



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 1

Neiva, 17 de diciembre de 2019

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

JAVIER HERNANDO PINTO LOSADA, con C.C. No. 1081158948,

JUAN CARLOS SIERRA TRUJILLO, con C.C. No. 1075303772,

Autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado Titulado DEGRADACIÓN TERMOQUÍMICA DEL POLIETILENO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS presentado y aprobado en el año 2019 como requisito para optar al título de

INGENIERO DE PETRÓLEOS;

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que, con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que, de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores”, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: _____

Firma: _____



TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: DEGRADACIÓN TERMIQUÍMICA DEL POLIETILENO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
PINTO LOSADA	JAVIER HERNANDO
SIERRA TRUJILLO	JUAN CARLOS

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
SEPÚLVEDA GAONA	JAIRO ANTONIO

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
----------------------------	--------------------------

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: INGENIERO DE PETRÓLEOS

FACULTAD: INGENIERÍA

PROGRAMA O POSGRADO: INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

CIUDAD: NEIVA

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2019

NÚMERO DE PÁGINAS: 78

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas___ Fotografías___ Grabaciones en discos___ Ilustraciones en general_X___ Grabados___
Láminas___ Litografías___ Mapas___ Música impresa___ Planos___ Retratos___ Sin ilustraciones___ Tablas
o Cuadros_X_



SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:

MATERIAL ANEXO:

PREMIO O DISTINCIÓN (*En caso de ser LAUREADAS o Meritoria*):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. PIRÓLISIS	PYROLYSIS	6. _____	_____
2. RECICLAJE QUÍMICO	CHEMICAL RECYCLING	7. _____	_____
3. HIDROCARBURO	HYDROCARBON	8. _____	_____
4. ENERGÍA ALTERNATIVA	ALTERNATIVE ENERGY	9. _____	_____
5. CROMATOGRAFÍA	CHROMATOGRAPHIC	10. _____	_____

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

Al final de su vida útil, los plásticos continúan siendo recursos importantes que pueden ser transformados en nuevas materias primas o en energía. En este trabajo se evalúa la viabilidad técnico-científica de la recuperación energética de los residuos plásticos a través del proceso de pirolisis para obtener combustibles y otros derivados que puedan ser aprovechados, de esta manera se extiende la cadena de valor al reincorporar al ciclo de vida estos productos; además, se genera un impacto ambiental positivo ya que se cierra el ciclo de la economía circular.

Se ha realizado una amplia revisión bibliográfica referente a los distintos métodos de recuperación de los plásticos, con especial énfasis en el reciclaje químico para el aprovechamiento energético de estos mediante la pirolisis; así como los avances en la materia que se han desarrollado en distintas partes del mundo, donde se puede destacar a la unión europea como uno de los pioneros en desarrollo de tecnologías que permitan recuperar residuos y reincorporarlos a la cadena de valor como materias primas para la generación de nuevos productos y como fuentes de energía alternativa.

En cuanto al trabajo experimental, se han realizado estudios de pirolisis del polietileno de alta densidad (HDPE) a diferentes temperaturas entre 400°C y 700°C en un reactor a escala de laboratorio, con el objetivo de determinar los compuestos generados mediante análisis cromatográfico y establecer la mejor condición de temperatura para la descomposición del material en cuestión, de tal forma que se genere la mayor cantidad de combustible y por tanto su mayor aprovechamiento energético. También, se ha determinado el poder calorífico de la muestra obtenida durante el proceso de tal forma que se pueda llevar a cabo una comparación con los combustibles utilizados en la actualidad y así, determinar su potencial como futura fuente de obtención de energía.



ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

At the end of its useful life, plastics continue to be important resources that can be transformed into new raw materials or energy. This paper evaluates the economic viability of the energy recovery of plastic waste through the pyrolysis process to obtain fuels and other derivatives that can be used, thus extending the value chain by returning these products to the life cycle; In addition, a positive environmental impact is generated and the cycle of the circular economy is closed.

An extensive literature review has been carried out regarding the different methods of recovery of plastics, with special emphasis on chemical recycling for the chemical use of these by means of pyrolysis; as well as the advances in the matter that have been developed in different parts of the world, where the European Union can be highlighted as one of the pioneers in the development of technologies that can recover waste and return them to the value chain as raw materials for generation of new products and as alternative energy sources.

Regarding experimental work, studies of pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) at different temperatures between 400 ° C and 700 ° C have been carried out in a laboratory scale reactor, with the aim of determining the compounds generated by chromatographic analysis and, to establish the best temperature condition for the decomposition of the material in question, so that the greatest amount of fuel is generated and therefore its greatest energy use. Also, the calorific value of the sample obtained during the process has been determined in such a way that a comparison with the fuels currently used can be carried out and thus determine its potential as a future source of obtaining energy.

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado:

Firma:

Nombre Jurado: JOSE MIGUEL GALINDO SÁNCHEZ

Firma:

Nombre Jurado: LUZ MARINA BOTERO ROJAS

Firma:

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

**FACULTAD DE INGENIERIA
PROGRAMA DE INGENIERIA DE PETROLEOS**

**DEGRADACIÓN TERMOQUÍMICA DEL POLIETILENO PARA LA OBTENCION DE
HIDROCARBUROS LÍQUIDOS**

PRESENTADO POR:

**JAVIER HERNANDO PINTO LOSADA
JUAN CARLOS SIERRA TRUJILLO**

DIRIGIDO POR:

JAIRO ANTONIO SEPULVEDA GAONA, MSc.

NEIVA, DICIEMBRE DE 2019

AGRADECIMIENTOS

A dios y la virgen, que siempre me han guiado por el mejor camino, y me han dado la fuerza necesaria para superar los obstáculos en esta gran lucha.

A mi madre, que, a pesar de todos los inconvenientes presentados en el camino, nunca perdió la fe en mí, que, con su apoyo incondicional, y sus oraciones ha hecho que este sueño se logre hacer realidad, la amo infinitamente y le dedico de manera muy especial este triunfo.

A mis hermanos, por siempre tener un espacio para escucharme, por nunca dejarme solo en este proceso, por el apoyo durante los momentos difíciles, ustedes hacen parte fundamental de este logro, muchas gracias.

Que toda la gloria sea para Dios.

Javier Hernando Pinto Losada

Agradecimiento especialmente a Dios, a mi familia, Mis padres Alfredo Sierra Cubillos y Ruby Trujillo Sterling porque sin ellos este logro no sería posible, a mis hermanos Jair Cruz Trujillo y Paola Andrea Sierra Trujillo, a mi novia Karla Alejandra Cotes Marquín y su familia por acogerme como un miembro más de su hogar, gracias infinitas a todas las personas que de una u otra manera aportaron a este proceso de formación.

Juan Carlos Sierra Trujillo

AGRADECIMIENTOS

Al ingeniero y MSc. Jairo Antonio Sepúlveda, nuestro mentor, por dirigir y darnos la oportunidad de llevar a cabo este proyecto, por sus conocimientos, su paciencia, el tiempo dedicado, por sus consejos y palabras de apoyo, que lograron la culminación satisfactoria de este trabajo, mil y mil gracias.

A todos y cada uno de los amigos y compañeros que hicieron parte de este proceso de aprendizaje durante nuestra estancia en la universidad, por aportar su grano de arena a la consecución de esta meta.

RESUMEN

Los plásticos son materiales orgánicos producidos a partir de combustibles fósiles o recursos de origen biológico; gracias a su versatilidad y elevada eficiencia en el uso de los recursos, los plásticos presentan gran cantidad de aplicaciones en diversos sectores estratégicos como el de los envases, la construcción, el transporte, la tecnología, los deportes, entre muchos otros. Debido a esta amplia gama de aplicaciones, su demanda y por consiguiente la generación de residuos de este tipo ha tenido un crecimiento continuo. Dichos residuos representan un problema ambiental debido a que en su gran mayoría se desechan sin ningún tipo de aprovechamiento final.

Al final de su vida útil, los plásticos continúan siendo recursos importantes que pueden ser transformados en nuevas materias primas o en energía. En este trabajo se evalúa la viabilidad económica de la recuperación energética de los residuos plásticos a través del proceso de pirolisis para obtener combustibles y otros derivados que puedan ser aprovechados, de esta manera se extiende la cadena de valor al reincorporar al ciclo de vida estos productos; además, se genera un impacto ambiental positivo ya que se cierra el ciclo de la economía circular.

Se ha realizado una amplia revisión bibliográfica referente a los distintos métodos de recuperación de los plásticos, con especial énfasis en el reciclaje químico para el aprovechamiento energético de estos mediante la pirolisis; así como los avances en la materia que se han desarrollado en distintas partes del mundo, donde se puede destacar a la unión europea como uno de los pioneros en desarrollo de tecnologías que permitan recuperar residuos y reincorporarlos a la cadena de valor como materias primas para la generación de nuevos productos y como fuentes de energía alternativa.

En cuanto al trabajo experimental, se han realizado estudios de pirolisis del polietileno de alta densidad (HDPE) a diferentes temperaturas entre 400°C y 700°C en un reactor a escala de laboratorio, con el objetivo de determinar los compuestos generados mediante análisis cromatográfico y, establecer la mejor condición de temperatura para la descomposición del material en cuestión, de tal forma que se genere la mayor cantidad de combustible y por tanto su mayor aprovechamiento energético.

Palabras claves: polietileno, combustibles, pirolisis, reciclaje químico, energía alternativa, HDPE.

ABSTRACT

Plastics are organic materials produced from fossil fuels or resources of biological origin; Thanks to its versatility and high efficiency in the use of resources, plastics have many applications in various strategic sectors such as packaging, construction, transport, technology, sports, among many others. Due to this wide range of applications, its demand and the generation of waste of this type has had a continuous growth. These wastes represent an environmental problem because they are mostly disposed of without any final use.

At the end of its useful life, plastics continue to be important resources that can be transformed into new raw materials or energy. This paper evaluates the economic viability of the energy recovery of plastic waste through the pyrolysis process to obtain fuels and other derivatives that can be used, thus extending the value chain by returning these products to the life cycle ; In addition, a positive environmental impact is generated and the cycle of the circular economy is closed.

An extensive literature review has been carried out regarding the different methods of recovery of plastics, with special emphasis on chemical recycling for the chemical use of these by means of pyrolysis; as well as the advances in the matter that have been developed in different parts of the world, where the European Union can be highlighted as one of the pioneers in the development of technologies that can recover waste and return them to the value chain as raw materials for generation of new products and as alternative energy sources.

Regarding experimental work, studies of pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) at different temperatures between 400 ° C and 700 ° C have been carried out in a laboratory scale reactor, with the aim of determining the compounds generated by chromatographic analysis and,

to establish the best temperature condition for the decomposition of the material in question, so that the greatest amount of fuel is generated and therefore its greatest energy use.

Keywords: polyethylene, fuels, pyrolysis, chemical recycling, alternative energy, HDPE.

Tabla de Contenidos

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	JUSTIFICACIÓN	2
3.	OBJETIVOS	3
3.1	Objetivo general.....	3
3.2	Objetivos específicos	3
4.	MARCO TEÓRICO.....	4
4.1	Los plásticos.....	4
4.1.1	Aspectos generales.....	4
4.1.2	Producción mundial de materiales plásticos	6
4.1.3	Sectores económicos con mayor demanda de plásticos.....	9
4.1.4	Generación de residuos plásticos	10
4.1.5	Tratamiento de residuos plásticos	11
4.1.6	Reciclaje químico.....	13
4.1.7	Aprovechamiento energético de los residuos plásticos	15
4.1.8	Los plásticos en la cadena de valor de los hidrocarburos	16
4.2	Polietileno	18
4.2.1	Estructura física del polietileno	20
4.2.2	Propiedades químicas.....	22
4.2.3	Características y aplicaciones del polietileno	23
4.3	Pirolisis	24
4.3.1	Pirolisis Convencional	25

4.3.2	Pirolisis rápida	25
4.3.3	Flash pirolisis o pirolisis rápida	26
4.4	Fuentes de contaminación derivadas de tratamientos térmicos	29
4.4.1	Partículas solidas.....	31
4.4.2	Presencia de metales pesados.....	33
4.4.3	Gases ácidos.....	33
5.	Diseño experimental	35
5.1	Diseño del reactor	35
5.2	Tratamiento de materia prima.....	35
5.3	Materiales y equipos de laboratorio.....	38
5.4	Flujo de actividades secuenciales para el desarrollo de las pruebas de pirolisis en el laboratorio.....	40
6.	Metodología	42
7.	Resultados y discusión.....	43
7.1	Poder calorífico.....	50
7.2	Balance energético	52
7.3	Destilación	54
8.	Conclusiones.....	60
9.	Recomendaciones	62
10.	Lista de referencias	63

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación de los termoestables.....	5
Tabla 2. Propiedades físicas del polietileno sólido con peso molecular de 25000.....	22
Tabla 3. Tipos de pirolisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura (Pinedo 2013).....	25
Tabla 4. Comparación de rendimiento (expresado en %peso/peso) de las fracciones obtenidas (Líquido, char, gas) en función del tipo de proceso termoquímico (Pinedo 2013).....	26
Tabla 5. Subproductos obtenidos durante el proceso de pirolisis.....	27
Tabla 6. Poder calorífico de la muestra.....	49
Tabla 7. Poder calorífico de hidrocarburos comerciales.....	50
Tabla 8. Datos del comportamiento de la temperatura vs volumen destilado.....	54
Tabla 9. Propiedades intensivas de las fracciones destiladas.....	56

Lista de ilustraciones

Ilustración 1. Producción mundial de plástico por regiones. (PlasticsEurope, 2018).....	6
Ilustración 2. Demanda según tipo de polímero (EU28+NO/CH). (PlasticsEurope, 2018)	7
Ilustración 3. Cantidad de residuos producidos por las principales ciudades del país en el año 2016 (El tiempo, 2018)	8
Ilustración 4. Demanda de plásticos por sector (EU28+NO/CH). (PlasticsEurope, 2018).....	9
Ilustración 5. Estructura de la cadena petroquímica de plásticos y fibras sintéticas. (DPN, 2002)	17
Ilustración 6. Unidad básica de repetición del polietileno.....	18
Ilustración 7. Estructura de los diferentes polietilenos	19
Ilustración 8. Deposición de las partículas según su tamaño.....	32
Ilustración 9. Reacción general de combustión completa de un polímero	33
Ilustración 10. Reactor en acero inoxidable.....	35
Ilustración 11. Lavado del polietileno	36
Ilustración 12. Triturado de materia prima	37
Ilustración 13. Secado de la materia prima.....	37
Ilustración 14. Mufla (ref).....	38
Ilustración 15. Condensador de espiral.....	38
Ilustración 16. Baño de glicol	39
Ilustración 17. Erlenmeyer de 125 mL	39
Ilustración 18. Montaje de laboratorio.....	40
Ilustración 19. Rata de Calentamiento del proceso.....	44

Ilustración 20. Temperatura alcanzada en el proceso	¡Error! Marcador no definido.
Ilustración 21. Composición de la muestra obtenida	46
Ilustración 22. Cromatografía de la muestra.....	47
Ilustración 23. Diagrama tres fases de la muestra.....	49
Ilustración 24. Montaje de la destilación	54
Ilustración 25. Montaje de la destilación	¡Error! Marcador no definido.
Ilustración 26. Fracciones destiladas.	57
Ilustración 27. Fracciones del petróleo.	58
Ilustración 28. Residuos del proceso de destilación.	59

1. INTRODUCCIÓN

Los residuos plásticos son hoy en día uno de las principales fuentes de contaminación de ríos y mares, y son un factor causante del efecto invernadero. La principal característica que hace a estas fuentes críticas de contaminación es que tienen una degradación muy lenta, de cientos de años y su producción y demanda va en aumento. Actualmente los únicos métodos usados para tratar de contrarrestar dicha contaminación es mediante reciclaje primario, el cual solo separa estos de otros tipos de materiales sin reutilizarlos o darles un valor agregado lo cual hace que este no sea el método más eficaz frente a esta problemática.

Alrededor del mundo distintos investigadores han explorado métodos térmicos para frenar el impacto ambiental que generan estos residuos y a la vez darles un valor agregado, y encontraron en la pirólisis un excelente método de reciclaje cuaternario, transformando estos en combustibles. La pirólisis es un método químico que consiste en romper los enlaces de moléculas muy grandes para generar otras moléculas más pequeñas mediante la aplicación de elevadas temperaturas en ausencia de oxígeno. Sabiendo que los residuos plásticos tienen un alto poder calorífico aun después de ser desechados, y que esta propiedad puede ser aprovechada para la obtención y generación de hidrocarburos con alto poder calorífico y a la vez es un método de solución para disponer de manera final los desechos plásticos, la pirolisis plantea una muy buena solución para dicha problemática.

Este trabajo está enfocado en determinar las condiciones más adecuadas para la obtención de hidrocarburos, determinar el mayor rendimiento másico de dicho proceso y caracterizar dichos productos a través de análisis cromatográfico haciendo un símil de estos con otros productos combustibles para notar su parentesco y con ello determinar su potencial como futura fuente de energía.

2. JUSTIFICACIÓN

El presente proyecto pretende plantear una solución para la disposición y aprovechamiento energético de los residuos plásticos beneficiándose así de una de sus principales propiedades como lo es su alto poder calorífico, mediante la obtención de hidrocarburos producidos a través de procesos pirolíticos y a la vez mitigar el impacto ambiental generados por estos residuos.

Por otro lado, se busca ampliar las competencias del ingeniero de petróleos a nuevas fuentes de obtención de hidrocarburos y con ello extender su campo de acción laboral demostrando que es posible revertir el proceso de producción de derivados del petróleo a través de tratamientos termoquímicos.

Además, se pretende demostrar que puede existir un equilibrio entre la producción de plásticos y la disposición de residuos, mostrando de esta manera que la problemática no radica en la producción de estos derivados del petróleo sino en la falta de técnicas que permitan el aprovechamiento de los mismos. Ratificando el compromiso ambiental desde la academia del ingeniero de petróleos a través de la generación de proyectos enfocados en plantear soluciones reales a problemáticas ambientales generadas de manera indirecta por la industria petroquímica.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Mitigar el impacto ambiental generado por uno de los subproductos más importantes de la industria del petróleo (plástico), reintegrándolos a la cadena de valor para su aprovechamiento energético.

3.2 Objetivos específicos

- Obtener hidrocarburos líquidos a partir de un proceso de degradación termoquímica (pirólisis) del polietileno.
- Estimar los parámetros del proceso de pirólisis del polietileno para generar el mayor rendimiento volumétrico de hidrocarburos producidos.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante un análisis cromatográfico para determinar la composición de los mismos.
- Ampliar el campo de acción de los ingenieros de petróleos y las fuentes de obtención de hidrocarburos.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Los plásticos

4.1.1 Aspectos generales

El plástico es un material muy versátil, ideal para una gran cantidad de aplicaciones que van desde el consumo doméstico hasta el uso industrial a gran escala.

Existe una gran variedad de plásticos que de manera general se pueden clasificar en tres grandes grupos, termoplásticos, termoestables y elastómeros. 1) Los termoplásticos son una familia que pueden fundirse para darles la forma deseada repetidamente, es decir, su proceso de moldeado es reversible, en este grupo encontramos el tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), Polietileno (PE), entre otros. De otro lado, 2) los termoestables son plásticos que experimentan una transformación química cuando se calientan y una vez se les haya dado la forma deseada no es posible volver a fundirlos para darle una nueva forma, en esta familia podemos encontrar el poliuretano (PUR), resinas epoxi, éster de vinilo, silicona, poliéster, entre otros (PlasticsEurope, 2017). Por ultimo están los elastómeros los cuales presentan una gran elasticidad, tiene una gran resistencia a todo tipo de esfuerzos (tracción, compresión, torsión y flexión) se deforman cuando son sometidos a un esfuerzo pero recuperan su forma original al dejar de ejercer la fuerza, no toleran bien el calor, lo que dificulta su reciclado al degradarse con temperaturas no muy altas, en la tabla 1 se presentan la clasificación de los termoestables.

Tabla 1. Clasificación de los termoestables

Código SPI	Tipo de plástico	Productos	Productos elaborados con material recuperado
1 PET	Poliétilen Tereftalato	Botellas de bebidas	Tejas Escobas Fibras para la fabricación de hilos
2 PEAD	Poliétileno de alta densidad	Envases Canastas de bebidas y alimentos. Bolsas resistentes Balde Plato de comida de mascotas	Canastas de bebidas Materas Envases Mangueras
3 PVC	Policloruro de Vinilo	Tubos de PVC Tarjetas débito y crédito Envases de aceite	Llaveros Señalización de vías Mangueras
4 PEBD	Poliétileno de baja densidad	Empaques (de la harina, leche) Invernaderos Embalaje	Bolsas para la basura Mangueras
5 PP	Polipropileno	Paquetes de pasabocas, esferos, cepillos, pitillos, canastillas de plástico, muebles plásticos	Hebillas para el pelo, ganchos para colgar ropa
6 PS	Poliestireno	Empaque de Alpinito, Alpinette, cubiertos desechables	Tejas Cintas de empackado Balacas, Pulseras
6 PS	Poliestireno expandido	Empaques de icopor	
7 Otros	Otros	Botellón de agua, biberones, cds, carcasas para electrodomésticos	Hebillas de pelo

Fuente: Acoplásticos (1999)

Lo anterior tabla permite entender que dentro de la misma categoría de plásticos hay infinidad de subproductos con características específicas que lo hacen únicos y complejos. No todos los plásticos generan el mismo tipo de impacto, por ejemplo, el principal impacto del PET es la cantidad de residuos generados, debido a su uso en productos de vida útil corta, por el contrario, el PVC tiene una vida útil larga cuando es usado en construcciones, pero contiene tóxicos para el ambiente y la salud humana. Es por ello que el reciclaje no es la única solución para el problema de los residuos plásticos, ya que no todos los plásticos pueden ser reciclados.

En la actualidad, la mayoría de los productos plásticos se obtienen de materias primas fósiles como el gas, petróleo y carbón, Sin embargo, es importante destacar que únicamente entre

el 4 y el 6 % del petróleo y gas que se consume es destinado a la producción de plásticos (PlasticsEurope, 2017).

4.1.2 Producción mundial de materiales plásticos

En el año 1950 la producción de plásticos a nivel mundial era de alrededor de 1.5 millones de toneladas, gracias a la constante innovación del sector, la demanda ha aumentado considerablemente, razón por la cual la producción ha tenido un crecimiento promedio anual del 10% hasta la actualidad, llegando 348 millones de toneladas en el año 2017 (PlasticsEurope, 2018).

En la Ilustración 1. Se muestra la producción mundial de plásticos distribuida por países.

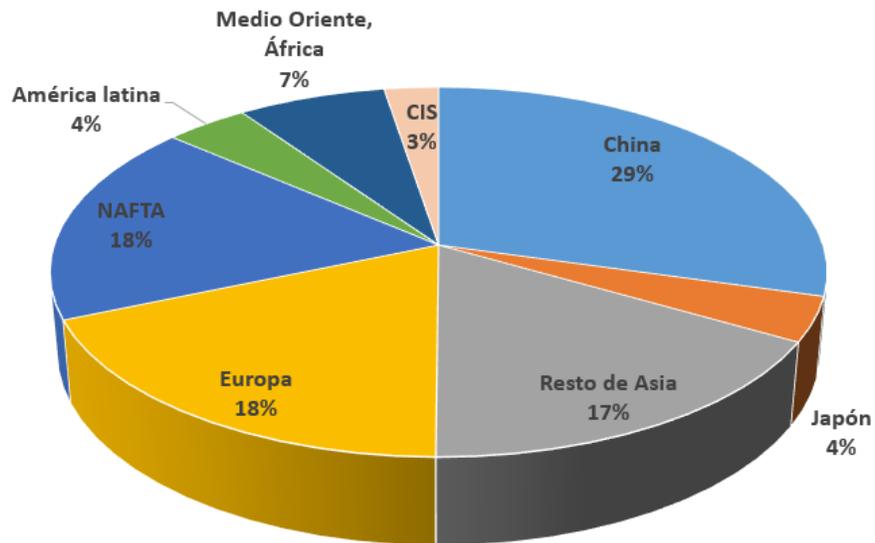


Ilustración 1. Producción mundial de plástico por regiones. (PlasticsEurope, 2018)

China se constituye como el mayor productor de plásticos del mundo con un aporte del cincuenta por ciento (50%) que corresponde a cerca de 98 millones de toneladas en el año 2017.

Existen cerca de veinte familias diferentes de plástico, cada una de ellas con una gran variedad de productos y aplicaciones, no obstante, alrededor del 80% de la demanda mundial se encuentra concentrada en siete grandes grupos.

En la Ilustración 2. Se muestra la distribución porcentual de la demanda mundial de cada uno de estos plásticos.

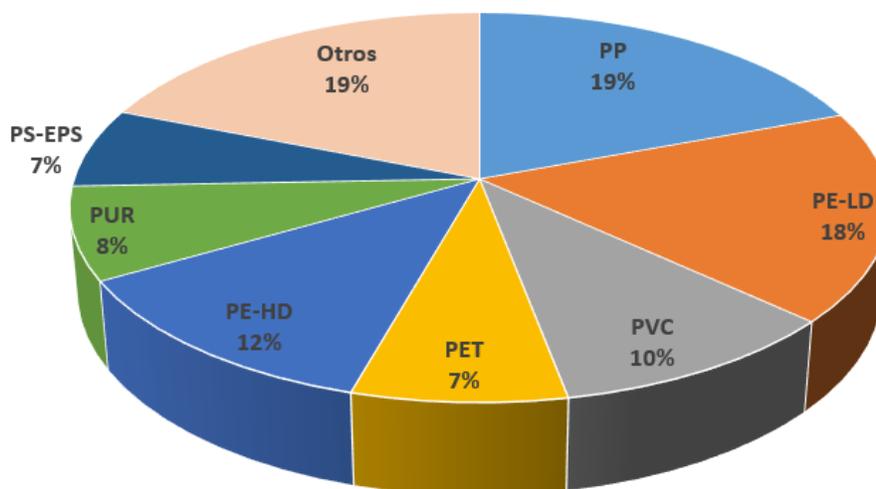


Ilustración 2. Demanda según tipo de polímero (EU28+NO/CH). (PlasticsEurope, 2018)

La industria del plástico en Colombia, durante las últimas décadas ha presentado un crecimiento promedio anual del 7%. En el año 2000 la actividad transformadora de materias plásticas registró un valor de producción de 2.215 millones de pesos y un valor agregado de 1.073 millones de pesos (Acoplasticos & MAVDT, 2004). El balance para el sector es bueno por los precios, el aumento de la producción y el aumento de la demanda y mayores exportaciones. El primer semestre del año 2011 creció 6%, cifra mayor al promedio de toda la industria.

Por las características del plástico y la gran cantidad de usos, el plástico se encuentra presente en varias industrias de manera directa o indirecta. Grandes industrias transforman el petróleo en resinas plásticas. Otras grandes y medianas, compran estas resinas para hacer productos de consumo final. Por el contrario, hay otras que producen bienes intermedios como empaques, que entran a otras industrias como la alimenticia. También existen las que compran material recuperado, grandes y pequeñas producen diferentes productos de acuerdo a la calidad de la materia prima recuperada que adquieran.

En Colombia cada persona consume 24 kilos de plástico al año, lo cual representa que al año se generen 12 millones de toneladas de residuos sólidos de los cuales solo el 17% se recicla; de los 12 millones de toneladas de residuos sólidos generados el 56% son plásticos de uso único como pitillos, cubiertos, tapas de refresco o embaces de jugos. En Bogotá el panorama es más crítico pues esta alcanza 7500 toneladas de residuos sólidos al día de las cuales solo se recicla el 15% y el restante termina en rellenos sanitarios como el de doña Juana, generando mayor impacto ambiental. El 90% de las playas de la costa Atlántica están contaminadas con microplástico, entendido como partículas de 5 milímetros de diámetro, además, entre los 20 ríos más contaminados del planeta con plástico figuran el Amazonas, en el puesto 7, y el Magdalena en el puesto 15 (El Espectador,2018).

La Ilustración 3. Se muestra la cantidad de residuos producidos en toneladas por año por las principales ciudades del país:

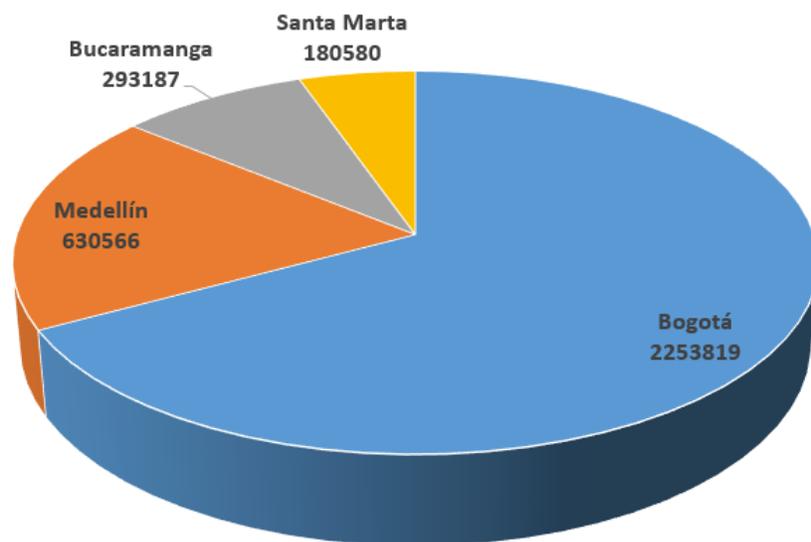


Ilustración 3. Cantidad de residuos producidos por las principales ciudades del país en el año 2016 (El tiempo, 2018)

Se evidencia que Bogotá es la ciudad que más carga contaminante de residuos sólidos generados en el país seguido por Medellín y Bucaramanga.

4.1.3 Sectores económicos con mayor demanda de plásticos

Los plásticos se encuentran presentes en gran parte de los objetos que utilizamos en nuestra vida cotidiana, la mayor demanda se concentra en los envases de productos (alimentos, aseo, etc.) para la cual se destina aproximadamente un 40% de la producción total. Además de ser el sector con mayor consumo, los envases son los productos plásticos con menor tiempo de vida útil, ya que una vez el consumidor final haya hecho uso del mismo, este será desechado con tan solo días, horas, o en ocasiones pocos minutos de haber sido adquirido, lo cual genera una gran problemática ambiental debido a que la mayor parte de estos desechos no son aprovechados sino que son depositados en vertederos y en el peor de los casos llegan al mar convirtiéndose en basura marina que afecta gravemente los ecosistemas allí presentes. Tal problema no se ve tan acentuado en otras aplicaciones como la construcción y la industria automotriz puesto que aunque estos suponen una alta demanda, los productos en estos sectores tienen un tiempo de uso bastante prolongado en comparación con los envases. La ilustración 4. Representa la demanda de plásticos por sector.

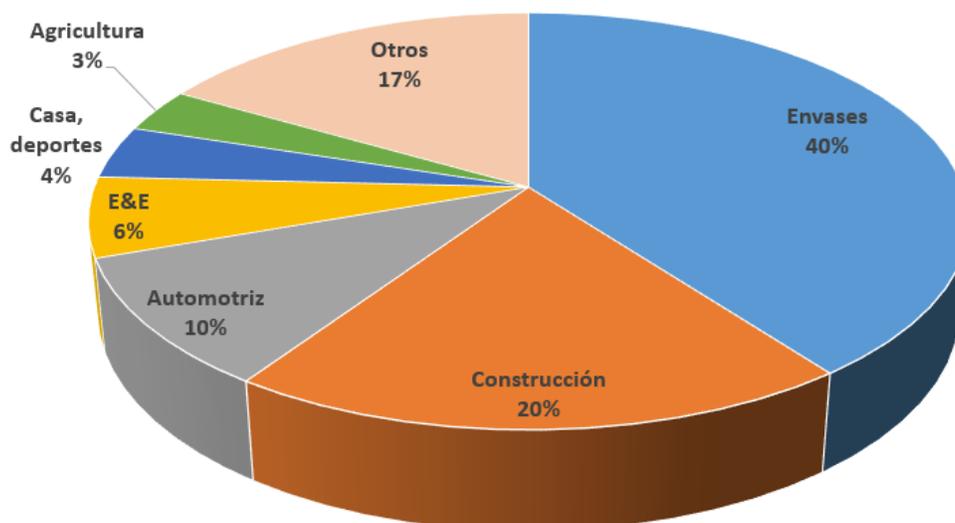


Ilustración 4. Demanda de plásticos por sector (EU28+NO/CH). (PlasticsEurope, 2018)

4.1.4 Generación de residuos plásticos

Los plásticos son muy útiles y diversos, sin embargo, los residuos plásticos generan diferentes impactos ambientales. La preocupación por los residuos plásticos es creciente, la cual gira en torno a cuatro elementos fundamentales: la degradación lenta de los plástico; la producción de diferentes residuos plásticos es creciente, al igual que la generación de residuos; su principal materia es no renovable, el petróleo; y algunos de los químicos utilizados para la producción son tóxicos. Como lo planteo Leff (2005) los impactos no deben ser valorados de acuerdo a criterios económicos exclusivamente, no obstante, hay un desconocimiento de la resiliencia, regeneración y recuperación de los ecosistemas afectados por los residuos plásticos.

A nivel mundial el principal impacto ambiental de los residuos plásticos es la contaminación de los mares y océanos. es un impacto acumulativo que se presenta a largo plazo y cubre gran cantidad de espacios en todo el planeta. Se han encontrado cantidades substanciales de residuos plásticos contaminando los habitas marinos desde los polos hasta el ecuador, desde costas remotas deshabitadas hasta costas altamente habitadas y áreas profundas del océano (Barnes, Galgani, Thompson & Barlaz, 2009 y Barnes, 2005). El bajo peso del plástico, que es una ventaja en la etapa de distribución y consumo, se convierte en una problemática ambiental cuando los residuos plásticos navegan por corrientes subterráneas, ríos, mares y océanos.

Es tal la acumulación de residuos plásticos en los océanos, que en el centro del océano pacífico del norte, entre Japón y California existe una zona denominada la “sopa de plástico”, “la isla de la basura” o “el parche de basura del norte” entre otros nombres. Esta parte del océano está cubierta por una gran cantidad de desechos con alto contenido de plásticos. Este fenómeno se da, por la existencia de zonas donde el mar está quieto por la ausencia de vientos y corrientes, haciendo que lo que el agua arrastra a estas zonas se acumule. No todos los residuos plásticos son

perceptibles a la vista, pues los plásticos se desintegran por las exposiciones al sol, y lo que se encuentra es una gran cantidad de fragmentos de este material (Thompson et al, 2005; Wilber, 1987). El problema es global y a la vez de nadie, pues está en aguas internacionales, está en aguas internacionales y poco transitadas por embarcaciones, las aguas quietas dificultan la navegación. El programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente (2009) ha reconocido que la contaminación es un problema global, el cual requiere de los esfuerzos de todos los países, especialmente los costeros.

La presencia de los residuos plásticos representa una gran problemática para biodiversidad marina, los animales se enredan con estos y pueden resultar heridos o muertos. Los residuos plásticos se acumulan de tal manera que con el movimiento de las olas golpean los corales y los fracturan. Los plásticos se terminan fragmentando en el ambiente y como consecuencia pueden ser ingeridos por diferentes especies que los confunden con comida (Barnes et al, 2009). Esto puede significar la muerte instantánea por ahogamiento o afectar internamente el organismo del animal. Se sabe que al menos 267 especies se han enredado o han ingerido estos residuos, incluyendo pájaros, tortugas, focas, leones marinos, ballenas y pescados (Allsopp, Walters, Santillo & Johnston, 2006). Además, hay una alta posibilidad que los plásticos puedan transportar y liberar contaminantes al ambiente y a la vida animal. Se sospecha que al ingerir los residuos se podrían transferir químicos tóxicos a los organismos. En el caso de los rellenos sanitarios, los aditivos y elementos constitutivos pueden ser liberados o introducidos al ambiente (Teuten et al, 2009).

4.1.5 Tratamiento de residuos plásticos

Se han realizado a nivel mundial diferentes técnicas y métodos para tratar y reciclar los residuos plásticos y con ellos disminuir los impactos negativos en el ambiente y la demanda de

materias vírgenes para su producción. Aunque cabe resaltar que el reciclaje tiene sus limitantes, por lo tanto no es la única solución para la problemática ambiental.

Dentro de las limitantes esta que no todo el plástico es reciclable. No todos solo los elastómeros y termorígidos presentan restricción, incluso los termoplásticos pueden no ser reciclajes si están en alto grado de contaminación que resulta menos costo botarlos que limpiarlos y para cualquier empresa no procesa o invierte dinero sino resulta atractivo económicamente.

Actualmente los principales esfuerzos que se hacen en materia del control de los residuos plásticos están enfocados a separarlos y reciclarlos. Existen cuatro tipos de reciclaje:

- **Primario:** consiste en obtener un producto con similares propiedades físicas y químicas al material original. Este tipo de reciclaje se logra con los residuos posindustriales, que no se han contaminado aun con otros elementos y son un material homogéneo.
- **Secundario o mecánico:** convierte el plástico en otros artículos con propiedades que son inferiores a la del plástico original. Este generalmente ocurre cuando se reciclan productos pos consumo, que vienen mezclados y contaminados, aunque igual que en el reciclaje primario se utilizan termoplásticos. Para este proceso se hace necesario separar, limpiar, triturar y convertir en materia prima con diferentes procesos como la extrusión, inyección, compresión entre otros. Debido a que el material va perdiendo propiedades a medida que es reciclado, se le agregan más aditivos para que la calidad del material mejore. Este es tipo de reciclaje más aplicado a nivel mundial.
- **Terciario:** es cambio químico en el polímero, que lo convierte nuevamente en un hidrocarburo, que pueden ser materias primas para adquirir nuevamente plásticos o ser utilizados nuevamente en la industria petroquímica. Para realizar el reciclaje terciario lo métodos pueden ser químicos o térmicos.

- **Cuaternario:** los residuos plásticos son usados como combustibles con el objetivo de reciclar la energía, no el material. El vapor es aprovechado como fuente calórica. Este proceso tiene la ventaja de reducir el espacio ocupado en los rellenos sanitarios y la posibilidad de utilizar diferentes tipos de residuos, lo que no requeriría de la separación. Sin embargo, genera contaminación atmosférica y requiere de una gran inversión.

4.1.6 Reciclaje químico

El reciclaje químico abarca el reciclaje terciario y cuaternario, y este consiste en descomponer la molécula de los polímeros en componentes más sencillos como los monómeros de partida, gas de síntesis o hidrocarburos a través de un proceso químico (Vargas Fernandez, 1994). Por las características del polietileno es posible y viable su aplicación pues este puede ser un complemento del reciclaje mecánico logrando así un aprovechamiento de estos residuos plásticos.

Actualmente el reciclaje químico se encuentra en desarrollo y está en una fase menos desarrollado que el reciclaje mecánico. Los tratamientos de reciclaje químico más importante son los siguientes:

- **Despolimerización:** es la obtención de monómeros de partida a partir de la reconvención directa de un polímero que pueden ser utilizados nuevamente como materias primas en plantas petroquímicas para regenerar el polímero original o virgen. Esta reconvención se puede llevar a cabo por vía química o térmica (mediante reacciones de hidrólisis, alcoholisis, en el caso de la vía química), y es aplicable a polímeros de policondensación, como las poliamidas, el PET y los poliuretanos. Para garantizar el éxito de este tipo de tratamiento se debe tener disponibilidad de una materia prima bien definida. Alrededor del mundo hay éxitos comerciales de empresas como PETCORE (PET Containers Recycling Europe), ECOPET de la empresa Japonesa Teijin Ltd o los

de las empresas Eastman Chemical Company y DuPont en EEUU y Lurgi Zimmer en Alemania (Aguado y col, 2007).

- Gasificación: es la obtención de gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrogeno) a partir de la oxidación parcial de las cadenas poliméricas, que puede ser utilizado como agente reductor para la producción de acero en altos hornos, materia prima para la generación de metano, amoniaco o alcoholes o como combustible para la generación de electricidad. Esta técnica tiene la ventaja de admitir como alimentación toda la corriente de residuos sin necesidad de separación previa, siendo esta la técnica de reciclaje químico más desarrollada, con plantas comerciales como la Sekundarrohstoff Verwertungs Zentrum (SVZ) en Alemania o como la Texaco en EEUU (Aguado y col, 2007).
- Pirolisis: químicamente se define como la descomposición térmica de la estructura molecular en una ambiente de ausencia de oxígeno a temperatura de entre 400 a 1000°C para la generación de fracciones gaseosas, líquidas y sólidas aprovechables. Los productos obtenidos (como el metano, etileno, propileno o Benceno) los cuales pueden ser reutilizados por la industria petroquímica o bien ser empleados como combustibles. La pirolisis se puede clasificar en catalítica o térmica, según se usa o no un catalizador; la pirolisis catalítica presenta la ventaja de poder trabajar a temperaturas bajas y de una mayor selectividad hacia los compuestos finales deseados en función de los catalizadores empleados, que son comúnmente catalizadores ácidos como las zeolitas. Otra gran ventaja que presenta esta técnica es que esta puede trabajar con mezclas de plásticos donde la separación sea inviable. Alrededor del mundo existen plantas comerciales que utilizan esta técnica catalítica como herramienta en el aprovechamiento y disposición de residuos plásticos como la AgRob EKO en Polonia y otro en Japon operada por Nippon Steel Corporation. Sin embargo hay otros casos donde la utilización de esta técnica térmica no ha sido exitosa como la

operada en BASF Alemania y la desarrollada por la British Company, Elf Atochem, Eni-Chem, DSM y APME en el Reino Unido no han conseguido demostrar la viabilidad económico-comercial de esta técnica (Aguado y col, 2007).

4.1.7 Aprovechamiento energético de los residuos plásticos

Uno de los aspectos más importantes de esta técnica es que estos residuos plásticos usados presentan un alto poder calorífico y pueden ser aprovechados como combustible; por ejemplo, un kilogramo de polietileno (con un poder calorífico inferior aproximado de 46 MJ/Kg) produce la misma energía que un kilogramo de gas natural o fuelóleo (Aracil, 2007).

Diversos estudios del análisis del ciclo de vida de los plásticos han demostrado que para muchos plásticos el aprovechamiento y recuperación energética es considerada más conveniente y/o más beneficiosa medioambientalmente que el reciclado mecánico o químico (Trigo Fernandez, 1997). Esta alternativa es recomendada para residuos sólidos urbanos, para residuos que presentan deterioro o suciedad, como es el caso de los plásticos que proceden de la agricultura.

Existen diversas posibilidades para la recuperación energética de los residuos plásticos (Trigo Fernandez, 1997).

- Recuperación de energía de residuos plásticos mediante combustión: esta técnica se utiliza para casos donde el plástico no se pueda separar porque ya sea que sean piezas muy pequeñas o porque estene mezclados. La práctica, sin embargo, esta opción no se prefiere pues aún no se cuenta con la infraestructura necesaria para llevar a cabo el proceso de aprovechamiento energético.
- Uso de los residuos plásticos como combustibles alternativos en plantas cementeras y controles térmicos: en esta se utiliza el plástico como sustituto parcial del carbón pues puede incrementar el poder calorífico del alimento combustible y disminuir la emisión de dióxido de carbono, metales pesados, dióxido de azufre y cenizas, lo que disminuye el impacto ambiental. Los residuos

plásticos recomendados para este proceso son las películas agrícolas, ciertos residuos plásticos del comercio e industria. Un buen ejemplo de la recuperación energética del plástico son los plásticos de invernadero, sin embargo, cuando estos han sido agredidos por el aire y el sol durante varias temporadas, la recuperación por vía mecánica puede suponer un impacto ambiental mayor que el beneficio que se va a obtener, por lo que podría ser preferible su valoración energética en algunos casos.

- Recuperación de energía de los residuos plásticos mezclados con el resto de los RSU (Residuos Sólidos Urbanos): los RSU tienen un poder calorífico de unos 10 MJ/Kg. En la Unión Europea unas dos terceras partes de las plantas de incineración de RSU realizan recuperación energética. La mayor parte de estas utilizan un intercambiador de calor. Otro gran número utiliza la primera salida de vapor para producir energía a través de una turbina.

En todo caso, cabe mencionar que cualquier tratamiento térmico por combustión genera una serie de contaminantes que han de ser adecuados para evitar su descarga al medio ambiente en cantidades que pueden suponer un riesgo.

4.1.8 Los plásticos en la cadena de valor de los hidrocarburos

La cadena productiva de petroquímica-plásticos y fibras sintéticas comprende una amplia gama de industrias, que realizan las actividades de explotación de gas y refinación del crudo, la producción de las materias primas petroquímicas básicas (olefinas y aromáticos), de producción de insumos intermedios (polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, polipropileno, resinas, entre otros), y de producción de bienes transformados y finales de plásticos.

Los productos de la cadena petroquímica plásticos y fibras sintéticas se clasifican en: básicos, Resultantes de la transformación de los hidrocarburos como las olefinas y aromáticos; intermedios, se producen a partir de procesos con otros productos químicos, por ejemplo: el estireno, cloruro de vinilo; y finalmente los polímeros y productos de transformación en bienes finales, por ejemplo: el polietileno y manufacturas de plástico. La ilustración 5. Representa la estructura de la cadena petroquímica de plástico y fibras sintéticas.

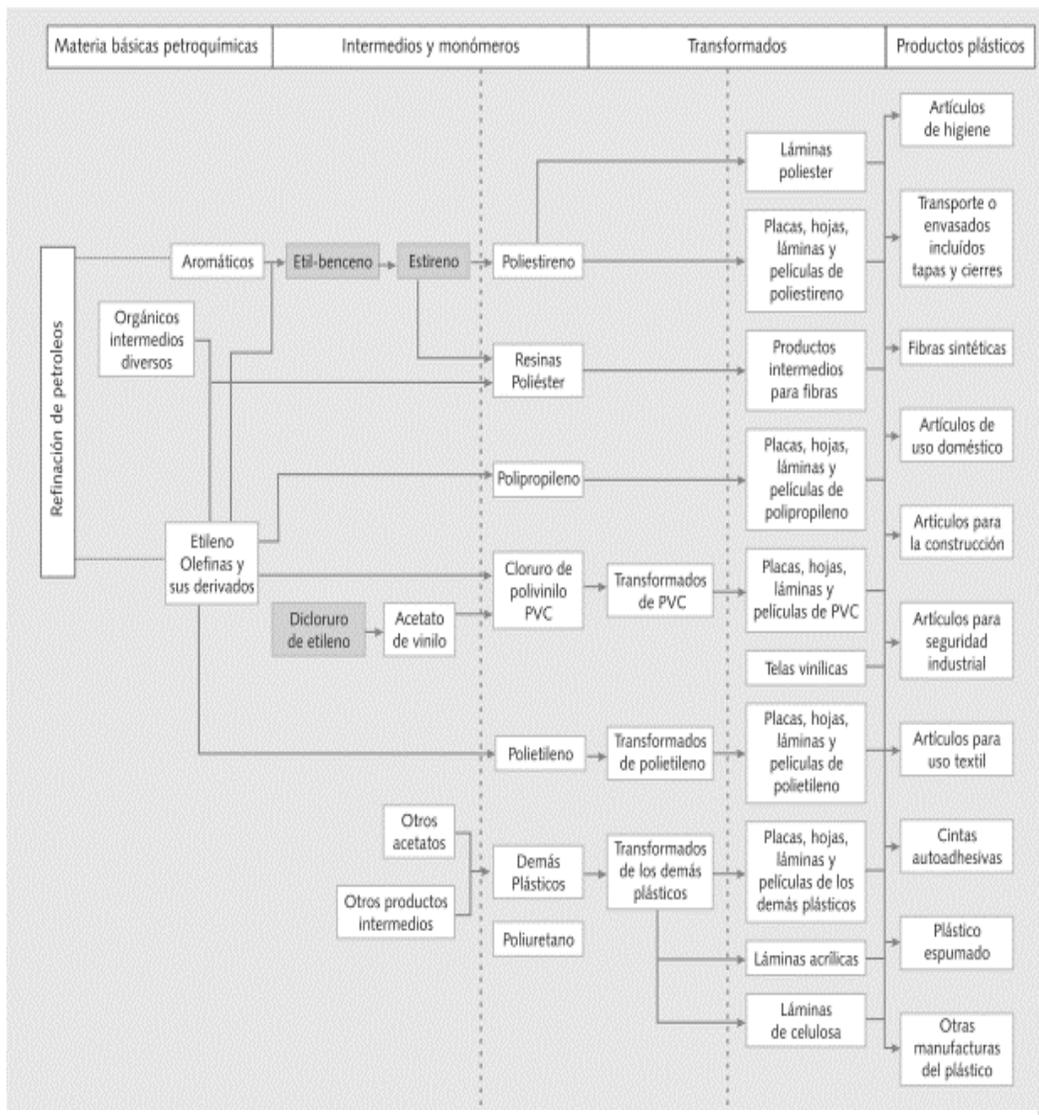


Ilustración 5. Estructura de la cadena petroquímica de plásticos y fibras sintéticas. (DPN, 2002)

4.2 Polietileno

Desde el punto de vista químico, el polietileno es el polímero más simple, aunque existe una gran variedad de tipos y procesos de fabricación este básicamente se obtiene de la polimerización del etileno (ilustración 6), es químicamente inerte, un excelente aislante eléctrico y es el plástico más consumido y económico.

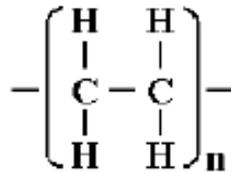


Ilustración 6. Unidad básica de repetición del polietileno

Entre los polietilenos hay líquidos, grasas, ceras duras, blandas y termoplásticas de propiedades físicas y mecánicas muy diversas. Actualmente solo se fabrican unos cuantos tipos diversos de polietileno.

El polietileno está compuesto 85.7% de carbono y 14.3% hidrogeno correlacionado con su fórmula empírica (CH₂)_n resultante de la polimerización por adición del etileno. Las propiedades químicas del polietileno en general son las que podrían esperarse de un alcano lineal de alto peso molecular, algunas diferencias ponen de manifiesto que la molécula no es una molécula de grupos sencillos metilos, esta conclusión es debido a las diferencias muy variadas de sus propiedades físicas entre muestras del mismo peso molecular medio. La estructura molecular de un polietileno típico difiere de la de un alcano de cadena recta en que es de cadena ramificada y contiene grupos olefínicos de diversos tipos. Aunque también pueden presentarse otros grupos químicos derivados de impurezas del etileno o del catalizador usado, pero generalmente estas solo representan menos del 0.1% en peso del polietileno.

Químicamente las propiedades físicas de cualquier sustancia dependen de su estructura molecular es por ello que la estructura ramificada del polímero influye profundamente, tanto del polietileno sólido como del polietileno líquido. Es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios variando las condiciones en que se realiza la polimerización y producir un gran número de tipos de polímeros.

Existen tres tipos de polietileno el LDPE, LLDPE y HDPE. El LDPE tiene una estructura molecular al azar de cadena larga, con ramificaciones los cuales se describen a continuación

El LLDPE tiene ramificaciones de longitud uniforme y están distribuidos al azar a lo largo de una cadena dada, pero hay más ramificaciones en las cadenas más cortas. Los catalizadores usados para minimizar este efecto producen además una distribución de peso molecular bastante amplia, (Conesa, 1996).

El HDPE está esencialmente exento de cadenas laterales, aunque se pueden añadir pequeñas cantidades para cumplir algunas propiedades específicas. La distribución de peso molecular depende del catalizador pero normalmente es de mediana amplitud, (Conesa, 1996). En la ilustración 7. Se muestra la estructura de diferentes polietilenos.

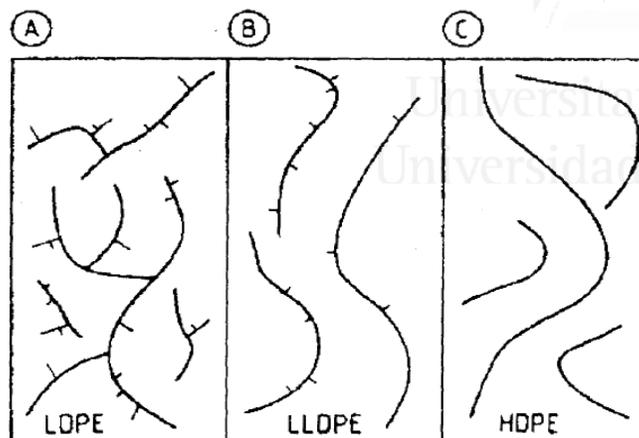


Ilustración 7. Estructura de los diferentes polietilenos

El químico alemán Hans von Pechmann sintetizó el polietileno accidentalmente por primera vez en 1898 mientras calentaba diazometano, pero no fue sino hasta 1933 cuando fue sintetizado en los laboratorios ICI en Inglaterra en las mismas condiciones termodinámicas (presión, temperatura) que se realiza actualmente (1400 bares y 170°C) aplicado a una mezcla de etileno y benzaldehído. En 1939 inicio la producción industrial del polietileno. El polietileno obtenido en dichas condiciones termodinámicas es el polietileno de baja densidad (LDPE) debido al alto grado de ramificación de las cadenas en su estructura molecular.

En los años 50 las investigaciones se centraron en desarrollar y encontrar formas a través de catalizadores que permitieran trabajar la producción en condiciones menos extremas. En 1951 la empresa Phillips Petroleum descubrió el primer catalizador basado en trióxido de cromo, y el alemán Karl Ziegler en 1953 desarrollo un sistema catalítico basado en haluros de titanio y compuestos organoalumínicos que trabaja en condiciones menos extremas que los catalizadores Phillips. El polietileno así obtenido es el que se conoce como polietileno de alta densidad (HDPE) que estructuralmente son cadenas lineales y cristalino. Posteriormente, Kaminsky y Sinn en 1976 patentaron un tercer tipo de catalizador basados en metallocenos, este último con los de Ziegler son en la actualidad de gran utilidad para copolimerizar etileno con otras olefinas para la producción de nuevas variedades como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), desde la introducción del proceso de Unipol en 1978 dicha producción adquirió relevancia (Whiteley, 1992).

4.2.1 Estructura física del polietileno

El carácter más importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial del sólido, (Conesa, 1996). El polietileno tiene una estructura muy similar a la de una parafina solida de peso molecular bajo. Las moléculas están completamente extendidas en planos paralelos y la célula unitaria es ortorrómbica. El esqueleto molecular un zigzag de átomos de carbono; la

distancia interatómica es aproximadamente 1.5 Å y el ángulo entre los enlaces C-C es algo mayor que el ángulo tetraédrico.

Un polietileno no ramificado (polietileno) es casi completamente cristalino y tiene un intervalo de fusión relativamente estrecho. Un polietileno tiene una estructura parcialmente cristalina y parcialmente amorfa, y muestra un cambio gradual, a medida que aumenta la temperatura, hasta el estado completamente amorfo fundido. Pueden obtenerse productos más o menos cristalinos, y esta variación es debida a la variación en el grado de ramificación de la cadena.

El grado de ramificación que está relacionada con la cristalinidad, afecta a diversas propiedades físicas y mecánicas tales como el punto de reblandecimiento y la dureza. Algunas propiedades, como la flexibilidad a temperaturas bajas, la tracción, la resistencia al choque y al índice de fluidez, son principalmente función del peso molecular medio.

El polietileno de alto peso molecular en secciones delgadas es casi del todo transparente, es un sólido blanco y traslucido. A temperatura ambiente es flexible y tenaz y tiene una superficie blanda que puede rayarse con la uña. Este sólido se funde a una temperatura de 110°C, transformándose en un líquido transparente y si se reduce la temperatura el sólido se hace más rígido y duro, y puede alcanzar una temperatura a la cual no pueda doblarse sin romperse.

Algunas propiedades físicas que dependen del peso molecular como la resistencia a la tracción, la resistencia al choque, resistencia al desgarramiento y flexibilidad a la temperatura y otras de su estructura molecular tales como la densidad, punto de fusión, calor específico, la dureza y el módulo de Young, (Conesa, 1996). La Tabla 2. Muestra las propiedades físicas más representativas del polietileno.

Tabla 2. Propiedades físicas del polietileno sólido con peso molecular de 25000.

Propiedad	Valor
Conductividad térmica, [cal-cm/s-cm ² -°C]	7×10^{-4}
Punto de fusión, [°C]	110
Densidad, [gr/cc] a 20, 50, 80, 100°C	0.92, 0.90, 0.87 y 0.81
Coefficiente de dilatación lineal entre 0 y 40°C, [°C ⁻¹]	2×10^{-4}
Índice de refracción	1.52
Viscosidad intrínseca (en Tetrahidronaftaleno a 75°C), [decilitros/gr]	1.0
Compresibilidad a 20°C, [atm ⁻¹]	5.5×10^{-4}
Calor específico, [cal/gr K] a 20, 50 y 80°C	0.55, 0.70 y 0.90
Aumento de volumen por calentamiento desde 20 a 110°C, [%]	14
Módulo de Young (0-5% extensión), [Kg/cm ²]	1600

Fuente: (Conesa, 1996).

4.2.2 Propiedades químicas

El comportamiento en los procesos de tratamiento del polietileno es importante el estado fundido y el estado sólido para la oxidación térmica porque fija límites a ciertos usos. Los principales efectos de la oxidación del polietileno son variaciones en el peso molecular que se ven reflejadas primero en los cambios de viscosidad y cuando son más intensos, por deterioro de la resistencia mecánica, variación en las propiedades eléctricas, cambio de color al amarillo, pardo y en casos extremos al negro.

La rapidez de oxidación aumenta a medida que incrementa la cantidad de oxígeno adsorbida, esto debido a que la oxidación es un proceso autocatalítico. La velocidad de oxidación

depende también del grado de ramificación de la molécula y es mayor cuando el grado de ramificación es grande y también si el contenido inicial de grupos que contienen oxígeno es grande, (Conesa, 1996).

El polietileno, que es un material substancialmente parafínico es, en general, de los polímeros más inertes y es muy resistente a los ácidos y álcalis acuosos y a las soluciones salinas. No es resistente a los ácidos completamente fuertes, particularmente a los oxidantes, como el ácido nítrico o clorhídrico, sobre todo a temperaturas elevadas, y es oxidado lentamente por el permanganato de potasio y el peróxido de hidrógeno a temperaturas elevadas.

4.2.3 Características y aplicaciones del polietileno

Existe gran variedad de polietileno en función de su ramificación y densidad. Las propiedades mecánicas como ya se había mencionado dependen fundamentalmente de variables como la extensión y tipo de ramificaciones, del peso molecular y la estructura cristalina. Las variables más importantes son:

- LDPE: Las densidades de este tipo de polietileno varían de 0.910-0.940 gr/cc con un elevado grado de ramificación como de cadena corta como larga, lo cual representa que las cadenas no se compactan adecuadamente para formar una estructura cristalina. Su temperatura de fusión es de 110°C. Su ductilidad es alta y su resistencia a la tracción es baja y debido a dichas características su procesamiento es fácil. Este tipo de polietileno tiene muchas aplicaciones en las industrias alimenticias y productos industriales, dentro de sus aplicaciones más importantes esta en forma de película para envasado de alimentos, productos de invernaderos, bolsas de supermercado, contenedores herméticos domésticos, medicamentos, juguetes, tubería para riego, etc. (Aracil, 2008).

- HDPE: las densidades de este tipo de polietileno varían de 0.940-0.970 gr/cc debido a que su estructura molecular presenta cadenas lineales y ramificaciones cortas. Su temperatura de fusión es de 130°C. Debido a su carácter cristalino su resistencia a la tracción es elevada. Las principales aplicaciones de este tipo de polietileno son en la fabricación de objetos rígidos como envases de productos líquidos (detergentes, pinturas, aceites de carros, champús, leche), contenedores, juguetes, tuberías, etc. Su procesamiento es fundamentalmente por moldeo. (Aracil, 2008).
- LLDPE: las densidades de este tipo de polietileno varían en un rango de 0.915-0.940 gr/cc. Su estructura molecular es lineal con un número significativo de ramificaciones cortas y su punto de fusión es de 122°C, debido a la copolimerización de etileno con α -olefinas de cadena corta (1-Buteno, 1-Hexeno y 1-octeno). Sus aplicaciones son en envases, recubrimiento de cables, juguetes, tapas y tuberías, debido a su resistencia, flexibilidad y relativa transparencia. (Aracil, 2008).

4.3 Pirolisis

La pirolisis se define como el proceso termoquímico que consiste en la degradación de la materia orgánica a través de la acción del calor para generar una mezcla líquida de hidrocarburos, gases combustibles y residuos secos de carbón; este proceso debe hacerse en un ambiente libre de oxígeno. En términos químicos es el rompimiento molecular de enlaces de las sustancias por medio de calor para generar moléculas de menor tamaño.

Desde el punto de vista químico la pirolisis se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en la que influyen muchos factores: la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso, (Pinedo, 2013).

Los distintos tipos de pirolisis se clasifican atendiendo a la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirolisis convencional, pirolisis rápida, pirolisis flash de gases y líquidos, pirolisis ultra rápida, pirolisis al vacío, hidro-pirolisis y metano pirolisis. La Tabla 3. Muestra el tipo de pirolisis según el tiempo de residencia, la rata de calentamiento y temperatura.

Tabla 3. Tipos de pirolisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura, (Pinedo, 2013).

PROCESO	TIEMPO DE RESIDENCIA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA (°C)
CARBONIZACIÓN	Días	Muy lenta	400
CONVENCIONAL	5-30 min	Lenta	600
RÁPIDA	0,5-5 SEG	Muy rápida	650
FLASH (LÍQUIDOS)	< 1 seg	Rápida	< 650
FLASH (GAS)	< 1 seg	Rápida	< 650
ULTRARÁPIDA	< 0,5 seg	Muy rápida	1000
VACIO	2-30 seg	Media	400
HIDROPIRÓLISIS	< 10 seg	Rápida	< 500
METANOPIRÓLISIS	< 10 seg	Rápida	> 700

4.3.1 Pirolisis Convencional

La pirolisis convencional tiene lugar con una velocidad de calentamiento lenta, alcanzando una temperatura máxima entre 500-600°C. En estas condiciones, se obtienen tres productos: sólidos, Líquidos y gases, en proporciones significativas.

4.3.2 Pirolisis rápida

Es el proceso por el cual el material se calienta rápidamente en ausencia de oxígeno y a temperaturas altas (650°C). Se utiliza sobre todo para la producción de bioaceites ya que los

rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirolisis convencional.

La velocidad de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasan a formar parte de los gases no condensados.

4.3.3 Flash pirolisis o pirolisis rápida

Cuando la temperatura del proceso es más elevada (1000°C) y los tiempos de residencia son aún más cortos, la pirolisis se denomina ultrarrápida. En este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases. Sin embargo el flash pirolisis es una vía prometedora en lo que respecta a la producción de bioaceites. La conversión de la biomasa en aceite crudo puede tener un rendimiento de hasta el 70%. Los aceites pueden ser usados en turbinas y motores, aunque existen problemas en su uso debido a las propiedades intrínsecas de los aceites, una baja estabilidad térmica, corrosividad y bajo poder calorífico. En los procesos flash pirolisis, las condiciones de operación pueden variar para favorecer la producción de gas (flash gas) o de líquidos (flash líquidos).

La Tabla 4. Compara los rendimientos típicos de las fracciones obtenidas en los diferentes tipos de pirolisis.

Tabla 4. Comparación de rendimientos (expresados en % peso/peso) de las fracciones obtenidas (líquidos, char y gas) en función del tipo de proceso termoquímico, (Pinedo, 2013)

PROCESO	RENDIMIENTOS (%)		
	LIQUIDOS	CHAR	GAS
PIRÓLISIS RÁPIDA	75	12	13
PIRÓLISIS CONVENCIONAL	50	20	30
CARBONIZACIÓN	30	35	35
GASIFICACIÓN	5	10	85

La pirolisis se diferencia de la incineración porque el proceso de descomposición térmica de la materia orgánica se desarrolla en un ambiente con deficiencia o ausencia de oxígeno, mientras que la incineración requiere de oxígeno para poder provocar la combustión de los componentes. Durante el proceso de pirolisis la materia de poco valor se transforma en productos de alto contenido energético como el carbón, alquitrán, los gases de hidrogeno, hidrocarburos livianos, amoniaco, oxigeno, monóxido y bióxido de carbono los cuales pueden ser utilizados como combustibles, además de aceites ligeros (mezcla de benceno, tolueno, xileno y otros), sales y metales reducidas que se pueden usar como materia prima en otros procesos, en la Tabla 5. Se relacionan los subproductos obtenidos en los procesos de pirolisis para cada fracción.

Tabla 5. Subproductos obtenidos durante el proceso de pirolisis

Fracción	Componente
Liquida	Metanol , Fenol , Acetona, Acetaldehído , Etanol , Aceites ligeros, Otros
Solida	Carbón , Sales , Metales, Cenizas
Gaseosa	Hidrogeno, Nitrógeno, Metano , Etano , Hidrocarburos C4-C7, Amoniaco, Oxigeno, Monóxido y dióxido de carbono, Carbono , Otros

La proporción de la mezcla resultante de la pirolisis de los residuos sólidos, depende de las condiciones del proceso como es la temperatura de operación, la velocidad de calentamiento y la composición de los desechos de alimentación, entre otros parámetros como lo son:

- La humedad, este parámetro esta indirectamente relacionada con la temperatura, puesto que el calor destinado para la evaporación del agua de la muestra provoca que la pirolisis se realice a una temperatura menor de la inicialmente considerada.

- La temperatura, la cual es el principal parámetro que controla el proceso. Por un lado, favorece a la rotura de los enlaces de las moléculas complejas para dar lugar a moléculas más sencillas, lo cual se conoce como craqueo térmico. Por otro lado, promueve las reacciones de ciclación de moléculas aromáticas para dar lugar a estructuras más grandes (pirosíntesis).
- Tiempo de residencia, este parámetro genera las reacciones de craqueo de los alquitranes primarios.
- Velocidad de calefacción es junto con la temperatura son los principales parámetros que controlan el proceso y determinación si es una pirolisis suave o una pirolisis flash. En pirolisis suave, el residuo sólido carbono es mayor y el proceso que controla la descomposición es generalmente la reacción química, mientras que en pirolisis flash (velocidades medias de 200°C/seg a 300°C/seg), la descomposición está controlada por la transferencia de calor y el rendimiento de gases y líquidos es mayor. Así, si el objetivo de la pirolisis es generar el mayor rendimiento de sólidos (carbón) esta se debe realizar a tiempos de reacción y transferencia de calor muy lentos y bajos con tiempos de reacción de horas o días, si por el contrario el objetivo es generar el mayor rendimiento de líquidos esta se debe realizar en tiempos de reacción de unos pocos segundos y temperaturas menores de 650°C, mientras que si la reacción se realiza a tiempos y temperaturas elevadas, se lleva al máximo el rendimiento de obtención de gas.
- Por último, otros factores importantes a tener en cuenta son el caudal y el tamaño de la partícula de la muestra, los cuales tienen influencia en la transferencia de calor al sólido y del empleo de catalizadores en la reacción, que afecta la selectividad de los productos y produce una variación en los mecanismos de reacción.

4.4 Fuentes de contaminación derivadas de tratamientos térmicos

En el tratamiento de residuos plásticos los procesos de tratamiento térmico tienen un gran número de ventajas frente a otros tipos de tratamiento de reciclaje y disposición de los mismos, entre estas ventajas están: total destrucción de contaminación biológica, reducción de la masa del residuo, destrucción de compuestos orgánicos tóxicos, recuperación energética, etc. No obstante, las instalaciones de incineración pueden producir contaminación. La contaminación derivada de estos procesos térmicos se pueden clasificar en:

- 1) Emisiones a la atmosfera
- 2) Cenizas
- 3) Producción de un residuo acuoso con contaminantes

Las emisiones de gases contaminantes a la atmosfera son sin lugar a duda la fuente de contaminación más importante y de mayor cuidado en los procesos de incineración. Desde el punto medioambiental, los compuestos contaminantes emitidos más importantes son: partículas sólidas, gases ácidos tales como el cloruro de hidrógeno, dióxido de azufre y fluoruro de hidrogeno; metales pesados como el mercurio, cadmio, plomo, etc., monóxido de carbono y compuestos orgánicos normales en bajas concentraciones. Estos compuestos orgánicos, a pesar de representar un volumen pequeño, frente a otros compuestos, han adquirido gran importancia en los últimos años debido a su toxicidad. De estos compuestos orgánicos, también llamados micropolulentes, sdestacan los PACs (compuestos aromáticos policiclicos) y los PCDD/Fs (policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos) conocidos como dioxinas.

En la incineración, los contaminantes del aire pueden tener varios orígenes:

- 1) Cenizas arrastradas por las corrientes gaseosas

- 2) Metales o compuestos metálicos que se evaporan en el horno y que en el gas de salida forman aerosoles o micropartículas.
- 3) Emisiones durante el almacenamiento de los residuos antes de la combustión.
- 4) Productos de pirolisis o de combustión incompleta. Si la destrucción termina o la oxidación por diversas razones no se produce de forma completa se puede formar monóxido de carbono, PACs, PCDD/Fs, hollín y otros.
- 5) Si los residuos presentan una concentración importante de cloro y azufre se produce cloruro de hidrogeno y dióxido de azufre como productos de combustión completa. Si se queman compuestos nitrogenados o a temperatura del horno elevada, se pueden formar óxidos de nitrógeno (NOx).

En muchos casos las emisiones producidas durante el manejo de residuos y el almacenamiento son despreciable, sin embargo, es un factor a tener en cuenta en el caso de muchos residuos como puede ser el caso de aquellos con compuestos orgánicos volátiles o con un tamaño de partícula muy pequeño. Sin embargo, todas estas emisiones se pueden reducir teniendo un sistema de almacenamiento adecuado.

La producción de cenizas y aguas contaminantes son otras fuentes a tener en cuenta a parte de las emisiones a la atmosfera.

La producción de aguas contaminantes tiene su principal origen en los sistemas de tratamiento de gases que se suelen emplear en las plantas incineradoras. Los contaminantes que aparecen son por lo tanto los mismos que aparecen en los gases: partículas sólidas, metales pesados, ácidos, PACs y PCDD/Fs. Tanto los PACs como los PCDD/Fs, por tratarse de compuestos insolubles en agua, estos se presentan en grandes cantidades como solidos suspendidos

en esta. El tratamiento de estas aguas por lo general se trata en un tratamiento en medio básico con hidróxido cálcico y posterior eliminación de sólidos (precipitados y partículas sólidas).

Los residuos sólidos contaminantes de los procesos de incineración, tales como las cenizas, pueden tener dos orígenes: las llamadas cenizas volantes que proceden los sistemas de eliminación de partículas por vía seca (ciclones, precipitadores electrostáticos y filtros) y los procedentes de la parrilla del horno de combustión (que representan la mayor cantidad de volumen). Las cenizas procedentes de la parrilla del horno presentan contaminantes inorgánicos de baja volatilidad que se encontraban en el residuo original con la particularidad de que al eliminarse un porcentaje importante de volumen aparecen con mayor concentración. En lo que respecta a las cenizas volantes además de los contaminantes que aparecen en las cenizas del horno se pueden encontrar absorbidos metales pesados volátiles, PACs y PCDD/Fs en cantidades importantes.

4.4.1 Partículas sólidas

La producción y emisión de partículas sólidas que se producen en las incineradoras tienen varios orígenes: condensación de metales evaporados, hollín y cenizas que por su diámetro son arrastrados por los gases de emisión. Cabe mencionar que las partículas no tienen un diámetro uniforme por lo tanto se clasifican según su tamaño en partículas finas y gruesas.

Los efectos de las partículas sólidas contaminantes sobre la atmósfera son: por un lado las partículas de pequeño tamaño pueden producir efectos contaminantes por sí mismos (tanto partículas inertes como químicamente activas) aumentando el efecto invernadero y cubriendo las hojas de las plantas, evitando que estas puedan realizar bien el proceso de fotosíntesis; también tienen un efecto negativo sobre el sistema respiratorio de los seres humanos y sobre los animales, por otro lado, las partículas sólidas son un medio de transporte de todos los demás contaminantes. La presencia de otros contaminantes en las partículas sólidas se debe a la absorción de vapores o

la condensación de los mismos. Los posibles efectos tóxicos de las partículas sólidas están muy relacionada con la distribución del tamaño de partícula. La ilustración 8. Muestra la deposición de partículas sólidas según su tamaño.

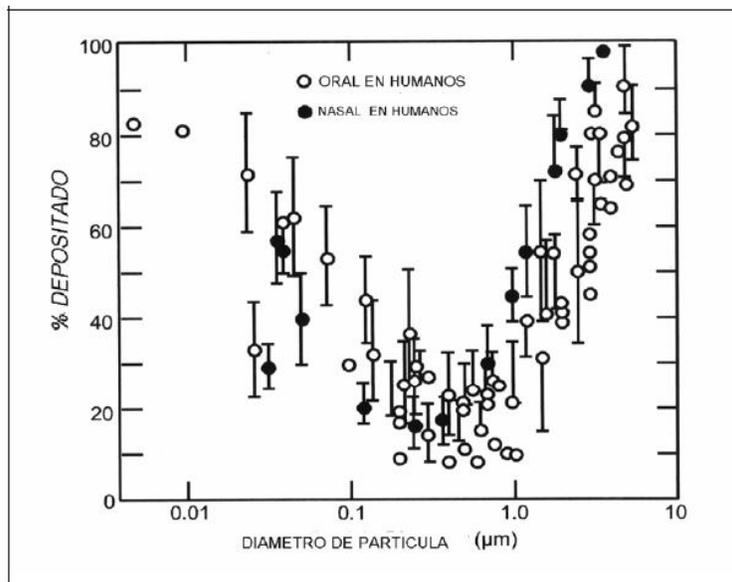


Ilustración 8. Deposición de las partículas según su tamaño

La ilustración 8, muestra la distribución del porcentaje de partículas depositadas en humanos en función del diámetro de estas. Las partículas más grandes se depositan en la parte exterior del sistema respiratorio por sedimentación, y esta sedimentación disminuye conforme disminuye el tamaño de partícula. Cuando las partículas tienen un tamaño menor a 0.1µm, la deposición se produce en la parte más interna del sistema respiratorio por deposición electrostática y difusión. Las partículas más grandes por lo general tienen efecto tóxico cuando estas llevan compuestos más tóxicos, ya que se depositan en la nariz, tráquea o nariz. Por otro lado las partículas más pequeñas son tóxicas por sí solas porque bloquean los alvéolos produciendo enfermedades respiratorias.

4.4.2 Presencia de metales pesados

Los metales pesados se encuentran y están presentes en un gran número de residuos. Muchos de estos metales al igual que sus compuestos debido a sus propiedades se evaporan a las temperaturas a las que trabajan los hornos de combustión; así por ejemplo, el punto de ebullición del mercurio es 357 °C, el cadmio a 765 °C, el arsénico 130 °C, el cloruro de plomo 950 °C, entre otros muchos más. Sin embargo, la volatilización de estos compuestos metálicos se realiza a través de mecanismos muy complejos y pueden existir varias especies implicadas. Por otro lado, debido a la corriente continua de aire que atraviesa el horno, las presiones de vapor de los compuestos pueden tener un efecto importante (el cloruro de cobre con punto de ebullición mayor de 1000 °C puede evaporarse a temperatura menor a 700 °C).

4.4.3 Gases ácidos

Los gases ácidos se producen por la presencia de residuos como cloro, flúor y azufre en su composición y la contaminación por estos se debe a la presencia de estos en los residuos. Los productos finales de una combustión completa de residuos plásticos son los gases ácidos. Por lo tanto, la reacción general de combustión se puede representar mediante la siguiente ecuación

Ilustración 9.

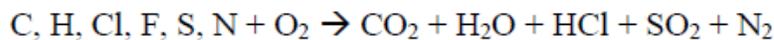


Ilustración 9. Reacción general de combustión completa de un polímero

Estos gases ácidos tienen un efecto muy negativo sobre la salud humana y sobre la atmosfera, es por ello que su emisión está limitada. No se puede controlar la producción de estos gases mediante la optimización de las condiciones de trabajo porque son productos de combustión completa, únicamente se reduce su emisión mediante el tratamiento de los gases de salida o mediante el control del residuo utilizado.

La producción de NOx se debe a la excesiva oxidación de nitrógeno presente en los compuestos orgánicos y en lo que respecta a la emisión de estos la filosofía es diferente. El nitrógeno atmosférico se puede oxidar si la combustión se produce por encima de los 1100 °C y estos óxidos por tratarse de gases ácidos al igual que el HCl y el SO2 son nocivos para la salud y la atmosfera. Además cabe resaltar que se ha podido demostrar su gran importancia en la formación de ozono (gas también toxico) en el llamado “smog” fotoquímica (Millan, 1994).

5. Diseño experimental

5.1 Diseño del reactor

Para el desarrollo del trabajo experimental en laboratorio, fue necesario realizar el diseño y construcción de un reactor en acero inoxidable debido a que el desarrollo de las pruebas se da a altas temperaturas y posible exposición a gases corrosivos. Las dimensiones del reactor son, 15 cm de diámetro externo con espesor de pared de 0,7 cm y una altura de 17 cm, consta de una tapa con rosca NPT con sistema de sello metal-metal la cual reduce la altura interna a 12 cm, además, tiene una línea de salida a 9 cm de la que base que permite el escape de los gases. Con las dimensiones anteriormente descritas se calcula la capacidad del reactor la cual es de 1,15 L. En la ilustración 10. Se muestra el reactor.



Ilustración 10. Reactor en acero inoxidable

5.2 Tratamiento de materia prima

El polietileno de alta densidad (PEAD) utilizado durante las pruebas, se recuperó de residuos sólidos generados en las viviendas (recipientes de productos químicos de limpieza), el cual sufrió un proceso de transformación que consiste en lavado, triturado y secado con el fin de eliminar cualquier tipo de contaminante que pueda afectar los resultados. A continuación se muestra cada uno de los procesos mencionados anteriormente.

- Lavado (ilustración 11):



Ilustración 11. Lavado del polietileno

- Triturado (ilustración 12):



Ilustración 12. Triturado de materia prima

- Secado (ilustración 13) :



Ilustración 13. Secado de la materia prima

5.3 Materiales y equipos de laboratorio

- Mufla: Se utilizó una mufla modelo D8 serie 1485 de 2600 vatios de Industrias Terrigeno disponible en el Laboratorio de Pruebas Especiales de la Universidad Surcolombiana.



Ilustración 14. Mufla (D8 serie 1485 de 2600 vatios de Industrias Terrigeno)

- Condensador: El condensador utilizado es un condensador de espiral como se muestra en la ilustración 15.



Ilustración 15. Condensador de espiral.

- Baño de glicol: Se utilizó glicol a -15°C como fluido de circulación en el condensador con el fin de recuperar la mayor cantidad de gases livianos que se pudieran generar en el proceso de pirólisis.



Ilustración 16. Baño de glicol

- Erlenmeyer: Luego de pasar por el condensador, la muestra se recuperó en un Erlenmeyer



Ilustración 17. Erlenmeyer de 125 mL

La ilustración 18 muestra el montaje realizado durante la prueba

5.4 Flujo de actividades secuenciales para el desarrollo de las pruebas de pirolisis en el laboratorio.



Ilustración 18. Montaje de laboratorio

1. Tomar una muestra de 200 g de materia prima previamente tratada como se indica en el apartado 5.2.
2. Retirar la humedad de la muestra en una mufla a 70°C durante 30 minutos.
3. En paralelo encender el baño de glicol hasta alcanzar la temperatura de -30°C.
4. Disponer la muestra en el reactor (comprobar que la tapa quede debidamente ajustada para evitar fugas).
5. Conectar la bomba de vacío al reactor durante 10 minutos para lograr una atmosfera anaeróbica.
6. Adecuar el montaje requerido para la prueba (líneas de salida del gas, válvulas, condensador, recipientes receptores), comprobar que no haya fugas entre estos acoples.
7. Setear la mufla a una temperatura $T_1=400^\circ\text{C}$.
8. Una vez se haya alcanzado la temperatura T_1 , mantenerla durante 30 minutos.

9. Abrir la válvula de salida de gas, condensar los gases y disponerlos en un recipiente debidamente etiquetado con la temperatura a la cual se tomó.
10. Repetir los pasos 7, 8 y 9 para T de 450, 500, 550, 600, 700°C.
11. Finalizada la prueba, esperar el enfriamiento del equipo, retirar el residuo y pesarlo.

6. Metodología

El desarrollo de este trabajo se basó en una metodología práctico investigativa a nivel de laboratorio, dividida en 4 fases:

1. **Estado del arte:** En esta fase se realizó una amplia revisión bibliográfica sobre pirólisis de residuos sólidos. Se realizó una consulta de trabajos realizados preliminarmente; libros, tesis doctorales, información oficial de generación de residuos en Colombia y el mundo.
2. **Recuperación y preparación de la materia prima:** La materia prima se obtuvo a partir de residuos sólidos generados en las viviendas y la Universidad Surcolombiana. Posteriormente se realizó la preparación muestra que consistió en el lavado, triturado y secado de la misma.
3. **Trabajo de laboratorio:** Se realizaron pruebas a diferentes temperaturas con el fin de determinar cuál es la mejor condición para obtener el mejor rendimiento volumétrico, además, se realizó cromatografía para determinar la composición de la muestra obtenida y así poder determinar su potencial uso.
4. **Integración e interpretación de resultados:** Se realizó la interpretación y evaluación de los resultados obtenidos en la fase anterior, haciendo especial énfasis en determinar la viabilidad de aplicar esta técnica como recurso para el aprovechamiento de residuos.

7. Resultados y discusión

La prueba de laboratorio se realizó utilizando una masa de 200 g de polietileno de alta densidad el cual fue recuperado de residuos domésticos (botellas de elementos de aseo), esta muestra fue sometida a un proceso de pirólisis donde se produjeron 125 mL de condensados (101 g) y dejando como residuo 2 g de cenizas, lo cual refleja que en el proceso hubo pérdidas equivalentes a 97 g. Dichas pérdidas se deben a posibles fugas entre conexiones y/o a la limitación de no lograr generar las condiciones óptimas para condensar los componentes más volátiles. A continuación se determina el % en masa de rendimiento, residuos y pérdidas durante el proceso:

$$\%Rendimiento = \frac{101}{200} * 100 = 50,5\%$$

$$\%Residuos = \frac{2}{200} * 100 = 1\%$$

$$\%Pérdidas = \frac{97}{200} * 100 = 48,5\%$$

Cabe mencionar que el rendimiento obtenido hace referencia a la fracción condensada en el proceso, y no al rendimiento total de la reacción puesto que como se mencionó con anterioridad el residuo fue insignificante lo cual es un indicativo de que toda la materia prima utilizada se degradó y transformó en componentes mucho más livianos que posteriormente salieron en forma de vapor y que debido a limitantes en los equipos solo fue posible condensar el 50% correspondiente a las fracciones más pesadas C11+, y el restante representan las pérdidas.

Fundamentados en la teoría se sabe que los parámetros más determinantes en los procesos pirolíticos son la rata de calentamiento y la temperatura. Para este trabajo dichos parámetros dependieron de la capacidad del equipo. En la siguiente gráfica (ilustración 19) se ilustra el comportamiento de la temperatura con el tiempo.

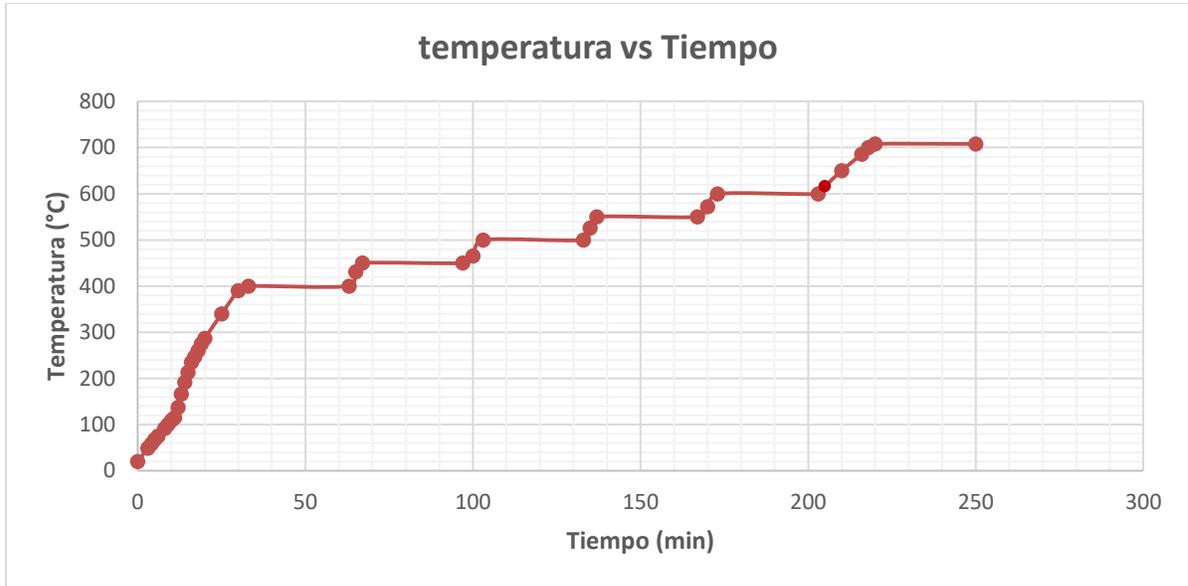


Ilustración 19. Rata de Calentamiento del proceso

La velocidad de calentamiento promedio durante el proceso fue de 12 °C/min la cual corresponde a una rata de calentamiento media, condicion con la cual favoreció la formación de hidrocarburos medios a pesados, lo que se puede evidenciar en la cromatografía realizada a la muestra. Cabe mencionar que la metodología del proceso fue evaluar la producción de vapores desde 400°C hasta 700°C cada 50°C con un tiempo de retención de 30 minutos en cada etapa, notando que la producción de vapores inicia a 600°C. Estas condiciones caracterizan el proceso como una pirólisis lenta. La ilustración 20 es evidencia de la temperatura alcanzada en el proceso.



Ilustración 20. Temperatura alcanzada en el proceso.

El producto obtenido del proceso presenta características físicas similares a una cera, a condiciones de laboratorio ($T=20^{\circ}\text{C}$ y $P=1\text{atm}$) dicha sustancia se encuentra en estado sólido, presenta un color amarillo lechoso y olor parafínico, además, se logró evidenciar que se funde a bajas temperaturas teniendo como referencia que se volvió líquido al tacto. En estado líquido, la sustancia presenta un color amarillo intenso muy similar al de la gasolina y fluye con facilidad.

Se realizó el análisis cromatográfico de la muestra obtenida a partir de la pirólisis del polietileno mediante el método ASTM (~~XXXXXX~~) COMPOSITION BY CAPILLARY GAS CHROMATOTOGRAPHY el cual detecta componentes desde el C1 hasta el C36, obteniendo los resultados que se presentan en la ilustración 21 y 22.



CORE LABORATORIES

Company:
 Descripción: EFLUENTES PIROLISIS
 Fecha de muestreo: N.R.

COMPOSITION BY CAPILLARY GAS CHROMATOTOGRAPHY

Component	Mol%	Weight%
Methane	0.00	0.00
Ethane	0.01	0.00
Propane	0.11	0.02
i-Butane	0.00	0.00
n-Butane	0.31	0.07
neo-Pentane	0.07	0.02
i-Pentane	0.26	0.07
n-Pentane	0.47	0.14
Hexanes	1.34	0.46
M-C-Pentane	0.25	0.08
Benzene	0.29	0.09
Cyclohexane	0.10	0.03
Heptanes	1.89	0.75
M-C-Hexane	0.32	0.12
Toluene	0.26	0.10
Octanes	2.40	1.09
E-Benzene	0.25	0.10
M/P-Xylene	0.24	0.10
O-Xylene	0.22	0.09
Nonanes	3.35	1.71
T-M-Benzene	0.29	0.14
Decanes	5.73	3.24
Undecanes	6.65	3.89
Dodecanes	6.07	3.88
Tridecanes	5.94	4.13
Tetradecanes	4.97	3.75
Pentadecanes	4.99	4.08
Hexadecanes	4.44	3.92
Heptadecanes	3.91	3.68
Octadecanes	3.94	3.93
Nonadecanes	3.48	3.63
Eicosanes	3.54	3.87
Heneicosanes	3.18	3.68
Docosanes	3.02	3.66
Tricosanes	2.81	3.55
Tetracosanes	2.69	3.54
Pentacosanes	2.44	3.35
Hexacosanes	2.24	3.19
Heptacosanes	1.91	2.84
Octacosanes	1.85	2.85
Nonacosanes	1.60	2.56
Triacotanes	1.43	2.36
Hentriacotanes	1.34	2.30
Dotriacotanes	1.19	2.10
Tritriacotanes	1.09	1.98
Tetratriacotanes	1.06	1.98
Pentatriacotanes	0.84	1.62
Hexatriacotanes plus	5.22	11.26
Totals	100.00	100.00

Measured Properties		
Whole Sample Density	0.8535	g.cc ⁻¹ @ 60°F
Whole Sample Mol.Wt.	251.8	g.mol ⁻¹

Plus Fraction	Density	Mole Weight
Calculated Properties	g.cc ⁻¹ @ 60°F	g.mole ⁻¹
Heptanes Plus	0.8558	256.4
Undecanes Plus	0.8680	281.8
Eicosanes Plus	0.8955	381.2
Triacotanes Plus	0.9174	489.2
Hexatriacotanes Plus	0.9264	545.4

Subtotals	Mole %	Weight %
Heptanes	2.53	0.95
Octanes	2.98	1.31
Nonanes	4.06	2.00
Decanes	6.02	3.38

Notes
Calculated properties derived from Katz & Firoozabadi data.

Ilustración 21. Composición de la muestra obtenida

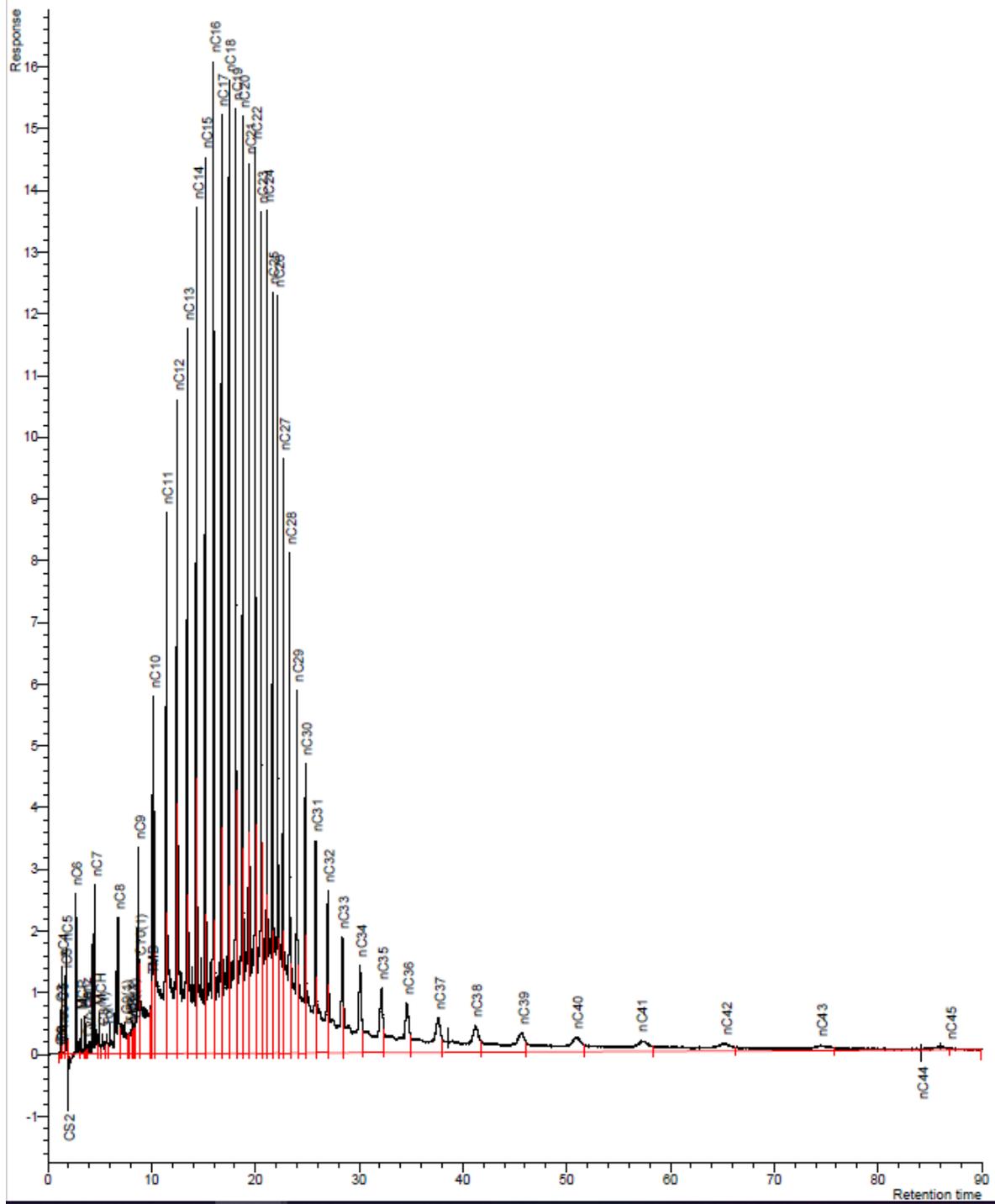


Ilustración 22. Cromatografía de la muestra

Se evidencia en la cromatografía de los efluentes del proceso de pirólisis que estos están compuestos en su mayoría por compuestos pesados, muy pocos de hidrocarburos livianos y un porcentaje de hidrocarburos cíclicos, dicha proporción está definida en porcentaje en peso en el que el 0.98% en peso corresponde a hidrocarburos livianos desde el C1 al C10, el 70% en peso a hidrocarburos desde el C11 al C36 y el restante corresponde a hidrocarburos cíclicos. Se puede evidenciar que la proporción y contenido de livianos es baja debido a que durante el proceso de pirólisis no fue posible controlar y lograr contener los hidrocarburos más volátiles pues no se contaba con los equipos adecuados, debido a esto se evidencia que los efluentes de la pirólisis están compuestos mayormente por hidrocarburos pesados C11+, pues estos al tener alta temperatura de condensación se logró condensarlos y encapsularlos para su posterior análisis.

Se determinó que la gravedad $^{\circ}$ API de la muestra es de 34, lo cual la ubica dentro de la clasificación de crudos livianos, esta característica es debido a la presencia de hidrocarburos cíclicos en la muestra los cuales causan una disminución en la densidad de la mezcla y por ende un aumento en la gravedad $^{\circ}$ API, debido a ello fue necesario hacer análisis y una caracterización puntual de la muestra teniendo en cuenta que el mayor contenido de hidrocarburos en la mezcla son compuestos pesados los cuales representan más del 70% en peso y clasificando estos como C11+. Dicha caracterización definió y determinó que la gravedad $^{\circ}$ API más representativa de la muestra es de 23 clasificando la muestra como un hidrocarburo mediano.

Se evidencia de la cromatografía que estos compuestos se originaron producto del rompimiento de las cadenas poliméricas del polietileno al exponer este a altas temperaturas, cabe resaltar que los parámetros más determinantes para el rendimiento de líquidos, gases y sólidos son la tasa de calentamiento y la temperatura, lo cual nos indica que para obtener un mayor rendimiento en livianos se debió realizar el proceso a temperaturas superiores a 800°C y una tasa de

calentamiento altas con tiempo de reacción de unos pocos segundos, condiciones que no fueron posible controlar debido a limitaciones en los equipos utilizados para el proceso, dicha condición explica la mayor presencia de compuestos pesados en la composición de la mezcla, que como se mencionó anteriormente representan mas del 70% en peso. A partir de la composición obtenida de la cromatografía se realizó la simulación del comportamiento presión-temperatura con el software WINPROP-CMG 2015 lo cual arrojó el siguiente resultado (ilustración 23).

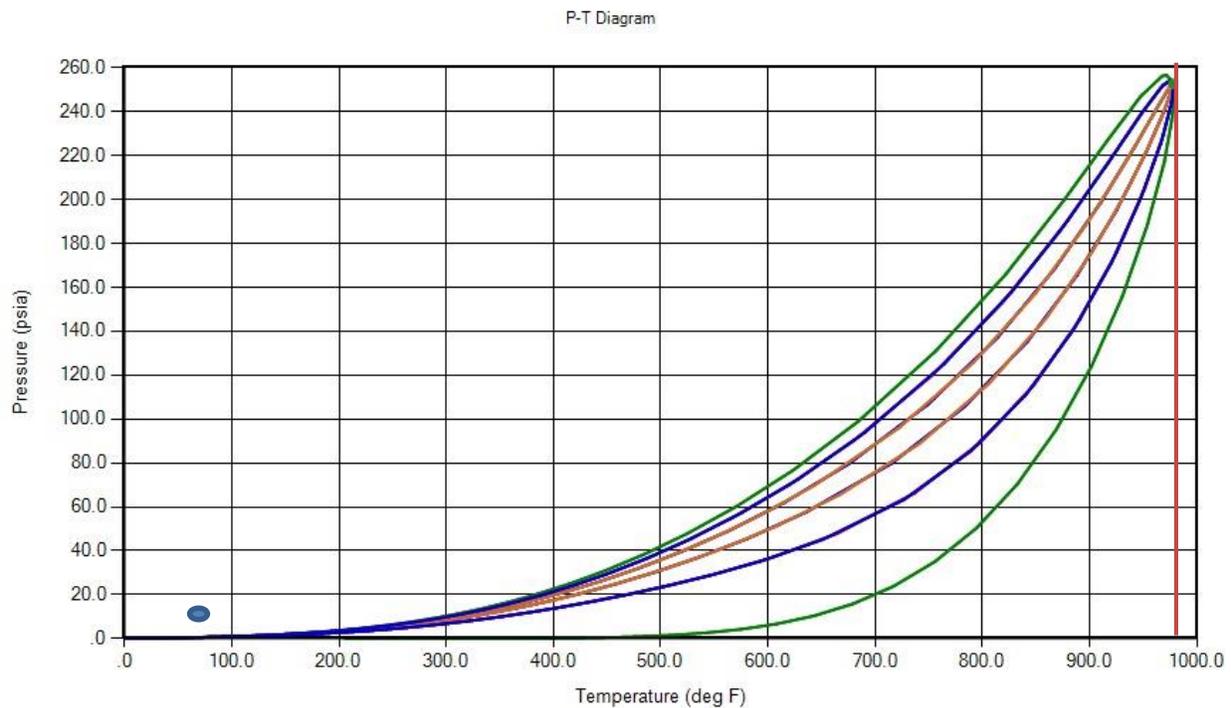


Ilustración 23. Diagrama tres fases de la muestra

Ubicando las condiciones de presión y temperatura del laboratorio (punto azul) en la envolvente, esta no determina con exactitud la fase en que se encuentra la sustancia debido a que al tratarse de una envolvente de dos fases (líquido-gaseoso) no logra distinguir la transición de la fase sólida a la fase líquida.

Se evidencia que el punto crítico de la envolvente se encuentra desplazado hacia la derecha lo cual es característico de los hidrocarburos cuya composición corresponde en gran parte a hidrocarburos pesados lo cual es un comportamiento esperado debido a la composición observada en la cromatografía.

Cabe mencionar que de las reacciones químicas propias del proceso de pirólisis del polietileno de alta densidad se esperaba la formación de gases contaminantes como los fluoranos pero debido a que la técnica utilizada en el análisis cromatográfico no detecta dichos componentes no se logra determinar cual es la concentración de contaminantes en la muestra además de que no hace parte de análisis de esta investigación debido a limitaciones técnicas en los equipos.

7.1 Poder calorífico

Se determinó el poder calorífico de la muestra mediante la norma ASTM D-240 en laboratorios de Core Lab para comprobar su potencial energético y su viabilidad como futura fuente de energía. En la tabla 6 se muestra el resultado obtenido:

Tabla 6. Poder calorífico de la muestra

Muestra	Poder Calorífico (MJ/KG)
Afluentes de pirólisis	46

Con el fin de poder evaluar el potencial energético de la muestra se hace un símil de la misma con diferentes combustibles comerciales los cuales se presentan en la tabla 7:

Tabla 7. Poder calorífico de hidrocarburos comerciales

Combustible	Poder Calorífico Inferior (PCI)		Poder Calorífico Superior (PCS)		Densidad
	Btu/lb [3]	MJ/kg [4]	Btu/lb [3]	MJ/kg [4]	
Gasosos @ 0 C and 1 atm					g/m3
Gás Natural	20.267	47	22.453	52	777
Hidrogênio	51.682	120	61.127	142	90
Gás Refinaria	20.163	47	21.905	51	1.158

Líquidos	Btu/lb [3]	MJ/kg [4]	Btu/lb [3]	MJ/kg [4]	g/cm3
Petróleo Cru	18.352	43	19.580	46	0,847
Gasolina	18.679	43	20.007	47	0,745
Reformulated or low-sulfur gasoline	18.211	42	19.533	45	0,747
CA reformulated gasoline	18.272	42	19.595	46	0,747
Diesel	18.397	43	19.676	46	0,837
Diesel baixo enxofre	18.320	43	19.594	46	0,847
Petroleum naphtha	19.320	45	20.669	48	0,725
NG-based FT naphtha	19.081	44	20.488	48	0,7
Residual oil	16.968	39	18.147	42	0,991
Methanol	8.639	20	9.838	23	0,794
Ethanol	11.587	27	12.832	30	0,789
Butanol	14.775	34	16.051	37	0,81
Acetone	12.721	30	13.698	32	0,783
E-Diesel Additives	18.679	43	20.007	47	0,745
Liquefied petroleum gas (LPG)	20.038	47	21.561	50	0,508
Liquefied natural gas (LNG)	20.908	49	23.734	55	0,428
Dimethyl ether (DME)	12.417	29	13.620	32	0,665
Dimethoxy methane (DMM)	10.061	23	11.036	26	0,86
Methyl ester (biodiesel, BD)	16.134	38	17.269	40	0,888
Fischer-Tropsch diesel (FTD)	18.593	43	19.549	45	0,797
Renewable Diesel I (SuperCetane)	18.729	44	20.047	47	0,749
Renewable Diesel II (UOP-HDO)	18.908	44	20.128	47	0,779
Renewable Gasoline	18.590	43	19.911	46	0,748
Liquid Hydrogen	51.621	120	60.964	142	0,071
Methyl tertiary butyl ether (MTBE)	15.094	35	16.319	38	0,743
Ethyl tertiary butyl ether (ETBE)	15.613	36	16.873	39	0,742
Tertiary amyl methyl ether (TAME)	15.646	36	16.906	39	0,77
Butane	19.466	45	21.157	49	0,585
Isobutane	19.287	45	21.108	49	0,56
Isobutylene	19.271	45	20.739	48	0,595
Propane	19.904	46	21.597	50	0,507
Solid Fuels	Btu/lb [5]	MJ/kg [4]	Btu/lb [5]	MJ/kg [4]	
Coal (wet basis) [6]	9.773	23	10.304	24	

Bituminous coal (wet basis) [7]	11.230	26	11.723	27
Coking coal (wet basis)	12.300	29	12.840	30
Farmed trees (dry basis)	8.406	20	8.852	21
Herbaceous biomass (dry basis)	7.399	17	7.791	18
Corn stover (dry basis)	7.038	16	7.487	17
Forest residue (dry basis)	6.622	15	7.082	16
Sugar cane bagasse	6.474	15	7.031	16
Petroleum coke	12.685	30	13.460	31

Se puede comprobar con la teoría que los condensados obtenidos en el proceso pirolítico poseen un alto poder calorífico que lo hace comparable y competitivo a combustibles comerciales como la gasolina, el diésel entre otros, corroborando así su alto potencial energético lo cual es una característica que hace viable su aplicabilidad.

Notando la composición y poder calorífico de la muestra obtenida se evidencia que esta tiene similitud al Diésel, pues la composición química de este último está compuesta principalmente por hidrocarburos saturados (como Isoparafinas y cicloparafinas) en un 75% en peso, desde el C10 al C17 y el restante por hidrocarburos aromáticos (alcolobencenos y naftlenos) (Martin, 2004), y su poder calorífico superior es igual al de la muestra obtenida, pero este último difiere del Diésel en sus propiedades físicas como el color y consistencia. Otro característica a resaltar es que la gravedad °API de la muestra obtenida es muy similar a la gravedad promedio de los diésel la cual es de 34°API.

7.2 Balance energético

Con el fin de determinar la viabilidad energética de este proyecto se procede a realizar un balance entre la energía consumida por el proceso y la energía recuperable de la muestra obtenida en el mismo.

Conociendo la potencia de la mufla utilizada en el proyecto se determina la energía consumida en el proceso pirolítico.

$$Q_{consumido} = P * t$$

$$Q_{consumido} = 2600 W * 250 min * \frac{60 seg}{min} = 39 MJ$$

Donde,

$Q_{consumido}$ = energía consumida en el proceso.

P = Potencia de la mufla utilizada.

t = Tiempo de duración del proceso.

La energía recuperable del producto obtenido se calcula a continuación:

$$Q_{recuperable} = PC * masa$$

$$Q_{recuperable} = 46 \frac{MJ}{kg} * 101g * \frac{1kg}{1000g} = 4,6 MJ$$

Donde,

$Q_{recuperable}$ = energía recuperable del hidrocarburo obtenido.

PC = poder calorífico de la muestra.

Masa = masa de la muestra obtenida.

Se evidencia que la energía consumida en el proceso de pirólisis es mayor a la energía recuperable del hidrocarburo obtenido, no obstante, al haber determinado la temperatura en la que se inician a obtener vapores, se pueden realizar ajustes en el procedimiento que permitan optimizar el tiempo requerido, de esta manera se logra reducir el tiempo a 100 minutos, pues no se evaluaría el proceso a las temperaturas entre 400-600 °C, de esta manera se procede a realizar nuevamente el balance energético con los ajustes anteriormente mencionados.

$$Q_{consumido} = 2600 W * 100 min * \frac{60 seg}{min} = 15,6 MJ$$

Se demuestra que ajustando el tiempo del proceso se logra disminuir la energía consumida aprovechable, sin embargo, se podría viabilizar el proceso optimizando la forma de calentamiento, condensación de los gases y llevando al mínimo las pérdidas por fugas.

7.3 Destilación

Con el fin de hacer una mejor caracterización de los efluentes obtenidos mediante la pirólisis del polietileno de alta densidad, se procede a realizar la destilación de 60 ml de muestra, en la ilustración 24. Se muestra el montaje y equipos de laboratorio utilizados.



Ilustración 24. Montaje de la destilación

La Tabla 8. Muestra los resultados obtenidos en la destilación.

Tabla 8. Datos del comportamiento de la Temperatura vs Volumen destilado

$^{\circ}\text{T} (^{\circ}\text{C})$	Vol (mL)
85	Primer Cond.
98	0,5
106	1
113	2
118	3
129	4
133	5
142	6

146	7
150	8
110	8
175	9
180	10
213	11
223	12
227	13
230	14
234	15
234	16
237	17
241	18
75	18
258	19
260	20
272	21
278	22
284	23
288	24
290	25
291	26
293	27
293	28
295	29
295	30
296	31
300	32
303	33
307	34
308	35
315	36
330	37

En la Ilustración 25. Se representa el volumen destilado vs temperatura.

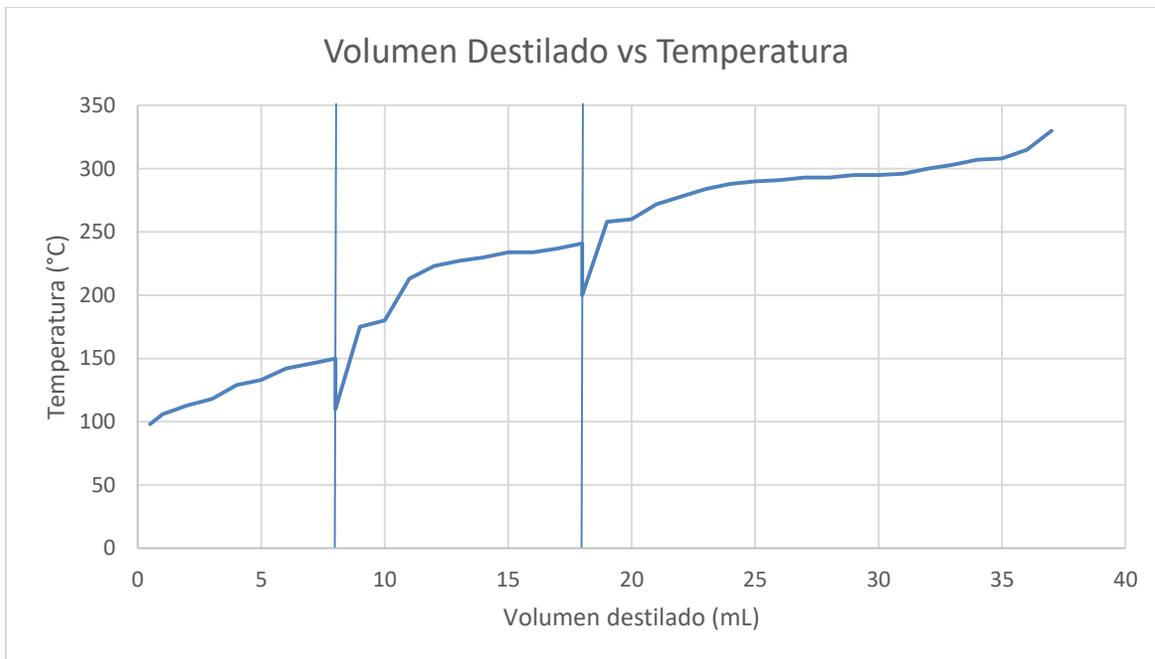


Ilustración 25. Comportamiento de la Temperatura vs Volumen destilado de los Efluentes pirolíticos.

Se puede evidenciar en la ilustración 25 que como producto de la destilación de los efluentes de la pirolisis se extrajeron tres fracciones, mencionar que el volumen obtenido de las fracciones 1 y 2 fue 8 y 10 ml respectivamente y de la fracción 3 se obtuvieron 19 ml, corroborando dichos resultados con la cromatografía se puede inferir que los efluentes de la pirolisis están compuestos principalmente por hidrocarburos pesados. En la ilustración 26 se muestran las fracciones destiladas:



Ilustración 25. Fracciones destiladas.

Para una mejor caracterización de las mismas se les determinó dos propiedades intensivas, las cuales fueron la densidad y rango del punto de ebullición, estas propiedades para cada fracción se relacionan en la tabla 9.

Tabla 9. Propiedades intensivas de las fracciones destiladas

Fracción	Densidad (g/ml)	Gravedad °API	Rango temperatura ebullición (°C)
Fracción 1	0,7623	54	85-150
Fracción 2	0,7768	51	175-241
Fracción 3	0,8020	45	258-330

Para una mejor caracterización de estas fracciones se hace un símil con hidrocarburos comerciales obtenidos en plantas de destilación del petróleo, tomando como referencia los

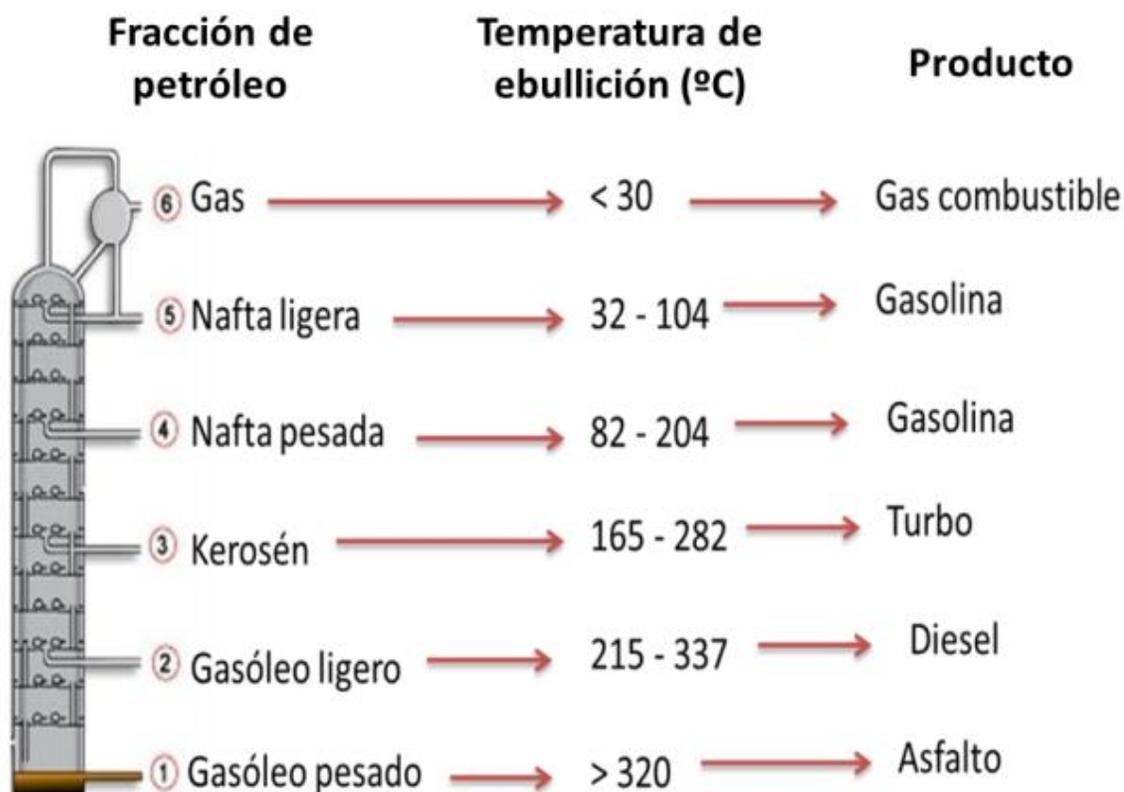


Ilustración 26. Fracciones del petróleo.

rangos de las temperaturas de ebullición, en la ilustración 27 se muestra los rangos de las temperaturas de ebullición de varios destilados del petróleo.

Donde se evidencia que la fracción 1 tiene un rango de temperatura de ebullición similar a la de la Nafta Pesada, la fracción 2 a la de Kerosén y la fracción 3 al Gasóleo ligero (Diesel).

Durante el proceso de destilación se obtuvieron 37 ml de destilados, 17 ml de residuos y 6 ml de pérdidas. A continuación se determina el rendimiento volumétrico del proceso:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Volumen Destilado}}{\text{Volumen total muestra}} * 100$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{37 \text{ ml}}{60 \text{ ml}} * 100$$

$$\% \text{ Rendimiento} = 61.66 \%$$

En la ilustración 28. Se muestra evidencia de los residuos del proceso de destilación.



Ilustración 27. Residuos del proceso de destilación.

Este residuo a condiciones de laboratorio está en estado sólido, es de color oscuro, aceitoso brillante y muy viscoso.

8. Conclusiones

- Es posible obtener hidrocarburos con altos poderes caloríficos a partir de la degradación térmica del polietileno
- La muestra obtenida como producto del proceso pirolítico es muy similar en propiedades y composición a un diésel por tal motivo podríamos concluir que esta podría tratarse de un tipo de Diesel.
- El poder calorífico de la muestra obtenida es muy elevado y está a nivel competitivo en cuanto a potencial energético con combustibles comerciales líquidos como la gasolina, diésel alcohólicos entre otros y a combustibles gaseosos como gas natural y gas propano.
- La pirolisis es una buena solución para frenar la problemática de disposición y contaminación de los residuos plásticos además de que se obtienen productos con valores energéticos como agregado.
- La temperatura a la cual inicia el craqueo y vaporización del polietileno es a 600°C, es decir solo temperaturas superiores esta se esperaría empezar a obtener vapores, lo cual es un indicativo de que a esta temperatura se alcanza la energía necesaria para iniciar el rompimiento de enlaces de las moléculas de la estructura del polímero.
- Al alcanzar la temperatura de craqueo y vaporización del material, casi toda la materia se transforma en vapores y/o sustancias más livianas dejando muy poco residuo, es decir es posible craquear casi a totalidad el polietileno a temperaturas superiores a 600°C.
- Los parámetros más sensibles para la determinación del rendimiento a líquidos o gases son la rata de calentamiento y temperatura.
- La muestra obtenida posee bajo punto de fusión pues esta cambia a estado líquido al tacto además de que posee características físicas similares a una cera.

- No fue posible determinar con exactitud el tipo y cantidad de contaminantes generados debido a limitantes técnicas de la cromatografía.
- La envoltura de dos fases de la muestra nos indica y esta fue corroborada con la práctica de que la sustancia a condiciones estándar se encuentra en estado sólido.
- El punto crítico de la muestra es muy elevado y este tiende a estar cerca a la temperatura y presión crítica del componente que se encuentra en mayor proporción (C11+).
- A partir del proceso de destilación se logró obtener tres fracciones líquidas de hidrocarburos, de las cuales, la fracción más pesada (mayor temperatura de ebullición) fue la que manifestó mayor rendimiento volumétrico, corroborando que la mayor concentración de la muestra obtenida en el proceso de pirolisis corresponde a hidrocarburos pesados.

9. Recomendaciones

- Diseñar y hacer un mejor montaje para evitar tener pérdida de gases, para lograr así un sistema totalmente hermético.
- Buscar optimizar la mufla para lograr controlar la rata de calentamiento sabiendo que este es uno de los parámetros más determinantes de los procesos pirolíticos.
- Realizar las pruebas a temperaturas más altas de las alcanzadas y trabajadas en esta investigación (700°C).
- Investigar y analizar la incorporación de nuevos plásticos para la aplicación de este método térmico de reciclaje.
- Diseñar una planta piloto para la aplicación de esta técnica de reciclaje para con ello mitigar el impacto ambiental de estos residuos a escala industrial.
- Importante hacer un buen tratamiento de lavado y secado de la materia prima antes de realizar las pruebas para evitar la formación de contaminantes no deseados.
- Contar con los equipos adecuados para generar las condiciones termodinámicas adecuadas del proceso como lo es una atmosfera ausente de oxígeno y un condensador con capacidad de generación de temperaturas muy bajas para ello condensar la mayor cantidad de gases livianos posibles.

10. Lista de referencias

- Acoplásticos. (1999). *Manual del Reciclador de Residuos Plásticos*. Bogotá: Acoplásticos
- Leff, E. (2005) *Ecología y Capital. Racionalidad Ambiental, Democracia Participativa y Desarrollo Sustentable* (6ta ed.) México: Siglo XXI editors
- Thompson, R.C., Swan, S.H., Moore, C.J., & Saal F.V. (2009). Our Plastic age. *Phil. Trans. R. Soc. B* (Vol. 364, pp. 1973-1976). Recuperado el 6 de junio de 2019 en rstb.royalsocietypublishing.org
- Barnes D.K.A. (2005) Remote Islands Reveal Rapid Rise of Southern Hemisphere Sea
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., & Russell, A.E. (2004) Lost At Sea: Where is All the Plastic? *Science*, 304 (5672, May), 838. Recuperado el día 11 de junio de 2019 en www.sciencemar.org
- Wilber, R.J. (1987) Plastics in the North Atlantic. *Oceanus*. (30 pp 61-68) Recuperado el día 23 de junio de 2019 en <http://www.sea.edu/plastics/images/Oceanus%20Plastic%20article%20Wilber%201987.pdf>
- Allsopp, M., Walters, A., Santillo, D. & Johnston, P. (2006). *Plastic Debris in the World's Oceans*. Greenpeace. Recuperado el día 1ro de julio de 2019 en http://www.unep.org/regionalseas/marinelitter/publications/docs/plastic_ocean_report.pdf
- Teuten, E.L., Saquing, J.M, Knappe, D.R., Barlaz, M.A., Jonsson, S., Bjorn, A., et al. (2009) Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Phil. Trans. R. Soc. B* (Vol. 364, pp. 2027-2045). Recuperado el 28 de julio de 2019 en rstb.royalsocietypublishing.org
- Pinedo Andrea, (2013) “*obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirolisis de biomasa residual*” Consejo de Investigaciones Científicas.
- ARACIL, L, FULLANA, A., CONESA, J.A., FONT, R., 2007. Analisis de PAHs y Compuestos Clorados en la Pirolisis y Combustion de Policloropreno. IX *Reunion del grupo español del Carbon*. Teruel.
- PlasticsEurope Annual Review 2017-2018
- Alderman, S.; Dellinger, B.; ““Chemisorption of Chlorinated Aromatics on Surrogate Fly-Ash Surface”, *The Seventh International Congress on Combustion By-products: Origins, Fate and Health Effects*; 2001.
- Blumenstock, M.; Zimmermann, R.; Schramm, K.W.; Kaune, A.; Nicolai, U.; Lenoir, D.; Kettrup, A.; “ Estimation of the Dioxin Emission (PCDD/FI-TEQ) from the Concentration of Low Chlorinated Aromatic Compounds in the Flue an Stack Gas of a

Hazardous Waste Incinerator” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 49,179-190

Frouse, K.L.; Hutzinger, O.; “Polichlorinated Benzene, Phenol, Dibenzo-*p*-dioxin, and Dibenzofuran in Heterogeneous Combustion Reactions of Acetylene”, *Environmental Science and Technology*, 1996, 30, 998-1008.

Frouse, K.L.; Hutzinger, O.; “Mechanism of the Formation of Polychlorinated Benzenes and Phenols by Heterogeneous Reactions of C2 Aliphatics”, *Environmental Science and Technology*, 1997, 31, 542-547

Gullet, B.K.; Bruce, K. R.; Beach, L.O.; “ Formation of Chlorinated Organics during Solid Waste Combustion”, *Waste Management & Research*, 1990, 8, 203-214
Gullet, B. K.; “Reduction of Chlorinated Organics in the Incineration of Wastes”, United States Patent, 1991, US 5 021 229

Huang, H.; Buekens, A.; “On the Mechanism of Dioxin Formation in Combustion Processes”, *Chemosphere*, 1995, 1099-4117

Luijk, R.; Akkerman, D. M.; Slot, P.; Olie, Kees; Kapteijn, F.; “Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in the Catalyst Combustion of Carbon.”, *Environmental Science and Technology*, 1994, 28, 312-321.

Jay, K.; Stieglitz, L.; “ Identification and Quantification of Volatile Organic Components in Emissions of Waste Incineration Plants”. *Chemosphere*, 1995, 30 (7), 1249-1260.

Johnke, B; Stelzner , E.; “Results of the German Dioxin Measurement Programme at MSW Incinerators, *Waste Management Research*, 1992, 10, 345-355

Milligan, M. S.; “Kinetic and Mechanistic Studies of the Heterogeneous Formation of Polychlorinated Dioxins and Furans on Incinerator Fly Ash”, Tesis Doctoral de Rensselaer Polytechnic Institute, New York, 1994

Samaras, P.; Blumenstock, M.; Schramm, K. W.; Kettrup A.; “Emissions of Chlorinated Aromatics During Sludge Combustión”, *Water Science and Technology*, 2000, 42(9), 251-258.

Tuppurainen, K.; Ruuskanen, J.; “ A Plausible Mechanism for Copper-Catalyzed Oxidative Chlorophenol Coupling Reactions. Semi-Empirical AM1 and AB Initio 2-21G Molecular Orbital Studies”, *Chemosphere*, 1999, 38 (8), 1825-1832

Weber, R.; Hagenmaier, H.; “Mechanism of the Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans from Chlorophenols in Gas Phase Reactions”, *Chemosphere*, 1999, 38 (3), 529-549

Zimmermann, R.; Blumenstock, M; Heger, H.J.; Schramm, K.W.; Kettrup, A.; “Emission of Nonchlorinated Aromatics in the Flue Gas of Incineration Plants during and after Transient Disturbances of Combustion Conditions: Delayed Emissions Effects”, *Environmental Science and Technology*, 2001, 35, 1019-1030.

<http://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm>

F. Martin Martin y V. Salas Gomez “Estudio comparativo entre los combustibles tradicionales y las nuevas tecnologías energéticas para la propulsión de vehículos destinados al transporte” Universidad Politecnica de Catalunya, Barcelona-España, 2004.

Demostración experimental para la determinación del rango de destilación de combustibles y productos del petróleo — Steemit. (s.f.). Recuperado 8 septiembre, 2019, de <https://steemit.com/stem-espanol/@ennyta/demostracion-experimental-para-la-determinacion-del-rango-de-destilacion-de-combustibles-y-productos-del-petroleo>