del Poliuretano

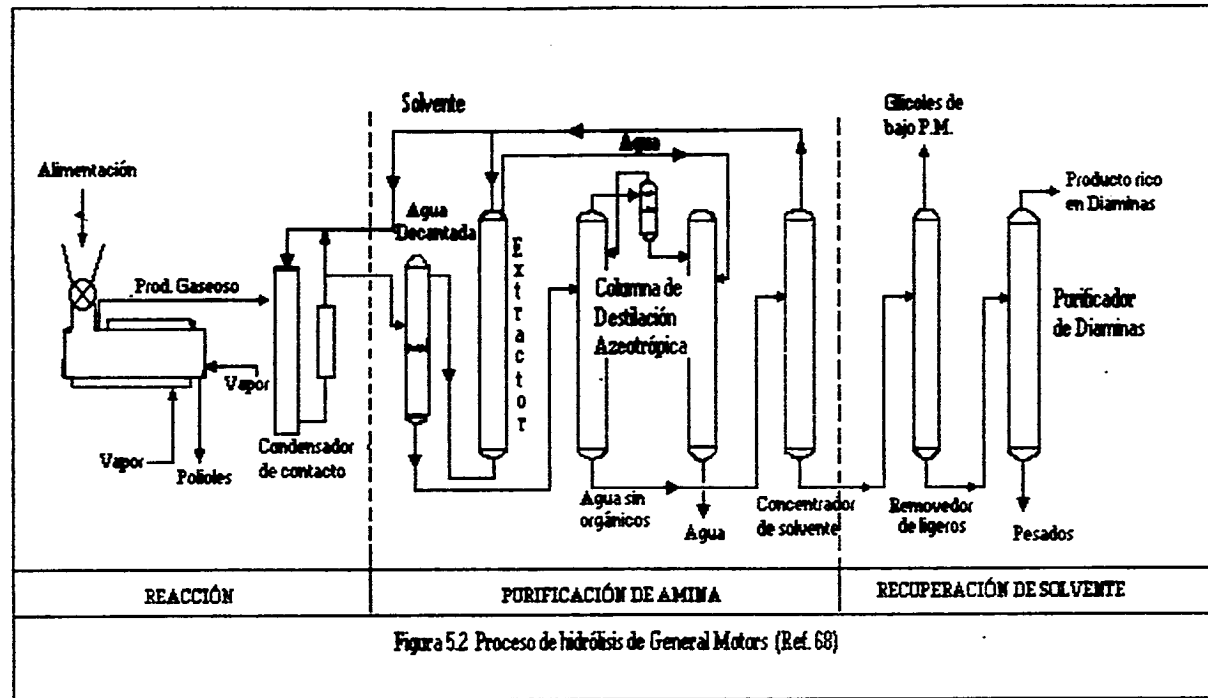


Figura 5.2 Proceso de hidrólisis de General Motors (Ref. 68)

Los vapores pasan del reactor a un condensador de rocío en donde se pone en contacto con anilina o alcohol bencílico. Posteriormente se pasa a una sección de separación donde se separan los solventes, el agua y los productos orgánicos. Por destilación de la fracción orgánica se obtienen diaminas (el producto principal), glicol y cenizas.

Por su parte Leverkusen (55) diseñó un reactor continuo de hidrólisis (Figura 5.3) utilizando un extrusor de doble tornillo como cámara de reacción. El extrusor está diseñado para temperaturas superiores de 300 C y a la presión resultante, proporcionando un tiempo de residencia de 5 a 30 min.

La parte inicial del extrusor comprime la alimentación y la lleva a la zona de hidrólisis. El agua requerida para la hidrólisis es bombeada a contracorriente de la alimentación. El sólido comprimido es transformado en un fundido que se humedece con los discos de amasado del tornillo. El material hidrolizado abandona el extrusor a través de una válvula de relevo de presión controlada, éste consiste principalmente de poliéster y amina.

El rendimiento obtenido es excelente, cerca del 100% del poliéster y 90% de la amina es recuperado. El producto obtenido puede reusarse directamente o combinarlo con material fresco con los beneficios consecuentes.

La separación de estos productos puede lograrse por tres vías:

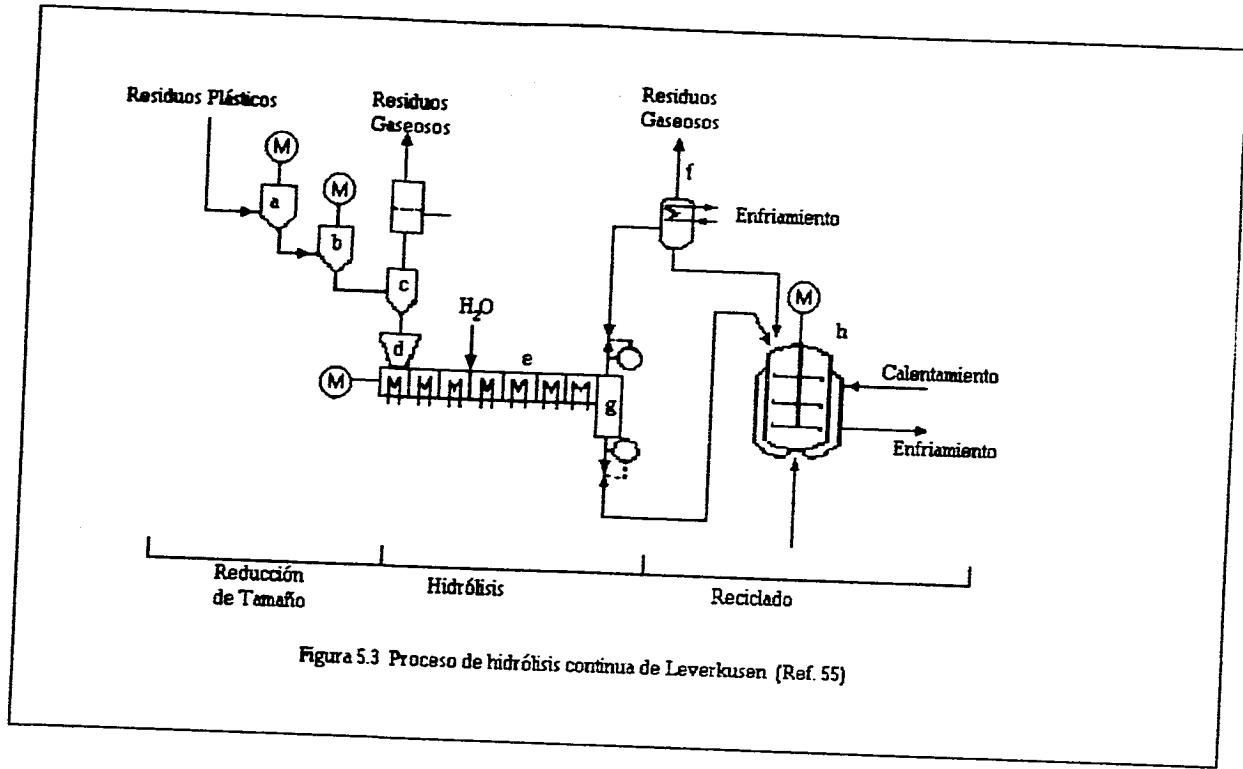


Figura 5.3 Proceso de hidrólisis continua de Leverkusen (Ref. 55)



-Remoción de la amina por destilación, seguida de la purificación del poliéster.

-Precipitación de la amina (por medio de una reacción con ácido) seguida por la filtración del precipitado.

-Separación por solventes de alguno de los componentes.

#### c)Otros

Zimmer AG (Frankfort) ha desarrollado un proceso que convierte nylon 6 de los tapetes (con un contenido de nylon de 40 a 80%) a caprolactama. Este proceso efectúa una reacción de catalisis ácida, a una temperatura entre 536 y 752 F; la caprolactama obtenida es filtrada y purificada con un tratamiento químico y posterior destilación. Este proceso ha tenido éxito a nivel laboratorio y se piensa establecer una planta semicomercial con capacidad de 10 a 20,000 ton./año.

Por otra parte Tesoro y Wu (47) han desarrollado poliésteres insaturados con una combinación de anhídrido maleico y ftálico que reacciona con 1,2-propano diol en una relación 1 /1 /2.25 en mol que se curó con agentes comerciales.

Se efectuaron reacciones de hidrólisis del poliéster en un sistema de solventes mezclados (butanona-agua) dentro de un autoclave de acero inoxidable con una temperatura entre 220 y 275C por un tiempo de 2 a 6 h. La relación polímero-solvente fue de 1/10 a 1/20 g/ml. Después de la hidrólisis el producto se separó en dos fases, la fase superior (butanona) contenía oligómeros y algo de ácido ftálico; la fase inferior (agua) tenía

principalmente ácido ftálico. La ventaja de este proceso es que se efectúa en un medio neutro.

#### 5.4 PROCESOS DE GLICÓLISIS

Ante la dificultad de recuperación de los productos de la hidrólisis se han desarrollado otros métodos que faciliten su recuperación posterior, entre ellos esta la glicólisis. A continuación se revisan los procesos desarrollados de acuerdo al material:

##### - Glicólisis del PET

Un proceso disponible para el reciclado de PET es el desarrollado por Goodyear que consiste en una glicólisis que combina un 25% de residuos y el resto de material virgen.

R.E. Richard (Ref. 64) describe el proceso desarrollado por Goodyear, que involucra la depolimerización de PET utilizando dietilenglicol, la purificación de los oligómeros resultantes y su repolimerización en presencia de materias primas vírgenes.

Con este proceso se obtiene un producto con 10 a 20% de PET reciclado que posee propiedades comparables a las del polímero virgen que puede usarse incluso en contenedores para alimentos.

El desarrollo de esta tecnología inicia desde la recolección y limpieza de los residuos. La fuente principal de residuos de PET son las botellas de refresco. Este es sometido a un proceso de limpieza que consta de los siguientes pasos:

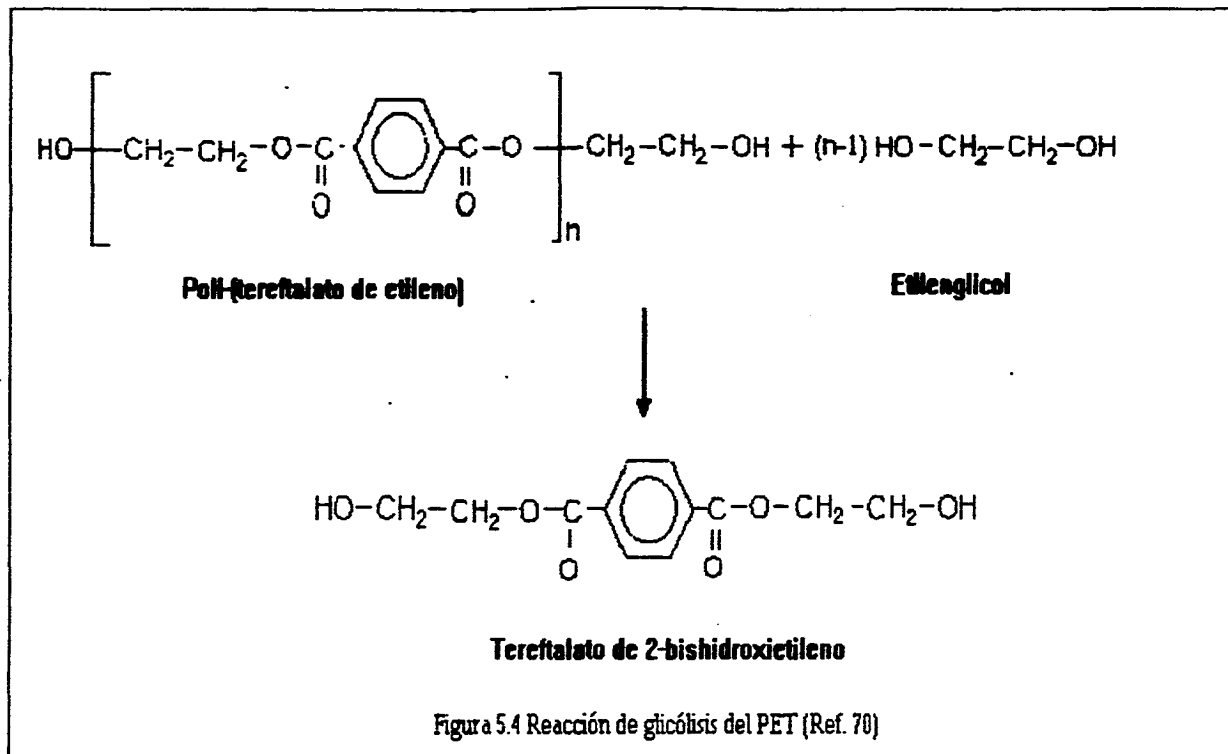
- Remoción de etiquetas, lograda por medio neumático.
- Separación por flotación, aprovechando la mayor densidad del PET (1300 g/L) comparada con las poliolefinas.
- Lavado Caústico, para remover el adhesivo de las etiquetas.
- Enjuagado y separación por flotación, que remueve el ácido y elimina las trazas de contaminantes.
- Remoción de aluminio, por medios electrostáticos.

Las características del material a procesar son las siguientes:

Contaminante	Máximo (en peso)
Agua	1 %
PET verde	1000 ppm
EVA	10 ppm
PEAD, PP	20 ppm
Aluminio	1 ppm
PVC	no detectable

Aparte de estos elementos se encuentran trazas de metales usados como catalizadores y estabilizadores, entre ellos los que destacan son el antimonio y el cobalto.

El proceso de glicólisis difiere ligeramente de los anteriores, por que no lleva a la formación de especies químicas simples, sino a la obtención de bis(2-hidroxiethyl) tereftalato (Figura 5.4) y oligómeros. Las cantidades de cada producto variara según la cantidad de etilenglicol añadido a la reacción.



Una variación consiste en realizar un proceso de glicólisis/repolimerización. Después de la glicólisis, se dá un tratamiento de purificación para repolimerizarlo en presencia de ácido tereftálico y etilenglicol vírgenes. A continuación se proporcionan las propiedades físicas del PET con material reciclado de primera generación (63)

Propiedad	Cantidad de PET reciclado		
	0%	10%	20%
IV (dL/g)	0.84	0.88	0.87
Trundido	254	253	253
DEG (%mol)	1.22	1.39	1.63
Metales (ppm)			
Sb	208	196	222
Co	18	23	33
Mn	No detect.	No detect.	7
P	10	16	35

Este proceso esta avalado por la Administración de Drogas y Alimentos de E.E.U.U.A. para obtener PET grado alimenticio, lo cual le da un valor prácticamente equivalente al material virgen.

#### - Glicólisis del Poliuretano

La necesidad de separar las amins y los glicoles obtenidos en la hidrólisis de los poliuretanos constituye un serio obstáculo para su uso.

Este obstáculo puede ser eliminado con la recuperación del

poliuretano por glicólisis. La glicólisis es un proceso relativamente simple en el cual la espuma de poliuretano se descompone a una temperatura entre 185 y 200 C en presencia del glicol apropiado.

La química de la glicólisis implica una transesterificación de los grupos carbonilos en la espuma de poliuretano usando glicol como solvente. De esta reacción se obtiene tan solo una mezcla de polioles que no requiere separación y que puede ser reutilizada en combinación con material virgen.

El glicol recuperado por glicólisis produce espumas prácticamente indistinguibles de las obtenidas con material virgen. La glicólisis puede aplicarse en poliuretano rígido y flexible además de las espumas de isocianurato.

A nivel industrial la glicólisis es bastante simple. La espuma precortada o pulverizada es alimentada al reactor caliente que contiene el glicol a una temperatura entre 185 y 210 C bajo una atmósfera de nitrógeno.

La cantidad de alimentación será función del tipo de agitación con que cuente el reactor, ya que ésto determinará su eficiencia de transferencia de calor y masa. Debe recalcarse que un buen mezclado es vital ya que la espuma no se humedece fácilmente y presenta tendencia a flotar en la superficie del glicol. La glicólisis de poliuretano puede ser catalizada por ciertos compuestos organometálicos y/o aminas terciarias.

Se presenta en la figura 5.5 un diagrama de bloques de un proceso que ocupa los residuos de poliuretano obtenido por moldeado con inyección reactiva (RIM por sus siglas en inglés). Este proceso es llamado de tres corrientes (three-stream), en el se obtiene nuevamente poliuretano RIM.

En la primera corriente se tiene el isocianato, en la segunda el residuo molido combinado con poliol (polihidroxiálcohol) y en la tercera se mezclan la dietil toluendiamina (DETDA) que sirve como extendedor de cadena con el catalizador y el agente desmoldante.

El motivo de las tres corrientes es el evitar reacciones no deseadas de el residuo tanto con la DETDA, que es un solvente bastante polar y que puede ser adsorbido por el residuo, como con el isocianato que con la práctica ha demostrado que da reacciones laterales que afectan al producto.

Este proceso puede aplicarse incluso en residuos pintados sin demérito de las propiedades del producto obtenido, tanto en propiedades mecánicas como de superficie.

Este reciclado además del beneficio ambiental reduce los costos del poliuretano RIM, como se aprecia en la figura. El ahorro se debe a la menor inversión en materias primas que subsana el gasto de equipo adicional y mayor consumo energético en un corto plazo.

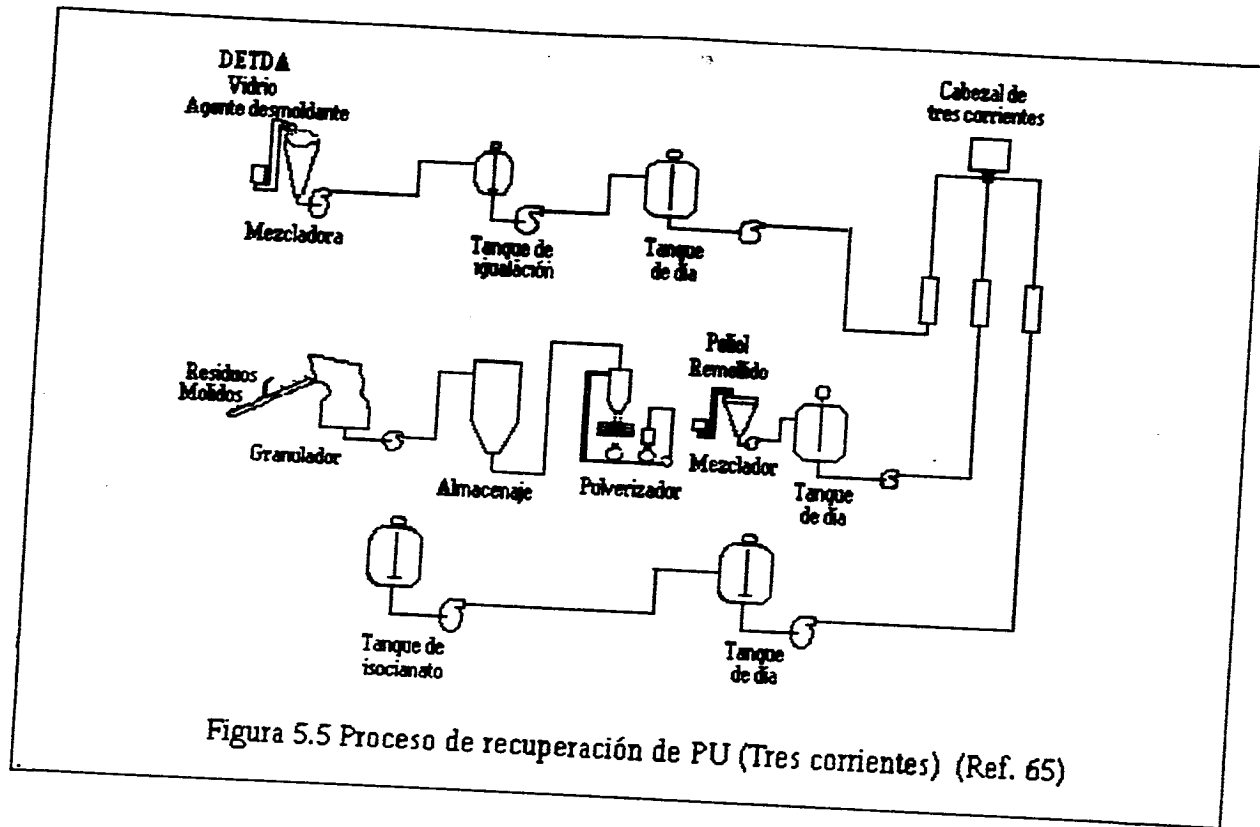


Figura 5.5 Proceso de recuperación de PU (Tres corrientes) (Ref. 65)



Las condiciones de trabajo de este proceso se dan en la siguiente tabla.

Condiciones de Moldeo	
A: Isocianato, Temperatura (°C)	38-42
B: Polioliol/Residuo, Temperatura (°C)	46-49
C: DETDA/Catalizador, Temperatura (°C)	35-37
Peso de producto (kg)	5.77
Velocidad de inyección (kg/s)	5.4
Presión de inyección (MPa)	13-16
Relación de Alimentaciones, A:B:C	1.00/0.90/0.34
Tiempo de Demoldado (s)	30

Otro proceso que utiliza la glicólisis es el presentado por Simioni, en el cual se utiliza el producto de la glicólisis en la elaboración de nuevas espumas rígidas después de una esterificación con ácido adípico.

#### 5.5 PROCESOS DE ALCOHÓLISIS

Lo que ocurre en una alcoholisis es una reacción de transesterificación. Esta puede llevarse a cabo con diversos alcoholes, según el que se utilice será el producto obtenido. Como en los anteriores casos los principales desarrollos han sido orientados al PET y el PU.

#### -Recuperación del PET

Eastman Kodak Co. por más de una década ha efectuado la metanólisis para recobrar las materias primas básicas de los poliésteres, dimetil tereftalato y etilenglicol a un precio competitivo con respecto al material virgen.

El DMT (dimetil tereftalato) puede someterse a destilación y recristalización para obtenerlo grado polímero. El etilenglicol generalmente es vendido para otra aplicación como por ejemplo anticongelante.

Por su parte Du Pont tiene una planta funcionando con una capacidad de 6.8 millones de toneladas que recupera DMT y EG a partir de PET.

#### -Recuperación del PU

Otra forma de degradar los poliuretanos se obtiene por alcoholólisis, produciendo un alcohol polihidroxiílico y pequeños fragmentos de uretano formados por transesterificación. En esta reacción no se forma el CO<sub>2</sub>.

Si el alcohol utilizado es un diol, los fragmentos de uretano contienen grupos hidroxilos terminales, y estos polihidroxi alcoholes pueden convertirse directamente a poliuretanos con la adición de isocianatos y con proporciones variables de polihidroxi alcoholes.

Poliésteres y poliamidas pueden ser alcoholizados del mismo modo. Las poliamidas se desdoblan para dar grupos amino terminales en vez de los grupos hidroxilos, y en cualquier caso la obtención de monómeros solo se logra con un exceso del diol.

El proceso desarrollado por Dow (Figura 5.6) realiza un procedimiento para convertir la espuma de los asientos de automóvil en polioles que pueden ser utilizados en moldeo de baja densidad.

Esta técnica se consigue mediante un proceso de dos etapas. En primer lugar el polímero es triturado con una amina y el catalizador, convirtiéndose en una emulsión-dispersión muy concentrada de carbonatos, ureas, aminas y poliol.

Posteriormente se alcoxila a fin de obtener un poliol de baja coloración y notablemente funcional. El proceso se ha probado en un reactor de acero inoxidable de 20 L aunque se planea una prueba a mayor escala en un reactor de 800 L.

De los productos obtenidos la porción de poliol (poliéster o poliéter) puede usarse directamente en la elaboración de poliuretano, mientras que la porción de aminas puede hacerse reaccionar para generar isocianato.

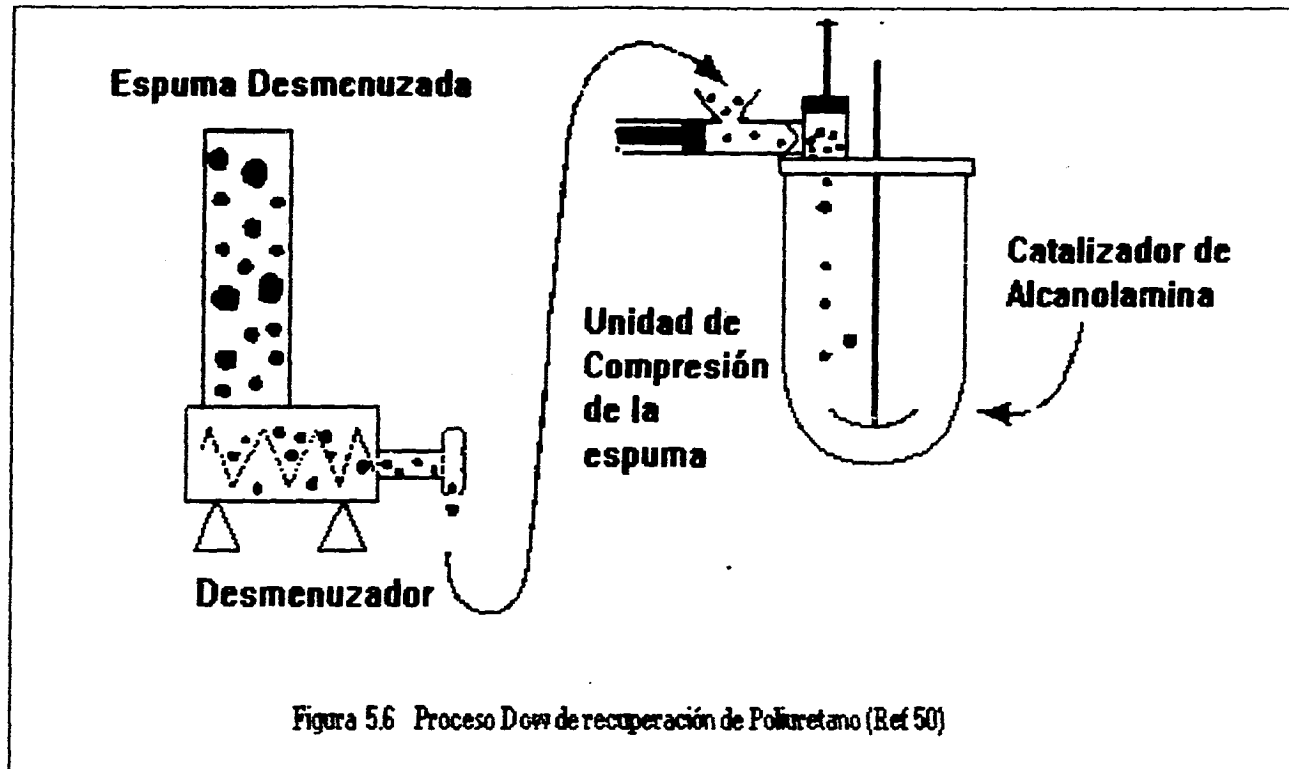


Figura 5.6 Proceso Dow de recuperación de Poliuretano (Ref 50)

## CAPÍTULO 6 .- RECUPERACIÓN TÉRMICA

### 6.1 ANTECEDENTES:

En la actualidad las leyes más exigentes sobre reciclado son las alemanas. De acuerdo a ellas en 1995 el 64% de los productos de empaque debía ser reciclado, dicha legislación marca la pauta a las demás naciones. Para poder cumplir esta legislación se requiere de la aplicación de las tecnologías de reciclado terciario.

A diferencia de los polímeros de condensación, que como se vió en el capítulo anterior, se pueden recuperar con un proceso de solvatación, los polímeros de adición requieren de técnicas más agresivas como la pirólisis o la hidrogenación.

Dentro de los interesados en el desarrollo de este tipo de procesos, están las empresas petroleras que cuentan con unidades de pirólisis ya instaladas y con la infraestructura necesaria.

La recuperación térmica de los polímeros consiste en romper sus enlaces mediante su exposición a temperaturas altas. Este puede ser de dos tipos según el medio donde se desarrolle, a saber:

#### a) Hidrogenación:

La hidrogenación consiste en el rompimiento de los enlaces

C-C de poliolefinas y poliestireno por la adición de hidrógeno, y de esta descomposición los productos principales son alcanos.

Presenta como ventaja que el rompimiento de enlaces se efectúa también en la mayoría de los polímeros por lo que no es necesaria una separación previa. El problema que presenta el proceso es la dificultad para conseguir condiciones uniformes de trabajo por que plásticos, hules y biopolímeros presentan una baja conductividad térmica y la degradación de las macromoléculas requieren grandes cantidades de energía.

La reacción procede en forma lenta y es llevada a cabo con temperaturas y presiones altas (500°C y 400 bar), con un catalizador de cobalto-molibdeno. Las condiciones extremas de presión y temperatura incrementan el costo de procesamiento a pesar de tener una producción alta (60-90%) de hidrocarburos líquidos.

En la figura 6.1 se muestra en forma esquemática el proceso desarrollado por Veba Oel Technology (s), implementado en la refinería de Ruhröel (Bottrop) donde se efectuaron pruebas en un reactor de hidrogenación en fase líquida, demostrando que el proceso puede transformar residuos plásticos mezclados en un diesel grado alimentación.

La prueba se realizó en forma continua, alimentándose el hidrogenador con 1 tonelada/hora de mezcla de residuos plásticos molidos -1 mm de tamaño de partícula- que incluían un 1% de PVC mezclados con 13 ton./h de aceite pesado. El hidrogenador operó a

250 bar y entre 824 a 878°F obteniendo un 97% de conversión a ligeros.

El vapor, producto de la hidrogenación, fue posteriormente procesado en un reactor catalítico de lecho fijo. En lo que se refiere a los aceites contaminados con cloro se les trató con una inyección de alcali seco para remover los gases ácidos.

Resumiendo, una planta comercial que usara esta tecnología podría mezclar plásticos y aceites en una proporción 60:40 recuperando más de 60 ton./día de plástico. A pesar de que la eficiencia térmica de la planta podría exceder el 90% el capital requerido es muy alto, ya que la planta costaría de 375 a 500 millones de dólares (51).

b) Pirólisis, es el rompimiento térmico de enlaces en ausencia parcial o total de aire generando gases y aceites apropiados para alimentar refinerías o generar energía.

Este tipo de procesos presenta dos problemas principales:

- \*Presencia de contaminantes en la alimentación.
- \*La necesidad de transformar los plásticos en líquidos para poder bombearlos.

El reciclado por pirólisis puede aplicarse a termoplásticos, termofijos, compuestos multifásicos y plásticos dañados o altamente contaminados. Si se utiliza alimentando con mezclas de estos residuos se generan un gran número de compuestos, que pueden

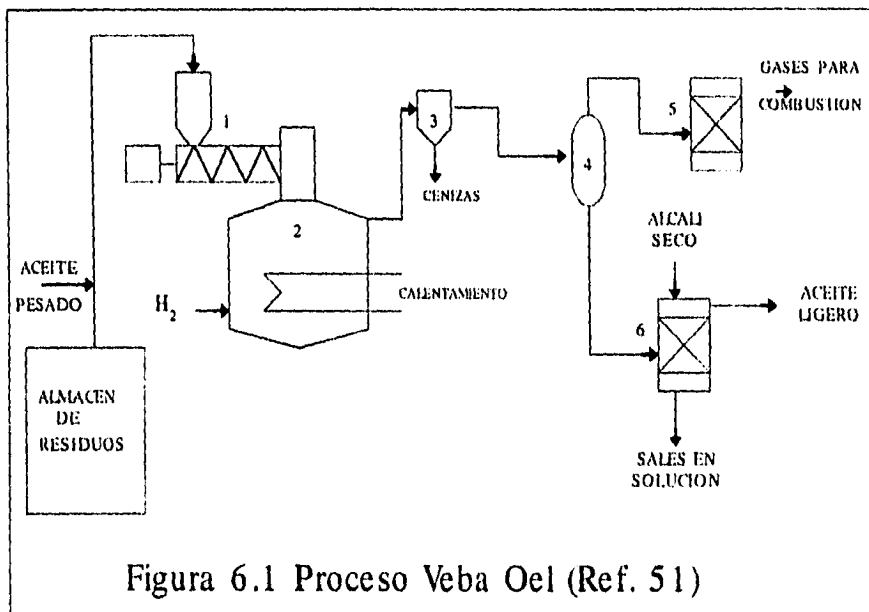


Figura 6.1 Proceso Veba Oel (Ref. 51)

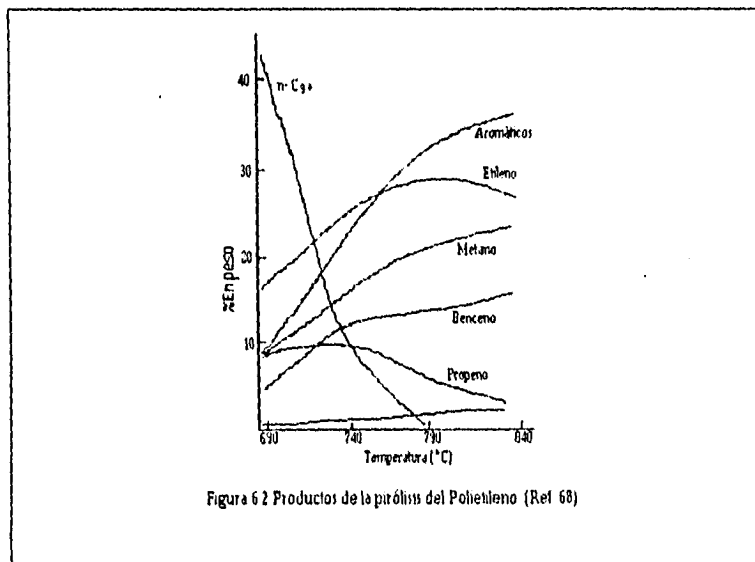


Figura 6.2 Productos de la pirólisis del Poliestireno (Ref. 68)



ser difíciles de separar entre sí y que no tienen el atractivo económico de los generados en procesos de hidrólisis.

Tiene como ventaja, con respecto a la combustión, una considerable reducción de los gases generados (con el consecuente ahorro en los equipos de tratamiento de los mismos). Además que los contaminantes se concentran en los residuos sólidos (coque), aunado a esto es posible obtener hidrocarburos y en algunos procesos productos químicos de mayor valor. En las figuras 6.2 a 4 se presentan los rendimientos de hidrocarburos en varios plásticos (PE, PP y PS) obtenidos por Kaminzky y Menzel (69).

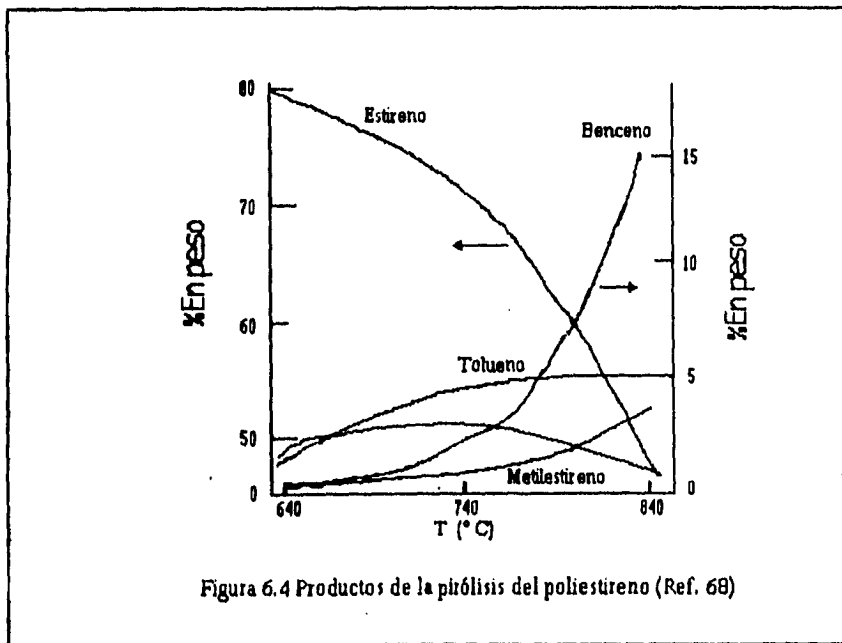
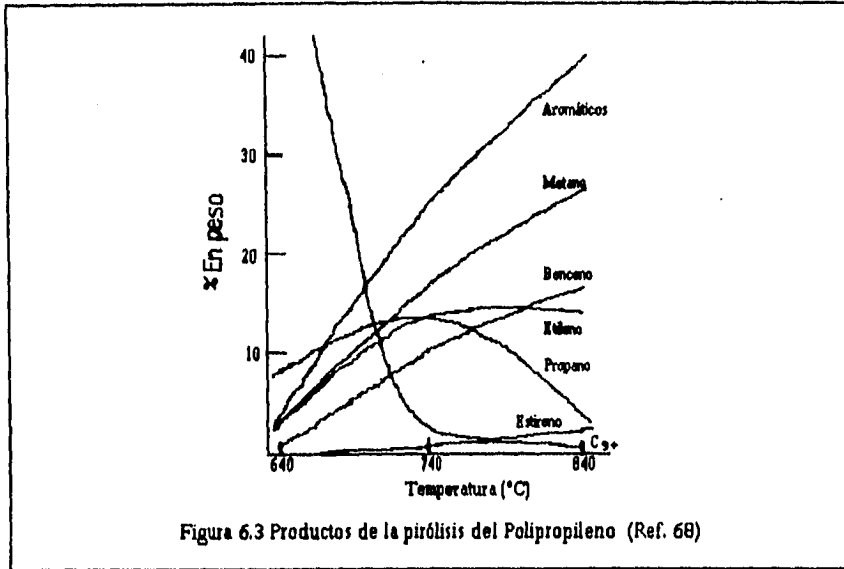
Su desventaja principal (que comparte con la hidrogenación) es el bajo costo del petróleo crudo que no permite que las tecnologías de recuperación térmica sean viables económicamente.

## 6.2 REACCIONES

La degradación térmica de polímeros es más complicada que la de las pequeñas moléculas. Diferentes clases de reacciones de degradación pueden provocarse en los polímeros en forma térmica. Estos se pueden dividir en reacciones de:

- Depolimerización
- Substitución

Cualquiera de ellas puede describirse, en términos generales, como una reacción de rompimiento en radicales libres, seguida por reacciones inter e intramoleculares.



### 6.2.1 REACCIONES DE DEPOLIMERIZACIÓN

En estas reacciones el enlace de la cadena principal del polímero es roto de forma que los productos de degradación son similares al material de partida, dado que las unidades monoméricas siguen siendo distinguibles. Según la extensión de la reacción se subdivide en :

- ESCISIÓN AL AZAR : Resulta de la producción de radicales libres a lo largo de la cadena principal del polímero, lo cual causa que las macromoléculas se fragmenten en moléculas de varias longitudes de cadena. El polímero sufre la escisión térmica en el enlace C-C (88 kcal/mol) por ser más débil que el enlace C-H (90 kcal/mol) (43) produciendo dos radicales libres, siendo esta la reacción de iniciación.

Estos radicales libres pueden sufrir distintas reacciones (r. de propagación), por ejemplo: los radicales libres sufren escisión térmica en una posición  $\beta$  al radical libre terminal produciendo monómeros.

Otra reacción posible es que tomen un hidrógeno de un átomo de carbono vecino produciendo una terminación saturada y un nuevo radical, el cual sufre una escisión  $\beta$  y forma un nuevo grupo olefínico terminal y otro radical libre.

Finalmente los radicales libres se pueden combinar entre sí y formar hidrocarburos, esta sería la reacción de terminación. Se

producen por lo tanto moléculas con dobles enlaces.

- **DEPOLIMERIZACIÓN:** Es también un mecanismo de radicales libres, en el cual el polímero sencillamente vuelve a su monómero o monómeros. Varios polímeros se degradan de este modo como el poliestireno, polimetacrilatos y el politetrafluoroetileno.

#### 6.2.2 REACCIONES DE SUBSTITUCIÓN

En las reacciones de sustitución se encuentran involucrados los grupos adyacentes a la cadena principal. La naturaleza química de la unidad monomérica es alterada a través de la estructura polimérica intacta. Un ejemplo de este tipo de reacción se da en la dehidrohalogenación del PVC.

La aparición y extensión de estas reacciones dependen tanto de la naturaleza química del polímero como de las condiciones de pirólisis.

#### 6.2.3 EJEMPLOS DE REACCIONES DE PIRÓLISIS

A continuación se darán varios ejemplos de las reacciones que ocurren en los polímeros más comunes:

a) En el polietileno y en general en las poliolefinas se ha observado que las ramificaciones de la cadena promueven rompimientos en la cadena del polímero principal, en átomos  $\alpha$  y  $\beta$  al sitio de ramificación.

El mecanismo propuesto es que un radical libre terminal atrae un átomo de hidrógeno, por medio de un rearrreglo cíclico intramolecular.

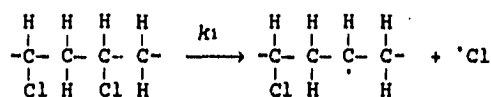
La atracción del hidrógeno ocurre preferentemente en átomos de carbono terciarios y los productos formados resultan de la homólisis en el enlace  $\beta$  carbono-carbono al sitio radical.

Se ha observado que cuando existen más ramificaciones, se incrementa la formación de hidrocarburos pequeños. En general, la estructura lineal de un material poliolefinico produce alquenos de cadena lineal, en cambio un material ramificado producirá una mezcla de isoalcanos, isoalquenos e isoalcadienos.

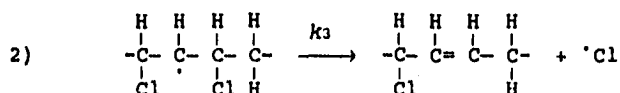
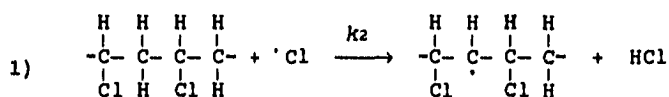
b) Acrílicos. Se ha visto que estos materiales se descomponen pirolíticamente por el mecanismo de depolimerización, donde el polímero se convierte casi en su totalidad en monómero y donde el rompimiento de enlaces se da casi exclusivamente en la cadena principal. Esta descomposición se extiende no solo a homopolímeros acrílicos, sino también a copolímeros.

c) Policloruro de vinilo (PVC). Este polímero sufre un proceso de eliminación de grupos, como se muestra en las reacciones de abajo. Sufre una pérdida de HCl para formar un polieno conjugado y la cadena insaturada puede además degradarse formando compuestos aromáticos y también algunos pequeños fragmentos de hidrocarburos insaturados.

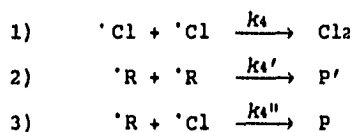
**Iniciación:**



**Propagación**



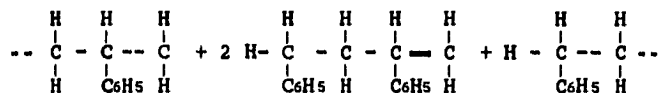
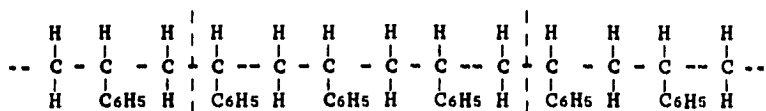
**Terminación**



Los principales productos de pirólisis de PVC -además del HCl- son benceno, tolueno y naftaleno. También pueden producirse pequeñas cantidades de compuestos clorados, que indican que algunos cloros permanecen unidos a la cadena del polímero durante la aromatización.

d) Poliestireno. Staudinger (61) estudió la degradación de este material postulando un mecanismo que avala los productos de degradación. Los enlaces C-C están en posición  $\beta$  pues los dobles enlaces son más débiles que los enlaces ordinarios. El enlace entre el hidrógeno y el carbono terciario es más débil que el existente entre el hidrógeno y el carbón secundario ocurriendo lo

siguiente:

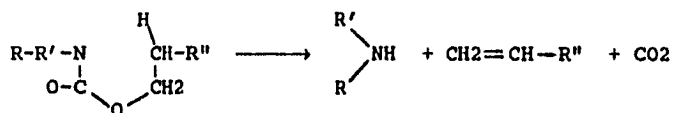


e) Poliamidas. No se cuenta con mucha información sobre su descomposición térmica. Sin embargo se ha postulado que durante la degradación de estos materiales, ocurre una escisión en la cadena principal del polímero, de preferencia en el enlace C-N al ser este más débil que el C-C.

Varios investigadores (43) encontraron que la degradación de un copolímero de nylon 6-66 a 620 C, da como productos ciclopentanona (del nylon 66) y E-caprolactama (de nylon 6).

f) Poliuretanos. Son materiales sintetizados por policondensación de isocianatos y polioles. Se conoce que el mecanismo de descomposición térmica de estos materiales es la inversa a la reacción de formación con la consecuente generación de isocianatos y dialcoholes.

Se ha evidenciado que para uretanos de bajo peso molecular se generan aminas secundarias y grupos olefinicos terminales que se explican según la siguiente reacción.



g) Poliéteres. En la pirólisis de estos materiales se forman grandes fragmentos de grupos terminales hidroxí y olefínicos. Es posible incluso que ocurra una reacción extensiva de transferencia de hidrógeno como se observa.



Otro proceso de degradación térmica es la transferencia de un hidrógeno del grupo metileno al anillo fenil y esta reacción produce compuestos con grupos terminales aldéhidico y fenil.

En general cualquier camino de degradación térmica está influenciado por la estructura química de cada polímero y la presencia de agentes (aditivos) que la afectan.

h) Poliésteres. Entre ellos el de mayor uso actualmente es el PET, en la pirólisis de este material se ha detectado, por infrarrojo, la formación de ácidos carboxílicos terminales, aunque en condiciones drásticas se ha detectado la formación de grupos anhídridos (43).

i) Policarbonatos. En ellos predomina la reacción intramolecular que causa la formación de oligómeros cíclicos, el tamaño y la abundancia relativa de los ciclos producidos estará de acuerdo



con los requerimientos conformacionales de las unidades repetitivas en cada tipo de polímero.

En la tabla 6.1 se resumen los resultados obtenidos por Kaminsky (68) al alimentar diferentes polímeros con las temperaturas que determinó como óptimas en cada caso. Los compuestos principales, en los productos gaseosos son: metano, etano, etileno y propeno; la fracción líquida esta constituida por benceno, tolueno y naftaleno.

Tabla 6.1 Productos de pirólisis de distintos plásticos

Alimentación	Temp.de proceso(C)	% en peso			
		Gas	Líquido	Residuos	Otros
Poliétileno	760	55.8	42.4	1.8	
Polipropileno	740	49.6	48.8	1.6	
Poliestireno	580	9.9	24.6	0.6	64.9 (estireno)
Mezcla de PP-PS-PE	750	52.0	46.6	1.4	
Poliéster (PETP)	768	50.8	40.0	7.1	2.1(H <sub>2</sub> O)
Poliuretano	760	37.9	56.3	0.5	5.0(H <sub>2</sub> O)
Poliámidá	760	39.2	56.8	0.6	3.4(HCN)
Policarbonato	710	26.5	46.4	24.6	2.5(H <sub>2</sub> O)
Polimetilmetacrilato	450	1.25	1.4	0.15	97.2(MMA)
PVC	740	6.8	28.1	8.8	56.3(HCl)
Residuos plásticos domésticos	787	43.6	26.4	25.4	4.6(H <sub>2</sub> O)
Plásticos automotrices molidos	733	29.9	26.7	27.6	14.0 (metales)
Llantas molidas	700	22.4	27.1	39.0	11.5(acero)

Los residuos plásticos domésticos contenían 57% de poliolefinas, 14% de PVC, 19% poliestireno, 5% de otros plásticos y papel y 5% de materiales inorgánicos (arenas y sales).

En la tabla, hay varios puntos a resaltar:

a) La baja recuperación del PVC que a todas luces es un problema en prácticamente todos los tipos de reciclado. Otro problema grave del PVC es la alta generación de HCl (explicada en el inciso anterior) y para neutralizarlo se ha añadido hidróxido de calcio, pero el cloruro de calcio generado en altas concentraciones tiende a bloquear al lecho fluidizado. Por esto se ha optado por eliminar el HCl en un paso previo, a temperaturas entre 300 y 400 C, lo que tiene como ventaja adicional, el generar menos compuestos orgánicos clorados.

b) Es interesante observar la alta recuperación de monómero en el poliestireno y especialmente en el polimetilmetacrilato. Lo que confirma lo planteado en la sección anterior, donde se describieron los mecanismos de descomposición. A estos productos sería factible el someterlos a una purificación para usarlo como monómero.

c) Por último, otro punto a resaltar es la disposición de las llantas que si bien no proporcionan un nivel muy alto de recuperación de hidrocarburos generan materiales de alto valor como el acero y el negro de humo.

### 6.3 VARIABLES DE LA PIRÓLISIS

Los rendimientos del proceso de pirólisis están influenciados por: a) tiempo de residencia, b) la temperatura, c) el tamaño de

partícula del residuo y d) la atmósfera de reacción (oxígeno, aire, vapor, etc.). En la figura 6.5 se ilustra el efecto de dichos parámetros.

Otro factor a considerar es que el proceso de pirólisis es endotérmico por lo que debe proporcionarse energía para que el plástico se pirolize. Esta energía, puede darse con medios externos a la reacción o con la inclusión de aire u oxígeno al reactor, propiciando la combustión de una parte de la alimentación que dé la energía necesaria. El oxígeno resulta más caro pero el gas resultante tiene un mayor contenido energético y se evitan riesgos ambientales por la formación de óxidos de nitrógeno.

En lo que se refiere a la temperatura, se ha observado que al incrementarla el proceso sufre varias alteraciones como:

- a) El rendimiento de productos gaseosos y su contenido energético aumentan, como se ve en la tabla 6.2.
- b) La formación de residuos sólidos (cenizas) disminuye al incrementarse la conversión de productos gaseosos.
- c) La cantidad de agua disminuye al aumentar la temperatura debido a la reacción del metano y el monóxido de carbono.



- d) La cantidad de aceites ligeros disminuye por la mayor generación de gases.

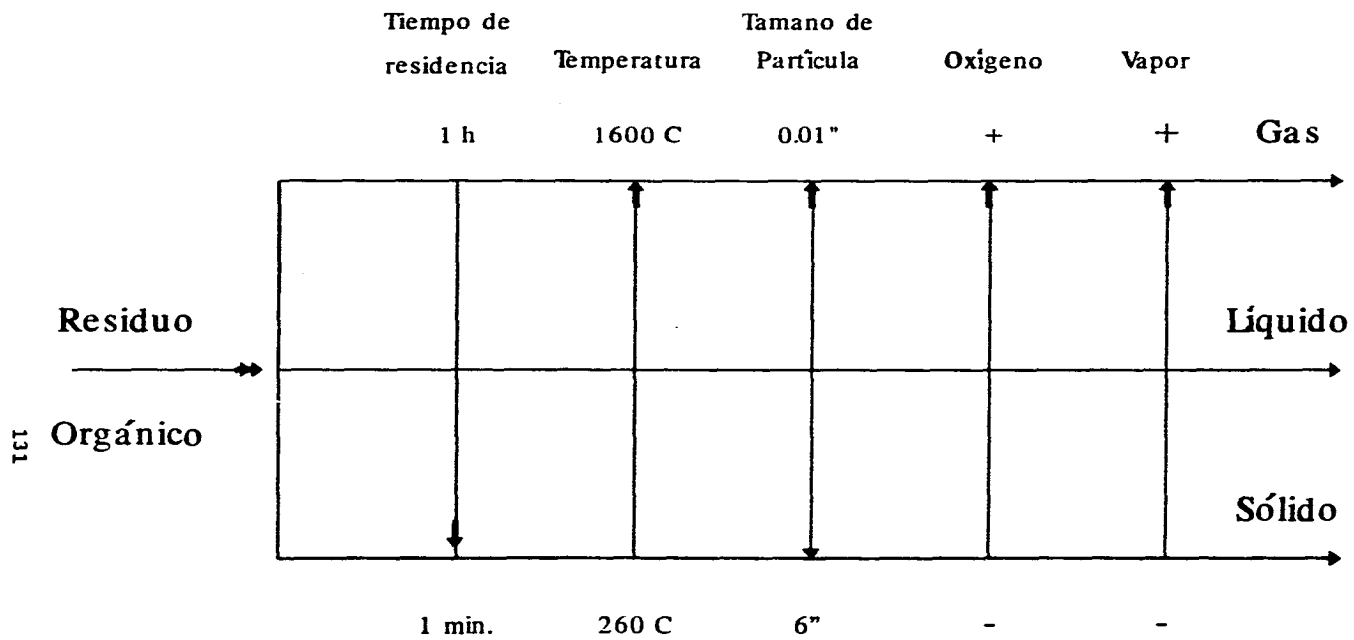


Figura 6.5 Parámetros que influyen en la Pirólisis (Ref.69)

La preparación de la alimentación es otro parámetro importante en el rendimiento del proceso. Si la alimentación es reducida a partículas pequeñas y uniformes el proceso es más fácil de controlar tanto en temperatura, tiempo de residencia y cantidad de calentamiento.

Para un cierto reactor, a temperatura y tiempo de residencia fijos, un menor tamaño de partícula favorece menores tiempos de reacción, reducción de los productos sólidos y líquidos con el consecuente incremento de el producto gaseoso.

En este contexto una operación deseable, si bien no tan generalizada, es el presecado. Este beneficia al proceso evitando reacciones indeseables mejorando la calidad del producto líquido generado.

#### 6.4 REACTORES DE PIRÓLISIS

La mayoría de los sistemas de pirólisis son similares y la parte que los distingue a cada sistema es donde se efectúa la reacción. Para ello han sido estudiados equipos como: reactores continuos (tanques de fundido) verticales y horizontales, altos hornos, reactores tubulares, hornos rotatorios, y reactores de lecho fluidizado.

Dentro de éstos algunos son utilizados para la pirólisis de residuos urbanos sin separar y no solo para pirolizar plásticos. Por características de manejo los que se usan para residuos

mezclados son los reactores continuos, mientras los que procesan solamente residuos plásticos son reactores de lecho fluidizado, hornos rotatorios y reactores continuos de tipo horizontal.

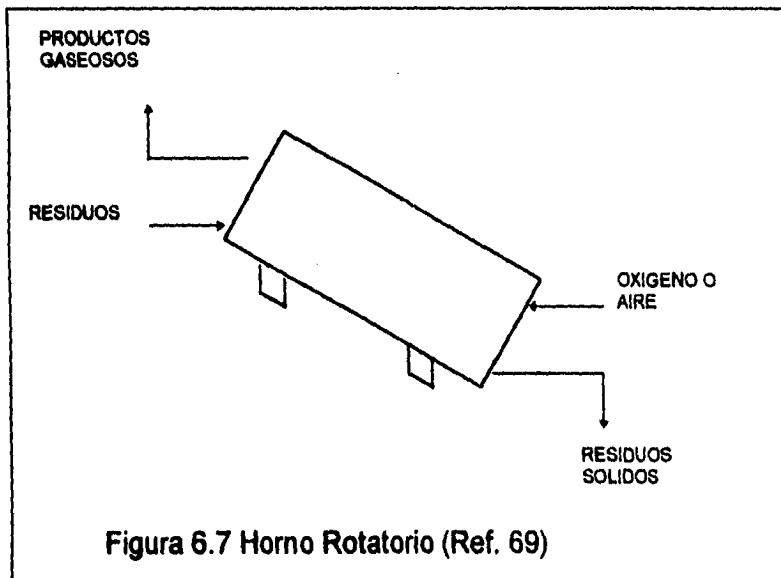
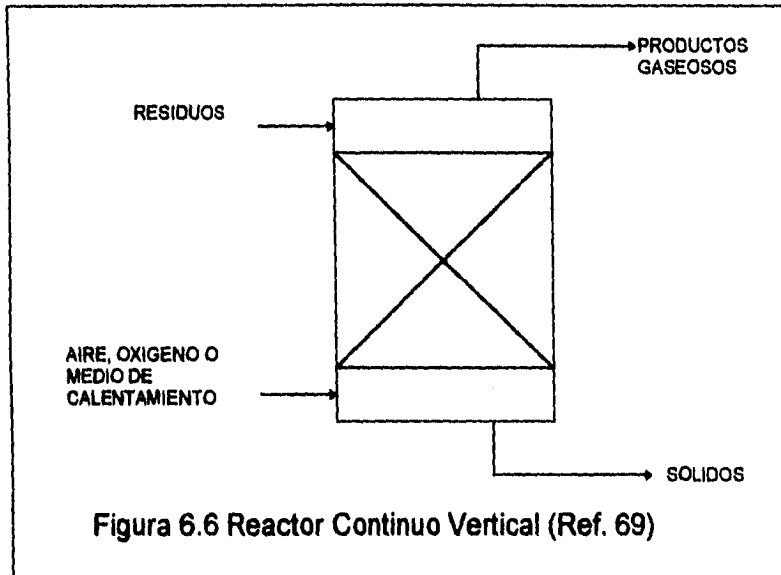
Tabla 6.2 Composición de gases de pirólisis de polietileno a diferentes temperaturas (67)

Temperatura° C	650	740	820
Compuesto	‡ en peso	‡ en peso	‡ en peso
Hidrógeno	0.61	1.26	2.57
Metano	18.52	39.10	50.27
Etileno	21.09	32.85	50.27
Etano	12.12	11.13	5.42
Propileno	24.27	9.20	2.10
Propano	2.52	0.39	0.11
Buteno	10.21	0.89	0.08
Butadieno	1.30	0.42	1.40
Penteno	2.32	0.01	0.03
Ciclopentadieno	1.80	0.49	0.34
Otros compuestos	5.24	4.26	5.23
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.161	0.922	0.704

Dentro de los criterios de diseño de todos se encuentran implícitos los diferentes medios de calentamiento y de alimentación. A continuación se describirán las características principales de los más difundidos.

a) Reactores continuos agitados

Son los más simples y baratos, pueden diseñarse para trabajar de forma vertical u horizontal. En los reactores verticales (figura 6.6) los residuos se alimentan por la parte superior (en esté se trabaja con residuos mezclados y no con plásticos separados) permitiendo que se asienten por su propio peso.



En la parte inferior se inyecta aire, oxígeno o el medio de calentamiento. Es conveniente que el medio de calentamiento este por dentro ya que provoca el movimiento de los residuos favoreciendo la reacción. Como se ve en la figura 6.6, en la parte inferior se remueven las cenizas y en la parte superior salen los productos.

En los reactores horizontales se precisa de un sistema transportador que mueva la alimentación a través del reactor. Con este sistema se facilita la alimentación y la remoción de cenizas pero presenta dificultades en el diseño del transportador que se encuentra sometido a altas temperatura.

#### b) Hornos Rotatorios

Es uno de los reactores más ampliamente usados, en él se tienen tiempos de residencia altos ( $t_r > 20$  min.) y existen diferencias de temperatura grandes que generan un amplio espectro de compuestos. Por ello el producto obtenido normalmente se utiliza como combustible y es difícil la separación de compuestos para darles mayor valor agregado.

Un esquema de este equipo se muestra en la figura 6.7. El reactor es un cilindro (su relación longitud-diámetro va de 4:1 a 10:1) que rota y tiene una ligera inclinación. La alimentación se introduce en la parte superior y avanza a través del reactor por la rotación y la pendiente.



El horno rotatorio es más complejo mecánicamente que el reactor continuo pero provee de un mejor mezclado de los residuos y puede ser aplicado tanto en residuos mezclados como en procesamiento de plásticos exclusivamente.

#### c) Reactores de lecho fluidizado

Son la otra opción de uso extendido, en ellos la fluidización se genera con aire o un gas inerte alimentado por abajo de un material finamente dividido (figura 6.8) como el negro de humo o la arena.

Ofrece como ventajas proporcionar una excelente transferencia de masa y calor que da uniformidad a la temperatura y por ende en los productos generados. Otra ventaja es el poco tiempo de residencia requerido que es de solo unos segundos (el máximo es de 1.5 minutos) y que puede usarse tanto en residuos municipales como en residuos plásticos. La desventaja que posee este tipo de sistemas es la necesidad de un proceso de pretratamiento de la alimentación que remueva especialmente la humedad.

Estos reactores operan con temperaturas menores. El calor requerido para el proceso puede obtenerse con la oxidación parcial de los residuos o con la recirculación ya sea del lecho precalentado o de los gases de pirólisis. En algunos sistemas se cuenta con dos reactores, uno para la oxidación parcial y otro para la pirólisis.

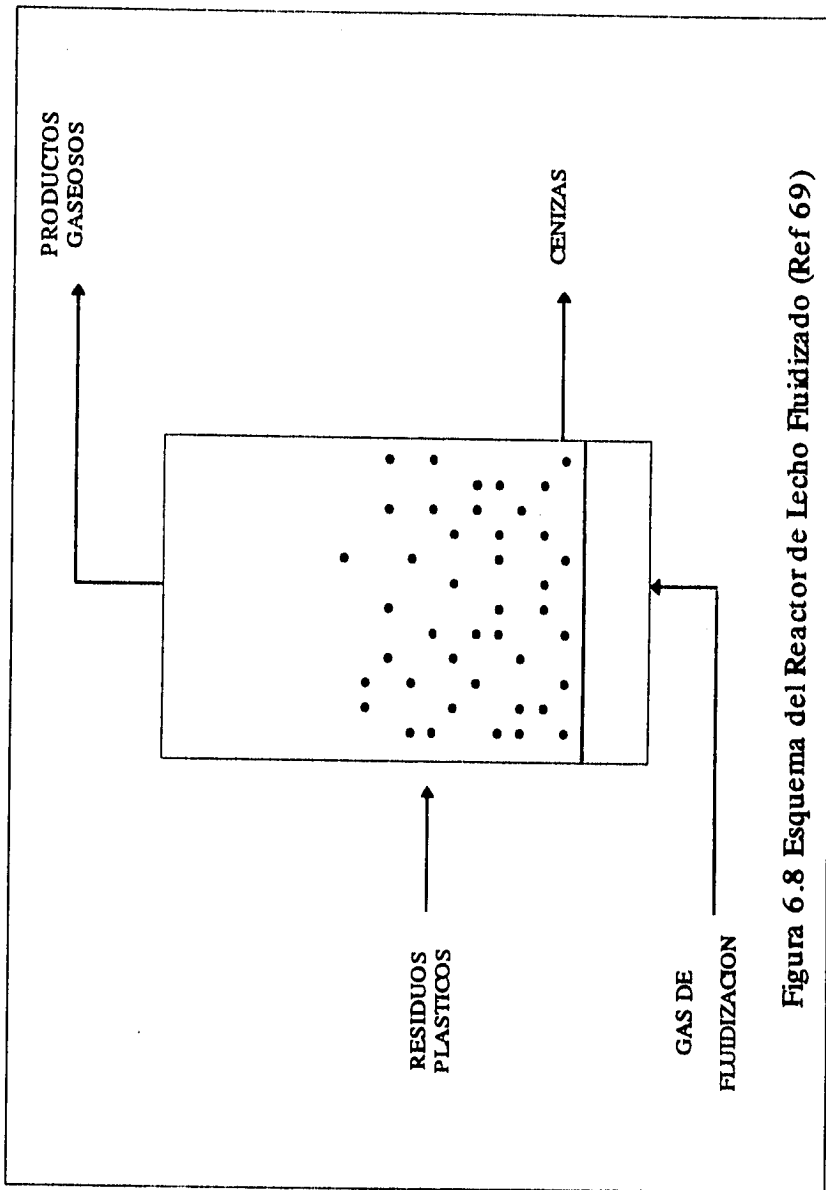


Figura 6.8 Esquema del Reactor de Lecho Fluidizado (Ref 69)

#### 6.5 PROCESOS DE PIRÓLISIS

Como se mencionó en los antecedentes las empresas que mayor interés han mostrado en los procesos de pirólisis son las petroleras al contar con la infraestructura necesaria para desarrollarlos. Otro sector interesado en esta tecnología han sido los gobiernos de países avanzados con pocos o nulos yacimientos de petróleo, como Japón y la misma Alemania, que han impulsado proyectos en universidades y centros de investigación.

Se debe mencionar que un buen número de procesos de pirólisis se enfocaron en principio a residuos municipales y de allí se desarrollaron ciertas modificaciones para el tratamiento de plástico ya que presentan diferentes propiedades de manejo entre las que se pueden mencionar su pobre conductividad térmica, que provoca una pequeña capacidad de procesamiento. Adicionalmente los residuos de carbón tienden a adherirse en las paredes del reactor dificultando su descarga continua, lo que se complica aún más por la alta viscosidad del plástico fundido.

A continuación se describen algunos procesos principiando por aquellos enfocados al reciclado de residuos plásticos, aunque también se proporcionan datos de sistemas de pirólisis de residuos domésticos en general, se presenta la tabla 6.3. Cabe señalar que muchos de estos procesos están patentados o en etapas de desarrollo por lo que la información es en ocasiones parcial o enfocada solo a ciertos aspectos del proceso.

TABLA 6.3 RESUMEN DE PROCESOS DE PIRÓLISIS (Ref. 67)

Desarrollado	Proceso	Productos	Fase de Desarrollo
Mitsubishi	Tanque de fundido, calent. indirecto, 500 C	Aceites, Algo de gas	100 kg/h Tokio, Japón
Union Carbide	Extrusor de barril, calent. indirecto, 420-600C	Ceras	Planta piloto, EE.UU.A.
Kobe Steel	Horno rotatorio, calent. indirecto, 500-700C	Aceite, gas Energía	1 ton./h Kobe, Japón
Proceso Noell	Horno rotatorio, calent. indirecto, 650-700C	Aceites y Gas	6 ton/h Alemania
Universidad de Waterloo	Pirólisis de corta estancia 500-700C	Aceites y Gas	Laboratorio Canada
Proceso Hamburgo	Lecho Fluidizado calent. indirecto, 600-900C	Aceites de Pirólisis, gas, negro de humo	0.5 ton/h Ebenhausen Alemania
Universidad West Virginia*	2 Lechos fluidizados, uno para oxidar	Gas	Laboratorio EE.UU.A.
Tsukishima Ebara*	2 Lechos fluidizados, uno para oxidar	Energía	4 ton/h Japón
Vöest-Alpine*	Horno Tubular, calent. directo	Gas Vapor	650 kg/h, Linz, Austria
Proceso KWU*	Horno rotatorio, calent. indirecto, 450-500C	Energía	3 ton/h, Ulm Alemania

\*Manejan plástico mezclados con basura doméstica

a) PROCESOS ENFOCADOS A RESIDUOS PLÁSTICOS

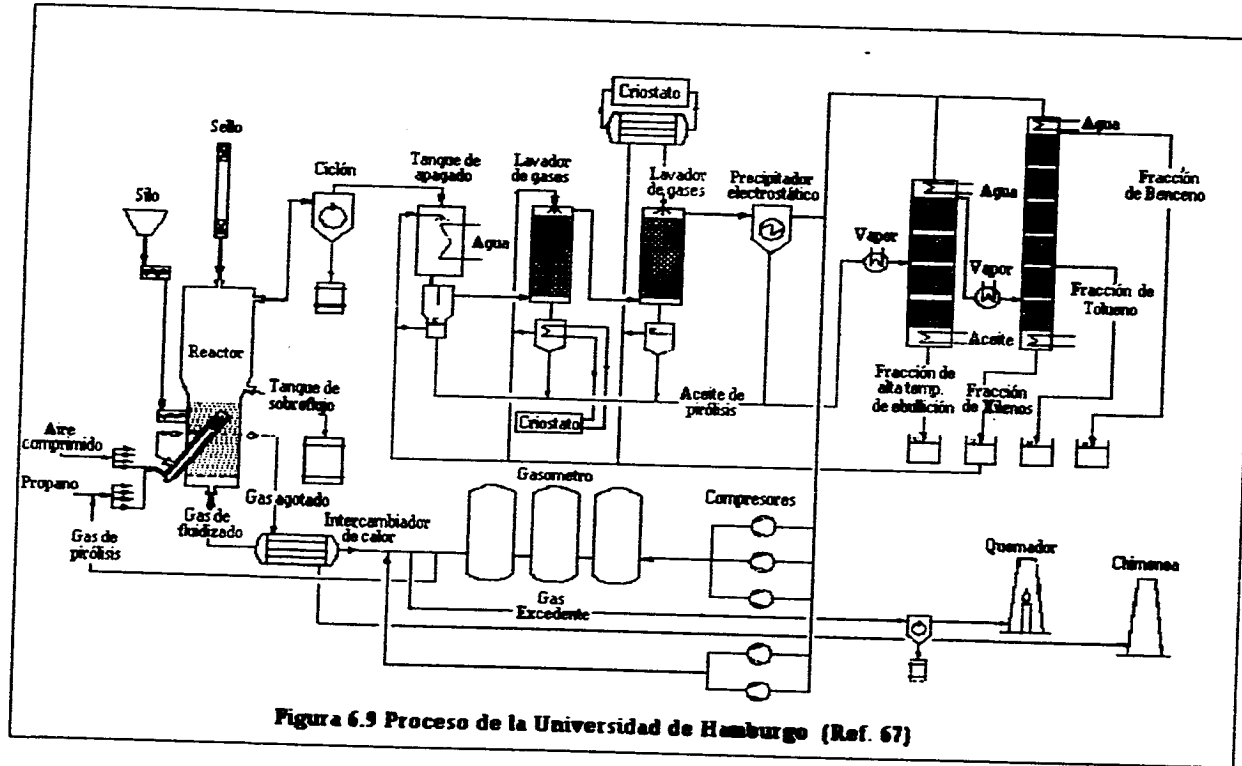
-PROCESO DE LA UNIVERSIDAD DE HAMBURGO

Se ilustra en la figura 6.9 el proceso instalado en la Universidad de Hamburgo como una planta piloto con capacidad de hasta 40 kg/h. En ella se tiene un reactor de lecho fluidizado (de arena de cuarzo), calentado indirectamente hasta una temperatura entre 600 y 900 C.

Este reactor es el corazón del proceso. A él se alimentan los residuos con un sistema de tornillo. Para fluidificar el lecho y elevar la temperatura se alimentan gases de pirólisis precalentados a 400 C. Para completar la energía requerida se combinan propano con gases pirólisis y aire, éstos reaccionan (se queman) en una serie de tubos que rodean el reactor y los gases de combustión se pasan al precalentador donde calientan a los gases de pirólisis y después se llevan a un quemador.

En lo que se refiere a los productos gaseosos son separados del carbón residual y los polvos finos en un ciclón para luego enfriarlos a temperatura ambiente en una torre de apagado que usa como medio de enfriamiento al xileno obtenido en el mismo proceso. Pasa de ahí a dos condensadores.

Las fracciones condensadas son alimentadas a dos columnas de destilación, en las que la fracción con punto de ebullición entre 135 y 145 C (en su mayoría Xilenos), se usa como medio de enfriamiento. En dicha torre se obtienen además benceno, tolueno y una mezcla de hidrocarburos pesados.



En este proceso es posible recuperar más del 50% de la alimentación en forma líquida, la que puede ser procesada como una alimentación más en la refinería, donde tendrá mayor valor mientras sea más alto el contenido de aromáticos

Por su parte el gas no condensado, pasa a un separador electrostático donde se le eliminan las posibles gotas, se le comprime en cinco compresores de membrana conectados en paralelo y se almacena en tres tanques, donde una parte se recircula para fluidificar el lecho, otra parte se utiliza como combustible en el calentamiento del reactor y el exceso es consumido en quemadores.

Estos gases poseen un alto contenido energético, de unos 50 MJ./m<sup>3</sup>. Solo se requiere un 40 % para recircular, por lo que el resto se podría utilizar en alguna otro proceso como una termoeléctrica.

Es conveniente aclarar que la cantidad de olefinas generadas en el proceso, está determinada por los parámetros de operación, así si se utiliza nitrógeno como gas de fluidización se obtienen más etileno y butadieno que usando los gases de pirólisis.

#### - SISTEMA DE UNIÓN CARBIDE

Unión Carbide probó y desarrolló un sistema de pirólisis (fig. 6.10) que conforme a lo descrito se puede considerar un reactor horizontal. Consta de un extrusor, un reactor tubular, un intercambiador de calor y un equipo de recuperación de productos.

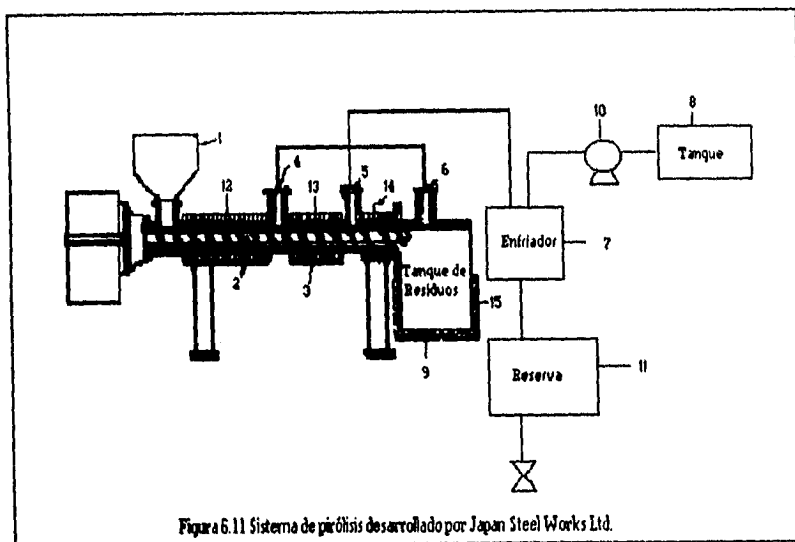
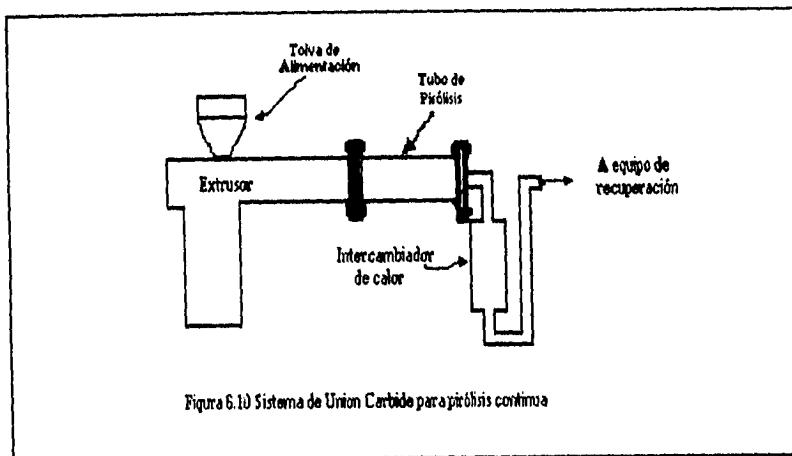
El sistema es experimental y funciona con un extrusor calentado eléctricamente con un diámetro de 3.18 cm (1 1/4 in.) que funciona para comprimir, fundir y bombear la alimentación al reactor tubular, que es de un diseño anular para obtener un perfil de temperatura relativamente uniforme que asegure una variedad pequeña de productos. Estos son enfriados en el intercambiador antes de ser descargados en el sistema de recuperación. En el extrusor la alimentación se lleva de 350 a 470 C antes de pasar al reactor que trabaja alrededor de 500 C según el tipo de plástico, después se baja su temperatura a unos 200 C en el intercambiador.

Los productos obtenidos en la fracción líquida son aceites y ceras que se pueden emulsificar en agua y utilizarse en formulaciones de pulidores, agentes de acabado textil, adhesivos y lubricantes. La fracción gaseosa (o ligera) se puede usar como materia prima de industrias petroquímicas (67).

- SISTEMA JAPAN STEEL WORKS LTD.

Es un proceso similar al de Unión Carbide ya que también utiliza un extrusor, pero a diferencia de este la pirólisis se efectúa directamente en el barril del extrusor (fig 6.11). Los plásticos se alimentan en la tolva (1), y se transportan por el tornillo rotatorio (2). Se plastifican y descomponen térmicamente por la acción conjunta, del esfuerzo cortante y del calentamiento externo.





Los compuestos de bajo peso molecular salen por los orificios de venteo (4, 5 y 6) y se alimentan el enfriador (7) donde son condensados y transportados por una bomba de vacío (10) para su almacenamiento en un depósito (11). Dicha bomba sirve también para controlar el grado de vacío dentro del extrusor. Los compuestos con altos puntos de ebullición se acumulan en el tanque de residuos de donde pueden recircularse, para un reprocesarlos.

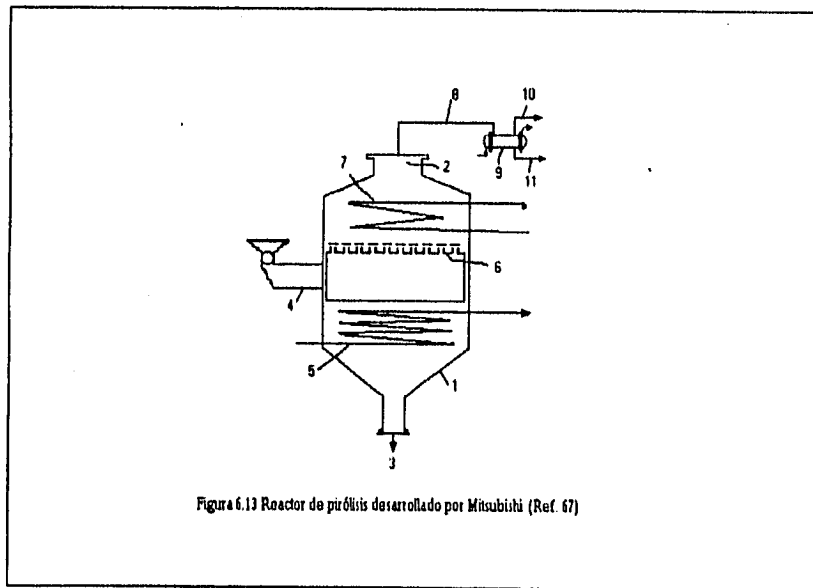
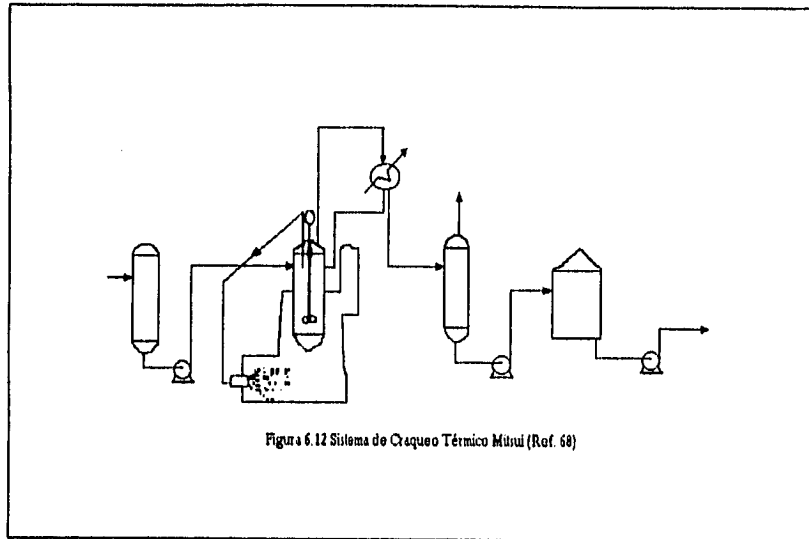
El problema de adherencia de los residuos de carbón en la pared interna del cilindro, se evita por la acción del tornillo, y en caso de que se presente es posible introducir un poco de aire que oxide el carbón presente reduciendo el problema.

La temperatura de operación fluctúa de 500 a 600 C, con una velocidad de rotación del tornillo de 30 60 rpm y se obtienen eficiencias de descomposición de 60 a 98% (68).

#### - SISTEMA DE CRAQUEO TÉRMICO MITSUI

La figura 6.12 muestra el sistema desarrollado por Mitsui Petrochemical Industries Limited. En este proceso la alimentación se efectúa a base de polietileno de bajo peso molecular (producto intermedio de una planta de PEAD) y residuos de polipropileno atáctico. Dicha alimentación se funde y bombea a un tanque agitado con una temperatura de aproximadamente 420 F.

Los productos se dividen, una parte se destila, otra se recircula a reprocesar y el resto se quema para mantener la temperatura del reactor. Los productos se envían a un destilador



donde la fracción ligera se manda al quemador y los componentes líquidos se mezclan con combustible pesado con el que se alimenta una planta termoeléctrica.

- PROCESO MITSUBISHI

El proceso de Mitsubishi se efectúa en un tanque agitado que es calentado por una chaqueta interna o externa de tubos con una fase inicial de deshidrocloración y fundido y posterior pirólisis.

En el la alimentación es molida a un tamaño uniforme, secada y cargada con un tornillo alimentador a un tanque de fundido. La carga se funde a unos 300 C donde se remueve el HCl generado por el PVC. El plástico fundido pasa entonces al reactor (fig.6.13) que es la base del proceso.

En él se tiene un tornillo alimentador (4), en la parte baja se encuentra una chaqueta de calentamiento (5), que es donde propiamente se efectua la reacción. En la parte media se tiene una zona empacada (6), en forma similar a las columnas de destilación y arriba de esta hay una chaqueta de enfriamiento (7) que regula la temperatura y condensa los compuestos pesados que regresan a la zona de reacción. A la salida del reactor se haya un condensador parcial (9) del cual la fracción gaseosa (10) se utiliza para precalentar y secar la alimentación, mientras que el producto líquido (11) puede usarse como combustible o como alimentación de refinería.

#### **-SISTEMA DE PIROLIZADO DE LLANTAS**

Es un sistema experimental desarrollado en la Universidad de Hamburgo, se ilustra en la figura 6.14 y se utiliza en el procesado de llantas completas en un reactor de diámetro apenas mayor que ellas (90 cm<sup>2</sup> de lecho fluidizado). Las llantas son introducidas al reactor a través de un sello con puertas neumáticas, las cuerdas de acero son sacadas del mismo mediante una rejilla en intervalos programados y depositadas en un silo. Los polvos son arrastrados por los gases de pirólisis y separados en un ciclón.

Los resultados obtenidos fueron: los neumáticos con un peso máximo de 20 kg fueron completamente pirolizados con tiempos de residencia entre 1.5 y 4 minutos a temperaturas mayores de 650 C; los gases generados por la pirólisis fueron suficiente para calentar el reactor sin una fuente adicional.

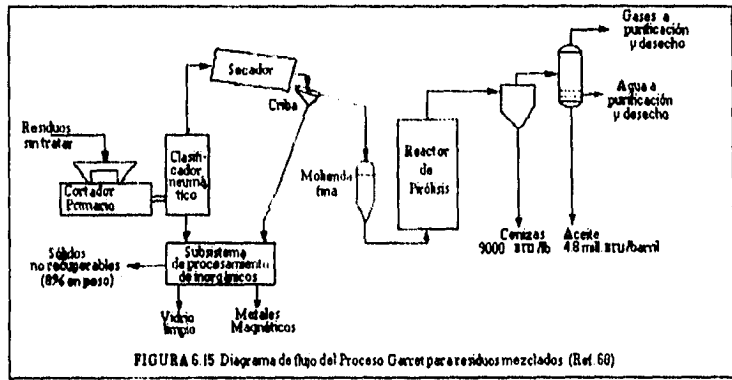
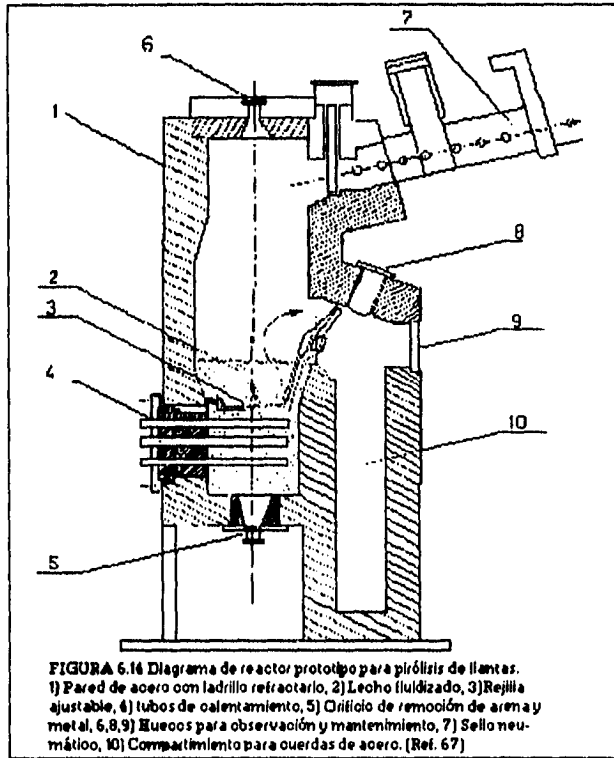
Los productos obtenidos en por ciento en peso fueron:

Gas	15 - 20
Aceite	20 - 30
Agua	5 - 10
Negro de humo y cargas	30 - 40
Cuerdas de acero	5 - 20

#### **b) PROCESOS PARA RESIDUOS MEZCLADOS**

##### **-PROCESO GARRET**

Fue desarrollado por la Garret Research and Developmental Company que es subsidiaria de Occidental Petroleum Corporation.

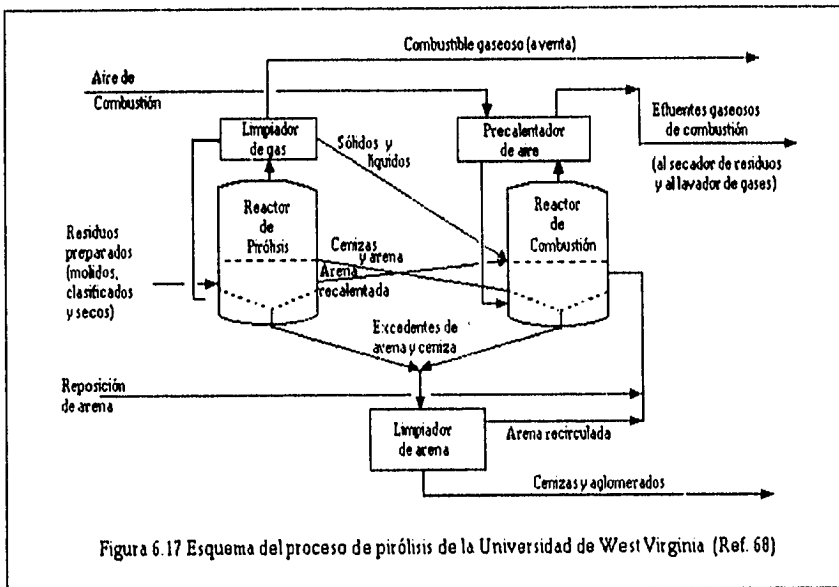
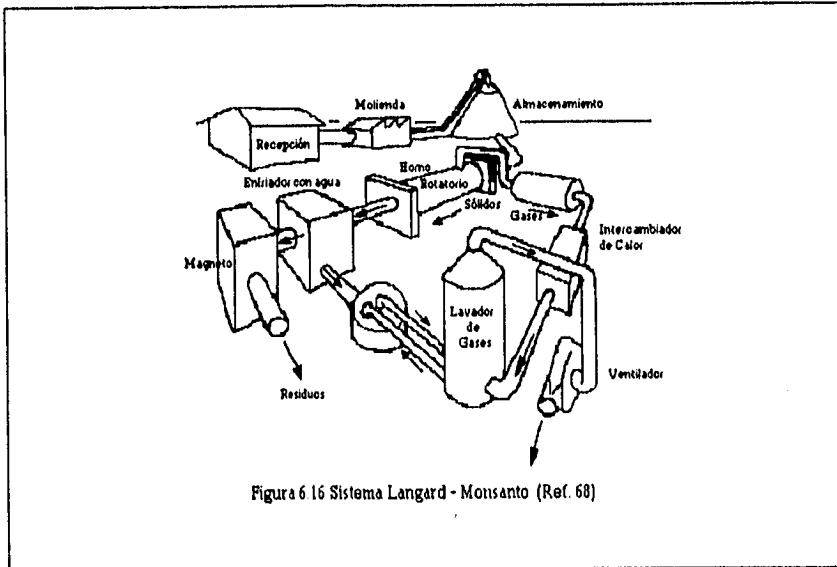


De este proceso se presenta en la figura 6.15 un esquema de su funcionamiento, en el se ve que la preparación de la alimentación es parte integral del proceso. Dicha preparación inicia con una molienda primaria (1) que proporciona partículas menores de 3 pulgadas, remoción de inorgánicos en un clasificador neumático (2), secado (3) hasta un 3% de humedad, remoción de inorgánicos hasta un 4% por cribado (4) y finalmente una molienda final(5).

Los residuos orgánicos obtenidos son calentados en el reactor (un CSTR vertical) que produce combustible, aceite, gas y sólidos. Se obtiene un barril de aceite combustible bajo en sulfuros por cada tonelada de desechos municipales. Actualmente existe una planta de 200 Ton./día (68) que opera con esta tecnología.

#### -SISTEMA LANDGARD DE MONSANTO

Este proceso se ilustra en forma esquemática en la figura 6.16. En el los residuos son llevados a molienda, tras lo cual se almacenan y de allí son llevados al horno rotatorio en forma continua. Este se calienta a contra corriente en forma directa con combustóleo. Los residuos sólidos son descargados del horno y enviados a una unidad de separación donde se obtienen residuos ferrosos, vítreos y cenizas. Los gases obtenidos se pasan por intercambiadores de calor para generar vapor, se les da un lavado y pueden ser utilizados como combustible ya sea solos o mezclados.





-SISTEMA DE LA UNIVERSIDAD DE WEST VIRGINIA

Es un sistema experimental que utiliza un sistema de dos reactores fluidizados combinados. En el primero se efectúa la pirólisis y en el segundo se combustionan los compuestos pesados (líquidos y sólidos) calentando el lecho (que es de arena) para enviarlo al primer reactor como se muestra en la figura 6.17. El gas de fluidización es el obtenido de la pirólisis que se recircula. El producto obtenido es gas para combustión con un valor calorífico de 400 a 500 BTU/ft<sup>3</sup>.

c) OTROS:

Además de los sistemas antes mencionados existen otros similares y otros que no han sido reportados en forma completa y que sin embargo vale la pena mencionar.

-Amoco y Chevron realizan pruebas tanto a nivel laboratorio como planta piloto de pirólisis en las que disuelven los plásticos en otras alimentaciones de la refinería o lo transforman en un fundido. Hicieron pruebas con poliolefinas obteniendo muy buenos resultados en las propiedades de los productos pero sin tener aún un óptimo resultado económico.

-BP Petrochemicals Ltd. ha realizado pruebas y desea comercializar un reactor hidrogenador catalítico que usando poliolefinas genera naftas aptas para alimentación de refinería. Sin embargo el proceso requeriría subsidios de 15 a 150 dólares por tonelada.

-El Battelle Memorial Institute desarrolló un proceso de pirólisis para mezclas plásticas que acepta el material molido evitando la licuefacción o la disolución. La pirólisis se efectúa a 900°F y genera tres corrientes: una de ligeros (15 a 20%), una de medios (75 a 80%) con viscosidad y capacidad calorífica de No. 2 y el resto (5%) de crudo pesado.

-Una tecnología similar fue desarrollada en Japón por Sanwa Kako Co., Ltd. solo que ellos utilizan un catalizador de zeolita tipo Y para el craqueo.

-Otra empresa japonesa, la Fuji Recycle K.K., realiza estudios en el procesamiento de poliolefinas en una planta piloto de 500 ton./año para convertirlas en gasolinas y naftas. El proceso se realiza a 400°C y utiliza un catalizador de aluminosilicato generando 80% de líquidos, 15% gas y 5% de residuos.

La compañía declara que el costo de la gasolina obtenida en el proceso es 31 centavos de dólar por litro, 8 centavos mayor del precio de la obtenida del crudo, pero considerando que en Japón el costo de un relleno sanitario es de 12 centavos por kilogramo la inversión recobra atractivo.

-En la tecnología desarrollada por Tosco (67) se uso un horno rotatorio para llantas molidas pero con el interés puesto en la recuperación del negro de humo y el acero.

-De igual forma el proceso del Dr. Otto Noell se realiza en un

horno rotatorio de 26 m de largo y 2.8 m de diámetro que se subdivide en seis segmentos calentados separadamente y la reacción se efectúa entre 400 y 700 C. El gas de pirólisis se utiliza en la misma planta y el excedente se envía a una termoeléctrica.

## CAPÍTULO 7 .- CONCLUSIONES

### 7.1 CONCLUSIONES

-Como se vió en el capítulo 2, el reciclado en México comparado con los países desarrollados es incipiente y limitado, los procesos aplicados son ineficientes y con un nulo desarrollo tecnológico.

-Esta situación tiene varias causas:

- \*Falta de apoyos gubernamentales
- \*Poca conciencia ambiental de la población
- \*Una inexistente visión a largo plazo de empresarios y gobierno
- \*Una infraestructura de aprovechamiento y clasificación de residuos ineficiente y en muchos casos corrupta

-Se precisa modificar dichos aspectos, impulsar las empresas que buscan el aprovechamiento de los residuos (Recimex es un buen ejemplo) y exigir de las autoridades, aplicar un plan de disminución y aprovechamiento de residuos reciclables, en donde tienen un lugar importante los plásticos, por ser uno de los materiales de empaque más utilizado.

-Mejorar las tecnologías de reciclado en nuestro país, ya que los procesos de molienda y refundido (reciclado primario y secundario) no pueden aplicarse en mezclas y en polímeros separados se demeritan las propiedades de los mismo limitando sus aplicaciones.

Una opción de reciclado que mantiene las propiedades del polímero es el llamado reciclado terciario, que puede efectuarse por dos medios:

\*Recuperación Química

\*Recuperación Térmica

-La recuperación química se enfoca a polímeros de condensación previamente separados y con ella es posible la obtención de los monómeros correspondientes o la obtención de productos químicos con buenas perspectivas económicas.

-En México deberían desarrollarse estos procesos, especialmente en polímeros de alto consumo como el PET, que presenta la ventaja adicional de ser fácilmente recolectado y clasificado. Se tiene la ventaja de una buena perspectiva económica, ya que se obtienen productos de alto valor con costos de producción apropiados.

-La recuperación térmica (también denominada pirólisis) por su parte puede trabajar con mezclas plásticas e incluso con residuos domésticos con las siguientes ventajas con respecto a la incineración:

\*Reducción de descargas al medio (cenizas y CO<sub>2</sub>)

\*Obtención de hidrocarburos aplicables para industria petroquímica

\*No se precisa de separación previa de residuos con el consecuente ahorro

-En los estudios realizados en este campo (mostrados en el capítulo 6) se ha manifestado que los procesos no son viables económicamente con los actuales precios del petróleo.

-Se puede prever que dicho precio tenderá a incrementarse, beneficiando la aplicación de la pirólisis. Otro aspecto que la beneficiará son los estudios de catalizadores como los efectuados por Songip y Masuda en la Universidad de Kioto que aspiran a obtener una mayor especificidad en las reacciones logrando un producto más uniforme y por ende de mayor valor.

## CAPÍTULO 8 .- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- "PLASTICS RECYCLING GAINS MOMENTUM"  
BASTA Nicholas, et alt.  
Chemical Engineering Vol.97 Num. 11  
November 1990 pp. 37-43
- 2.- "MANEJO DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS MUNICIPALES EN LA ZONA METRO-  
POLITANA DE LA CD. DE MÉXICO"  
HERNÁNDEZ Barrios Leonardo  
Tesis U.N.A.M. México D.F. 1993  
Fac. de Ingeniería.
- 3.- "LA BASURA ES LA SOLUCIÓN"  
DEFFIS Caso Armando  
Edit. Concepto  
México D.F. 1989
- 4.- "EL RECICLADO DE PLÁSTICOS, MERCADOS ACTUALES, TECNOLOGÍA Y  
OPORTUNIDADES DE NEGOCIO"  
CONDE Ortiz Mónica  
Plastinoticias Num. 196 Año 19 Mayo 1989 p.p. 26-38
- 5.- "EL SECTOR DE LOS PLÁSTICOS. EDIC. 1993"  
Informe Técnico  
Centro Español de Plásticos  
Madrid 1993
- 6.- "U.S. PLASTICS & RESINS BUSSINES : STATUS & FUTURE TRENDS"  
SODER Sara L.  
Memorias XVI Convención Nacional de Fabricantes de Resinas  
Sintéticas. Asociación Nacional de la Industria Química  
México D.F. Marzo 1992

- 7.- "RECICLADO"  
 LAGUNA Omar  
 Revista Plásticos Modernos Vol. 63 Núm. 427  
 Enero 1992 p.p.65-68
- 8.- "LOS RESIDUOS SÓLIDOS"  
 Plastinoticias Año 18 Núm. 184  
 Mayo 1988 p.p. 102-108
- 9.- "EL RECICLAJE UNO DE LOS NEGOCIOS MÁS RENTABLES DE LA  
 ACTUALIDAD"  
 ALVAREZ Sandra  
 Plasticomunicación Vol. 2 Núm. 8 Agosto 1991
- 10.- "LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL EN MÉXICO"  
 Plasticomunicación Vol.3 Núm. 5 Mayo 1992
- 11.- "ACCIONES PARA LLEVAR A CABO LA REDUCCIÓN DE LOS RESIDUOS  
 PLÁSTICOS"  
 Plasticomunicación Vol.3 Núm. 5 Mayo 1992
- 12.- "RECYCLING PLASTICS TODAY"  
 KIRKMAN Angela, KLINE Charles  
 Chemtech October 1991 p.p. 606-614
- 13.- "RECICLADO : HDPE (POLIETILENO ALTA DENSIDAD)  
 Revista Plásticos Modernos Vol. 61 Núm. 416  
 Febrero 1991 p.p. 221-225
- 14.- "MAQUINARIA ESPECIAL PARA RECICLADO"  
 Revista Plásticos Modernos Vol. 62 Núm. 425  
 Noviembre 1991 p.p. 655-658
- 15.- "INVERSIÓN EN PLANTAS DE RECICLADO TOTALMENTE INSTALADAS"  
 WILDER R. V.  
 Revista Plásticos Modernos Vol. 61 Núm. 418  
 Abril 1991 p.p. 516-519



- 16.- "RECICLAJE DE ENVASES RETORNABLES DE PLÁSTICOS DE INGENIERÍA"  
MARINA Rene V.  
Industrinoticias del Envase Núm. 193  
Julio-Agosto 1988 p.p. 16-23
- 17.- "EL HDPE RECICLADO UN GRAN VOLUMEN ESPERANDO UNA OPORTUNIDAD"  
LEAVERSUCH Robert  
Revista Plásticos Modernos Vol. 58 Núm. 401,  
Noviembre 1989 p.p. 722-727
- 18.- "PLÁSTICOS PASADO Y FUTURO"  
BURRI Alceste  
Tecnología del Plástico Núm. 47  
Feb.-Marzo 1993 p.p. 14-27
- 19.- "EL RECICLADO ES LA SOLUCIÓN"  
VERGARA Camarena Javier  
Hechos del Plástico Núm. 6 Noviembre 1993 p.p. 19 y 20
- 20.- "LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO EN MÉXICO"  
Hechos del Plástico Núm. 6 Noviembre 1993 p.p. 4 y 5
- 21.- "MARKET RESEARCH ON PLASTICS RECYCLING"  
CENTER FOR PLASTICS RECYCLING RESEARCH  
Technical Report Num. 31  
The Council for Solid Waste Solutions  
Washington D.C. 1989 p.p.1-9
- 22.- "REUTILIZACIÓN DE MATERIALES RECICLABLES PROVENIENTES DE LA  
BASURA"  
MARQUEZ Gutiérrez Ma. de Lourdes  
Tesis U.N.A.M. México D.F. 1993  
Fac. de Ingeniería
- 23.- "TECNOLOGÍAS DE RECICLAJE PARA MATERIALES PLÁSTICOS"  
Plasticomunicación Vol. 3 Núm. 5 Mayo 1992

- 24.- ESPECIFICACIONES DE HIPPO (COMPACTADOR DE MATERIALES)  
IRWIN RESEARCH & DEVELOPMENT  
P.O. Box 10668. Yakima WA. 98909  
Tel. (509) 248 01 94
- 25.- "RECICLADO. TECNOLOGÍAS"  
Revista Plásticos Modernos Vol. 61 Núm. 418  
Abril 1991 p.p. 520-527
- 26.- "UNA FUNCIÓN CLAVE PARA LOS ADITIVOS: MEJORAR EL RECICLAJE DE  
POLÍMEROS"  
Revista Plásticos Modernos Vol. 57 Núm. 396  
Junio 1989 p.p. 917-921
- 27.- "REICH MEXICANA: INTELIGENCIA EN EL RECICLAJE DE PLÁSTICO"  
LÓPEZ Santiago Raúl  
Plastinoticias Año 18 Núm. 184  
Mayo 1988 p.p. 119-120
- 28.- "DEMCO EN EL RECICLADO DE TERMOPLÁSTICOS"  
TELLEZ Marín Carlos  
Plastinoticias Año 19 Núm. 197  
Junio 1989 p.p. 117-118
- 29.- "RECICLAR ES UN NEGOCIO MUY RENTABLE"  
Folleto de REPROCESADO DE PLASTICO S.A  
Josefa Ortiz # 112 Sta Ana Tepetitlán Zapopan Jal.  
Tel 684 23 44
- 30.- "RECICLADO DE PVC. EL PVC NO TIENE POR QUE SER FORRAJE DE  
VERTEDEROS"  
LEAVERUSCH Robert D.  
Revista Plásticos Modernos Vol. 58 Núm. 401  
Noviembre 1989 p.p. 739-744

- 31.- "METHYL METHACRYLATE GRAFTED RUBBERS AS VERSATILE MODIFIERS FOR MIXED MATRIX POLYMER BLENDS"  
 KESKKULA H., CHENG W. y PAUL D.R.  
 Conference Proceedings N.Y. ANTEC 1989 p.p. 1816-1818  
 Society of Plastics Engineers
- 32.- "POLIURETANOS. MATERIALES RECICLABLES PARA APLICACIONES EN EL AUTOMOVIL"  
 FRANSEN H.  
 Revista Plásticos Modernos Vol.63 Núm. 429  
 Marzo 1992 p.p. 361 y 362
- 33.- "RECICLADO: LDPE"  
 Revista Plásticos Modernos Vol. 61 Núm.417  
 Marzo 1991 p.p. 369-373
- 34.-"RECICLADO DE PET"  
 Revista Plásticos Modernos Vol. 61 Núm. 415  
 Enero 1991 p.p. 130-132
- 35.- "TÉCNICAS Y PROCESOS PARA RECICLADO DE POLIETILEN TEREFALATO, GRADO ENVASE, APLICADOS A LA CIUDAD DE MÉXICO"  
 HUERTA Jiménez Othon S.  
 Tesis U.N.A.M. México D.F. 1993  
 Fac. de Química
- 36.- "POLYMER BLENDS AND ALLOYS - A REVIEW OF SELECTED CONSIDERATIONS"  
 BARLOW J.W. & PAUL D.R.  
 Polymer Engineering & Science Núm.15 Vol.21  
 Oct. 1981 p.p. 985-996
- 37.-"TOUGHENING OF PET/HDPE POLYBLENDS FROM RECYCLED BEVERAGE BOTTLES"  
 CHEN M. & SHIAM M.  
 Conference Proceedings N.Y. ANTEC 1989  
 Society of Plastics Engineers p.p. 1802-1805

- 38.- "PHYSICAL CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF PROFILE EXTRUSIONS PRODUCED FROM POST-CONSUMER COMMINGLED PLASTICS WASTES"  
 RENFREE R.W., NOSKER T.J., et al.  
 Conference Proceedings N.Y. ANTEC 1989  
 Society of Plastics Engineers p.p. 1809-1812
- 39.- "TECHNOLOGY FOR RECYCLING POST-CONSUMER AND INDUSTRIAL WASTE PLASTICS INTO NEW, HIGH QUALITY PRODUCTS"  
 CARRIER K.  
 Conference Proceedings N.Y. ANTEC 1989  
 Society of Plastics Engineers p.p. 1807-1808
- 40.- "TECNOLOGIAS PARA EL RECICLADO DE DESECHOS PLÁSTICOS"  
 Plastinoticias Año 18 Núm. 183  
 Abril 1988 p.p. 5-37
- 41.- "RECICLADO DE RESIDUOS SÓLIDOS"  
 SEYMOUR R.B.  
 Revista Plásticos Modernos Núm. 401  
 Noviembre 1989 p.p. 728-730
- 42.- "EL RECICLAJE EN MARCHA"  
 RODRÍGUEZ Briseño Armando  
 PLASTICOMUNICACIÓN Vol. 4 No. 1 Enero 1993 p.p. 6-11
- 43.- "APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE PIRÓLISIS EN LA CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS"  
 SALDAÑA García Concepción  
 Tesis U.N.A.M. México D.F. 1990  
 Fac. de Química
- 44.- "HYDROLISIS OF WASTE PET BY SULFURIC ACID AT 150 C FOR CHEMICAL RECYCLING"  
 YOSHIOKA T., SATO T. & OKUWAKI A.  
 Journal of Applied Polymer Science Vol 52 1994 p.p. 1353-1355

- 45.-"RECYCLING FACES REALITY AS BOTTOMOS LINE LOOMS"  
 LEAVERSUCH Robert  
 Modern Plastics Vol. 24 Num. 7  
 July 1994 p.p. 48-50
- 46.-"A YEAR OF ROBUST GROWTH, RISING COSTS"  
 Annual Report  
 Modern Plastics Vol. 25 Num. 1  
 January 1995 p.p. 63-68
- 47.- "CHEMICAL PRODUCTS FROM CURED UNSATURATED POLYESTERS"  
 TESORO G. & WU Y.  
 Advances in Polymer Technolgy Vol. 12  
 Num.2 1993 p.p. 185-196
- 48.- "TOP PET RECYCLER CALLS FOR COLLECTION INITIATIVE"  
 Modern Plastics Vol. 25 Num. 2  
 February 1995 p. 24
- 49.- "EL PLÁSTICO ES NOTICIA"  
 Plásticos Universales Vol. 37 Núm. 24  
 1993 p.p. 22-25
- 50.- "NUEVA TECNOLOGÍA DE RECICLADO DE POLIURETANO"  
 Redacción de Plásticos Universales  
 Plásticos Universales Vol. 37 Núm. 24  
 1993 p. 302
- 51.- "PLASTICS REBORN"  
 McMAHON Peter  
 Chemical Engineering Vol. 99 Núm. 7  
 July 1992 p.p. 30-35
- 52.- "A SUCCESSFUL TURNAROUND IN DADE COUNTY"  
 FRANK Henry  
 Solid Waste & Power October 1988 p.p. 50-54

- 53.- "PLASTICS RECYCLING: A REVIVAL"  
BASTA Nicholas et al  
Chemical Engineering Vol 91 Num. 13  
June 25th 1984 p.p. 22-26
- 54.-"PLASTICS RECYCLING GROWS UP"  
BASTA Nicholas & MACKERRON Conrad  
Chemical Engineering Vol. 94 Num. 17  
November 23th 1987 p.p. 22-27
- 55.-"PLASTICS RECYCLING"  
KAMINSKY Walter  
ULLMAN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A21  
Edit. VCH. Weinheim Fed. Rep. of Germany 1992
- 56.-"RECYCLING PLASTICS FROM MUNICIPAL SOLID WASTE"  
PEARSON Wayne  
Emerging Technologies in Plastic Recycling  
Div. of Polymer Chem. Inc. of the American Chemical Society  
ACS Symposium Series. Washington D.C. 1992 p.p. 1-14
- 57.- "ENVIROMENTAL COMPATIBILITY OF POLYMERS"  
BOETTCHER F. Peter  
Emerging Technologies in Plastic Recycling  
Div. of Polymer Chem. Inc. of the American Chemical Society  
ACS Symposium Series. Washington D.C. 1992 p.p. 16-25
- 58.- "RECYCLED PLASTICS"  
BENNET Robert A.  
Emerging Technologies in Plastic Recycling  
Div. of Polymer Chem. Inc. of the American Chemical Society  
ACS Symposium Series. Washington D.C. 1992 p.p. 26-38
- 59.- "ELEMENTS OF POLYMER DEGRADATION"  
REICH Leo, STIVALA Salvatore  
Edit. McGraw Hill. New York 1971

- 60.- "CHEMICAL REACTIONS OF NATURAL AND SYNTHETIC POLYMERS"  
LAZAR M., BLEHA T. y RYCHLY T.  
Edit. Ellis Horwood Limited. Chichester Eng. 1989
- 61.- "THERMAL DEGRADATION OF ORGANIC POLYMERS"  
MADORZKY Samuel L.  
Edit. John Wiley & Sons. U.S.A. 1964
- 62.- "QUÍMICA ORGÁNICA"  
MORRISON Robert T. & BOYD Robert N.  
Edit. Addison-Wesley. México D.F. 1987
- 63.- "RECOVERABLE POLYIMIDE COPOLYMERS"  
WU Yulong, TESORO Guiliana & ENGELBERG Israel  
Emerging Technologies in Plastic Recycling  
Div. of Polymer Chem. Inc. of the American Chemical Society  
ACS Symposium Series. Washington D.C. 1992 p.p. 186-195
- 64.- "INCORPORATING POSTCONSUMER RECYCLED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)"  
RICHARD R.E., BOON W.H., MARTIN-SHULTZ & SISSON E.A.  
Emerging Technologies in Plastic Recycling  
Div. of Polymer Chem. Inc. of the American Chemical Society  
ACS Symposium Series. Washington D.C. 1992 p.p. 196-204
- 65.- "RECYCLING OF REACTION INJECTION MOLDED POLYURETHANES"  
FARRISEY W. J., NORGAN R.E., TABOR R.L. & ZAWISZA M.  
Emerging Technologies in Plastic Recycling  
Div. of Polymer Chem. Inc. of the American Chemical Society  
ACS Symposium Series. Washington D.C. 1992 p.p. 262-295
- 66.- "TECHNICAL ASPECTS OF VINYL RECYCLING"  
MIKOFALVY Bela, BOO H.Khim  
Emerging Technologies in Plastic Recycling  
Div. of Polymer Chem. Inc. of the American Chemical Society  
ACS Symposium Series. Washington D.C. 1992 p.p. 296-309

- 67.- "PYROLYSIS OF POLYMERS"  
KAMINSKY Walter  
Emerging Technologies in Plastic Recycling  
Div. of Polymer Chem. Inc. of the American Chemical Society  
ACS Symposium Series. Washington D.C. 1992 p.p. 60-72
- 68.- "PLASTIC WASTE. RECOVERY OF ECONOMIC VALUE"  
LEIDNER Jacob  
Ontario Research Foundation  
Edit. Marcel Dekker Inc. New York and Basel 1981
- 69.- "CURSO SOBRE RECICLADO DE PLÁSTICOS"  
ARROYO Miguel  
C.I.Q.A. Saltillo, México 1985
- 70.- "RECICLAJE TERCIARIO DEL POLITEREFTALATO DE ETILENO. TÉCNICAS  
QUÍMICAS DE DEPOLIMERIZACIÓN"  
LÓPEZ Castillo Nestor  
Tesis Postgrado U.N.A.M. México 1995  
Fac. de Química
- 71.- "PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK"  
PERRY Robert H. and GREEN Don  
Sixth Edition  
Edit. McGraw-Hill 1984