

PLÁSTICOS Y MEDIO AMBIENTE: ASPECTOS QUÍMICOS DEL RECICLAJE DE PLÁSTICOS

INTRODUCCION

La conservación de las fuentes de materias primas, la protección del ambiente, las nuevas iniciativas legislativas y la gestión y reciclaje de los residuos representan aspectos diversos de una de las principales inquietudes de la sociedad actual: la conservación del medio ambiente. El impacto ambiental se ha convertido en un aspecto condicionante del desarrollo de nuevos productos industriales, así como también de su uso y del tratamiento final de sus residuos. Desde este punto de vista los plásticos representan sin duda alguna un material ideal que conjuga una gran versatilidad productiva, adaptable a las exigencias del diseño, con soluciones tecnológicamente innovadoras, todo ello minimizando el impacto ambiental. [1]

En contra de la percepción del consumidor, el impacto ambiental de los plásticos es menor que el producido por otros materiales tradicionales, debido no sólo a una fabricación que requiere menos recursos energéticos que en otros casos, sino también a su propia ligereza que aporta claras ventajas (por ejemplo durante el transporte) y, sobre todo, a la posibilidad de un reciclaje eficaz que permite disminuir la cantidad de residuos y el consumo de materias primas. El reciclaje de plásticos es un campo de trabajo que atrae a un número creciente de grupos de investigación [2] y cuya relevancia y actualidad se ve confirmada por la publicación reciente de un "highlight" sobre el tema en una revista de química general de prestigio como es *Angewandte Chemie International Edition* [3], así como también por el desarrollo de instrumentos educativos para la realización de clases prácticas sobre el reciclaje de plásticos, como son los publicados por el *Journal of Chemical Education* [4]. Dentro de los cuatro niveles de reciclaje (véase **Tabla 1** y **Figura 1**), aquel que presenta mayor interés tanto desde el punto de vista de la cantidad a tratar como desde el punto de vista físico-químico es el reciclaje secundario, en el que los residuos plásticos procedentes de piezas ya utilizadas se separan, Trituran, limpian y finalmente se convierten en una nueva materia prima. La heterogeneidad del residuo y la presencia de contaminantes, tanto aquellos componentes disueltos y/o dispersos en la matriz polimérica o forma-



**Massimo
LAZZARI**

Departamento de Química Física
Universidad de Santiago de
Compostela
15782-Santiago de Compostela



**M. Arturo
LÓPEZ-QUINTELA**

dos por modificaciones de su estructura química, como las sustancias residuales que quedan sobre la superficie de las piezas después de su uso, son los factores que influyen más directamente en este tipo de reciclaje. En el caso de los contaminantes, la problemática se agudiza por la utilización cada vez más frecuente de materiales multicomponentes, en los que encontramos, entre otros componentes, pigmentos, cargas de relleno, pegamentos, laminados y barnices. A continuación se revisará de forma detallada algunos de estos factores, introduciendo una serie de problemáticas de interés tanto para la investigación aplicada como para la práctica industrial.

La calidad de los productos obtenidos por reciclaje depende en gran medida de la presencia de cuerpos extraños [6]. Incluso en el caso de los programas de

Tabla 1. Los cuatro niveles de reciclaje de los residuos plásticos

Primario	los residuos sobrantes procedentes del proceso de fabricación de un producto plástico se vuelven a utilizar (<i>reciclaje mecánico</i>), después de ser mezclados con plásticos vírgenes, dentro del mismo proceso productivo
Secundario	los residuos procedentes de piezas ya utilizadas se convierten en materia prima (<i>reciclaje mecánico</i>) para la producción de artículos con propiedades que son normalmente inferiores a las del polímero original
Terciario	es un <i>reciclaje químico</i> por el que mediante pirólisis, glicólisis, alcoholisis o hidrólisis se convierten los plásticos en los monómeros iniciales o en productos intermedios de bajo peso molecular para que vuelvan a ser utilizados para la polimerización o como materias primas por la industria petroquímica
Cuaternario	los residuos se emplean directamente como combustible (recuperación de energía)

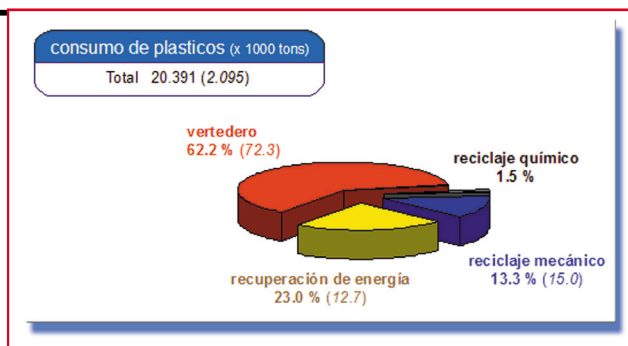


Figura 1. Reciclaje de residuos plásticos en Europa Occidental en el año 2002 (los datos en cursiva se refieren a España) [5]

recogida diferenciada, implantados mediante una educación y sensibilización específica del consumidor, no se pueden evitar los problemas relacionados con la separación de productos contaminantes depositados en los contenedores inadvertidamente, de los materiales multicomponentes o simplemente de los residuos de uso. En la **Tabla 2** se proporciona una lista de aquellos que pueden ser considerados como los contaminantes más comunes en algunos de los polímeros más utilizados, esencialmente termoplásticos, clasificados según la tipología de origen.

Entre las metodologías económicamente interesantes y de amplia difusión para la separación de impurezas de plásticos homogéneos, se encuentran aquellas basadas en la densidad diferencial, usadas por ejemplo en el reciclaje de envases de PET para separar el papel o el plástico de las etiquetas y el polietileno de las tapas, que también pueden ser de aluminio. Se puede obtener un mayor grado de separación y purificación en el caso de que se trate de materiales plásticos solubles, habiéndose propuesto la disolución selectiva de productos plásticos multicomponente mediante la utilización de mezclas de disolventes, aunque este método presenta dificultades en su aplicación en el ámbito industrial. Obviamente, existe también la alternativa de la utilización directa de los residuos plásticos heterogéneos sin la realización de separaciones previas, obteniéndose así un material termoplástico convertible en manufacturas mediante equipos de transformación convencionales [7].

Antes de pasar a revisar las diferentes categorías de contaminantes y su efecto sobre el reciclaje secundario, es necesario hacer notar que los materiales poliméricos que sufren en la actualidad el proceso de recuperación, pueden haber sido producidos incluso hace más de veinte años, complicando la cuestión del tipo de aditivos que pueden estar presentes y de sus productos de conversión después del reciclaje. Más específicamente, los retardadores de llama son una clase de aditivos utilizados en concentraciones relativamente altas (10-15%) en aplicaciones que van desde productos para la construcción hasta componentes de automóviles, muebles, etc. Algunos retardadores de llama halogenados han sido prohibidos desde hace algunos años debido a su

Tabla 2. Contaminantes más comunes que se encuentran en algunos de los polímeros de mayor difusión

Polímero	Origen	Contaminante
Polietileno tereftalato (PET)	Envases	PVC, PET coloreado, agua, pegamento, oligómeros
Polietileno de alta densidad (PEAD)	Envases para leche y alimentos	polipropileno (PP), residuos lácteos, colorantes, pegamento
PEAD	Otros envases para líquidos	Papel, pegamento, detergentes, lejía, gasolina
Polietileno de baja densidad (PEBD)	Plásticos agrícolas	Tierra, insecticidas, Ni, productos de oxidación
PEBD	Bolsas	Papel, tinta, residuos alimentarios
PEBD	Películas multicapa	EVOH, poliamidas
Policloruro de vinilo (PVC)	Envases	PET, PEAD, papel, Al, PP
Copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Objetos de uso doméstico	Retardadores de llama
Caucho de estireno-butadieno (SBR)	Neumáticos	Fibras, aceites extensores

toxicidad, pero se encuentran todavía en muchos de los polímeros de uso cotidiano, y pueden por lo tanto reentrar en el flujo del reciclaje.

CONTAMINACIÓN POR OTROS POLÍMEROS

PVC en PET

A pesar de que en Europa el PVC ha sido sustituido casi completamente por el PET, sobre todo en envases para líquidos alimentarios, el PVC sigue siendo utilizado cada vez con más frecuencia en otros sectores. En el reciclaje de estos polímeros, los mismos PET y PVC constituyen, de forma recíproca, el principal contaminante debido a sus pesos específicos muy similares, lo que hace que no puedan ser separados mediante los procesos físicos comunes, como la flotación, exigiendo medios más sofisticados.

El PVC no es estable a la temperatura de procesamiento del PET (aproximadamente 280°C), dando lugar a la problemática emisión de ácido clorhídrico (dehidrocloración). Debido a esta razón, muchos compradores de PET reciclado exigen la total ausencia de PVC, ya que la presencia de cantidades mínimas, del orden de 100 ppm, pueden provocar serios problemas de coloración del PET durante la fase de secado y resultar en la formación de manchas negras durante la extrusión.

Existen, sin embargo, aplicaciones en las que resulta tolerable la presencia de diversos centenares de ppm de PVC.

PEAD en PET

Otro polímero utilizado, aunque en mucha menor medida, para la producción de envases para líquidos alimentarios, especialmente para la leche, es el PEAD, pudiéndose encontrar por lo tanto con cierta frecuencia envases de PET y PEAD mezclados en los contenedores de recogida. Estos dos polímeros son incompatibles en el proceso de fusión y después de la solidificación permanecen como fases separadas, dando lugar a un material con zonas mecánicamente débiles [8].

PP en PEAD

El PP se utiliza a menudo para la fabricación de tapas para envases de PEAD (especialmente para envases de champú, detergentes y lejías). Debido a que el PEAD y el PP presentan pesos específicos muy similares, son virtualmente inseparables mediante las técnicas físicas más comunes, exigiendo métodos de separación más sofisticados, como aquellos basados en técnicas espectroscópicas, con mediciones en línea especialmente en el intervalo del infrarrojo cercano. Debido a la incompatibilidad entre estos dos polímeros, la presencia de pequeñas cantidades de contaminación por PP puede ocasionar problemas durante la extrusión, debido a la formación de bloques de PP no fundidos. Además, la adición de pequeños porcentajes de PP en el PEAD resulta en una disminución de la resistencia a impactos de este último a bajas temperaturas.

PET en PEAD

Debido a que el PET permanece sólido a las temperaturas normales de procesado del PEAD, el PET no fundido puede causar problemas durante la elaboración, causando la obturación de los canales de transporte de la masa fundida o de los inyectores.

Celulosa en PEAD

Muchos envases de PEAD y PET presentan todavía etiquetas de papel que son eliminadas durante la fase de lavado del proceso de reciclaje. En cualquier caso, pequeñas cantidades residuales de fibra de celulosa pueden ocasionar graves problemas (formación de cavidades y defectos superficiales) en la fase posterior de soplado de la masa fundida.

Materiales poliméricos de multicapas

La aparición de películas multicapa para mejorar las propiedades de barrera específicas (impermeabilidad a gas y vapores) ha complicado notablemente las fases del reciclaje, debido a la presencia de poliamidas y EVOH (copolímero de etileno-vinil alcohol), incompatibles con las fases de reciclaje de PE y PP.

CONTAMINACIÓN POR CONTACTO

El caso típico de contaminación a través de la superficie lo constituye el empleo de materiales plásticos en el envasado, lo que constituye a grosso modo un tercio del uso total de materiales poliméricos. Los envases de plástico se contaminan a menudo de su contenido, que puede ser absorbido directamente por el material o simplemente puede constituir un residuo de difícil eliminación mediante los métodos estándar de lavado [9]. A menudo se encuentran también contaminaciones derivadas del uso secundario de los contenedores de plástico, como por ejemplo en el almacenamiento de aceites usados. En la **Tabla 3** se resumen los efectos de los contaminantes no poliméricos más comunes sobre el reciclaje de los polímeros.

Una investigación sobre el efecto de los contaminantes sobre envases de PEAD usados para detergentes, lejías, lubricantes y gasolina ha revelado que los contaminantes son generalmente absorbidos por las paredes del envase y no son totalmente eliminados mediante el lavado [10]. Los principales contaminantes encontrados en el granulado de reciclaje son hidrocarburos (1-2%), aceites (0,7%) y cloro proveniente de la lejía (100-500 ppm). Otro tipo de contaminación proveniente de la utilización post-consumo de los contenedores de PEAD la constituyen los residuos de aceites lubricantes para motores, que confieren al producto reciclado un olor

Tabla 3. Efectos principales de algunos contaminantes no poliméricos sobre el reciclaje de polímeros

Contaminante	Efecto sobre el reciclaje
Metales	Obstrucción de los inyectores; catálisis de la oxidación del polímero
Papel, fibra	Formación de cavidades y defectos superficiales
Tierra	Baja calidad estética del producto
Pigmentos y colorantes	Variaciones indeseadas en el color; catálisis de la oxidación del polímero
Agua	Degradación hidrolítica del PET; defectos superficiales (polietileno)
Aceites lubricantes	Olores indeseados
Leche	Plastificación y reducción de las propiedades de resistencia a impactos; olor rancio del ácido butírico
Herbicidas	Gases tóxicos y peligrosos para los operadores
Retardadores de llama	Posible formación de productos de elevada toxicidad

desagradable. Esta contaminación constituye un problema incluso a niveles inferiores a aquellos del límite de detección de instrumentos analíticos como la cromatografía de gases/espectrometría de masas.

En lo que se refiere al reciclaje de PEAD usado para los envases de leche, se ha demostrado la difusión del ácido butírico, uno de los principales componentes de la leche rancia, en las paredes de la botella [11].

Algunos compuestos clorados, especialmente los clorofenoles, presentan la capacidad de contaminar el PEAD a concentraciones del orden de partes por billón (ppb). De hecho es bien conocido en la industria láctea que la presencia de cantidades de alrededor de 5 ppb en la leche pueda ser detectada por la presencia de un sabor desagradable. Estos compuestos pueden entrar en el proceso de reciclaje a través de la utilización post-consumo de los envases para almacenar herbicidas, siendo suficiente la presencia de un solo envase contaminado para contaminar miles de envases limpios.

Recientemente se ha prestado también especial atención al reciclaje de plásticos agrícolas de PEBD contaminados con residuos de pesticidas, que presenta problemas de difícil solución, ya que incluso la incineración podría ocasionar la formación de especies de elevada toxicidad [12].

La contaminación del PET por sustancias extrañas es mucho menos crítica que en el caso del PEAD, habiéndose comprobado que los procesos normales de limpieza y lavado asociados a la re-elaboración convencional son suficientes para eliminar los riesgos provenientes de la presencia de contaminantes [13]. La mayor facilidad de contaminación del PEAD se debe en parte a su estructura olefinica, mientras que el PET, cuando presenta orientación biaxial, como en el caso de las botellas preparadas mediante extrusión con soplado, es altamente cristalino y generalmente impermeable a cualquier tipo de compuesto de migración. Por otro lado, la temperatura relativamente alta utilizada para la elaboración del PET lleva consigo la destrucción de los contaminantes absorbidos. Por el contrario, el reprocesado del PEAD se realiza a una temperatura considerablemente más baja y probablemente muchos compuestos tóxicos no sufren una degradación térmica completa.

CONTAMINANTES DEL AMBIENTE

Tierra en plásticos agrícolas

Debido a la prohibición por ley de eliminar los plásticos agrícolas mediante la combustión directa en el campo, se ha creado la necesidad de una recogida y transporte para su eliminación o regeneración en el caso de que el producto no esté excesivamente degradado [14]. Entre los contaminantes de los plásticos agrícolas, la tierra es el que se encuentra presente en mayor cantidad (hasta el 30-40%), pero son los residuos vegetales, que no

pueden ser eliminados fácilmente mediante lavados simples, los que constituyen el principal problema. Otros contaminantes son los pesticidas y las mismas fracciones fotooxidadas del PEBD del plástico agrícola.

Humedad en el PET

La humedad puede inducir la hidrólisis del PET durante el reprocesado, con una rápida disminución del peso molecular y por lo tanto de la viscosidad, lo que imposibilitaría la obtención de botellas de calidad aceptable [8]. El secado necesario de los gránulos de PET se efectúa a 160-180°C, hasta obtener un material con un contenido de humedad inferior a 50 ppm.

CONTAMINACIÓN DE ADITIVOS Y DE SUS PRODUCTOS DE CONVERSIÓN

Los bifeniléteres polibromados son excelentes retardadores de llama que pueden dar lugar, por descomposición a altas temperaturas, a la formación de compuestos de elevada toxicidad, como dibenzofuranos polibromados (PBDF) y dibenzodioxinas polibromadas (PBDD) (Figura 2). A pesar de que su uso ha sido prohibido, en la actualidad nos encontramos con materiales poliméricos fabricados hace incluso 10 o 20 años que todavía los incluyen, entrando en el proceso de reciclaje una vez finalizado su ciclo de vida útil. Los retardadores de llama pueden incluso modificar el tipo de productos que se forman durante la incineración de los polímeros, interfiriendo por lo tanto en el reciclaje cuaternario (Tabla 1). Como ejemplo se puede citar el caso de los poliuretanos: en presencia de retardadores de llama fosfónicos la combustión conlleva la formación de anilina, un compuesto parcialmente tóxico.

Otro ejemplo de formación de productos de conversión de los aditivos que puede influir negativamente en el reciclaje es el de los fotoestabilizantes basados en complejos metálicos. Los plásticos de uso agrícola de PEBD contienen a menudo complejos de níquel, estables a la temperatura normal de procesamiento de las poliolefinas (200-250°C), pero que se descomponen rápidamente a temperaturas más elevadas, como aquellas aplicadas en la elaboración del PET (>280°C). Por lo tanto, en el reciclaje de plásticos mixtos se pueden generar iones níquel que al funcionar como catalizadores de la oxi-

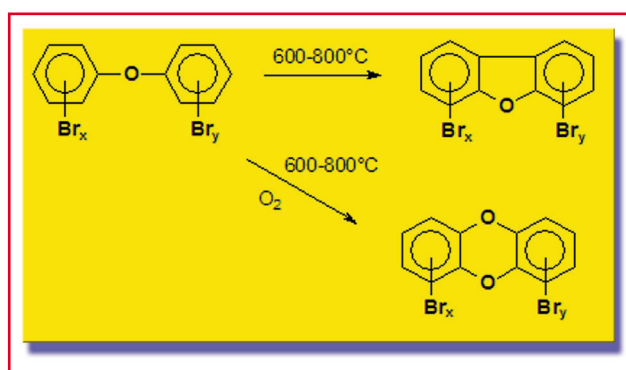


Figura 2. Descomposición de bifeniléteres polibromados

dación del polímero, conllevan a manufacturas relativamente poco estables.

Merece una mención especial el caso de algunos de los pigmentos utilizados en las manufacturas de PE. Se trata de diversos pigmentos basados en óxidos e hidróxidos de hierro, que a las temperaturas de reproceso funcionan como pro-oxidantes, o de pigmentos verdes constituidos de óxido de cromo, que pueden catalizar la termo-oxidación del PEAD. En general, el PE virgen está adecuadamente estabilizado contra estos efectos catalíticos, pero durante el reprocesado, los antioxidantes son consumidos o destruidos, permitiendo la libre acción catalítica de los pigmentos.

CONTAMINACIÓN DURANTE EL PROCESADO

Metales

La contaminación por fragmentos o residuos metálicos provenientes de las maquinarias de procesado (y de reprocesado en el caso de que se trate de reciclaje) debe ser evitada bien por los eventuales daños que podría causar directamente en la maquinaria (por ejemplo, obturación de los inyectores) o debido a que la introducción de iones metálicos, que pueden funcionar como catalizadores de la oxidación, tiene como resultado una disminución de la estabilidad del polímero.

Polímero degradado

Un tipo común de contaminación en el PEAD de reciclaje son las "manchas negras", es decir, pequeñas zonas de la masa constituidas de polímero degradado a causa de un tiempo excesivo de residencia en el extrusor. Estas áreas de contaminación pueden presentar

coloraciones más tenues (marrón, amarillo, etc.) pero en cualquier caso son estéticamente indeseables, sobre todo en la producción de contenedores no pigmentados o blancos.

Durante el reprocesado del PET se puede producir la formación de fragmentos oligoméricos que pueden migrar fácilmente hacia la superficie de la fibra o de la película, modificando notablemente las propiedades de la superficie y causando subsecuentemente problemas en los procesos de estampado, pigmentación, etc.

CONCLUSIONES

Debido al gran número de fuentes de contaminación en el reciclaje de polímeros, el efecto de los contaminantes es difícilmente previsible, y aún más difícilmente cuantificable.

Los encargados del reciclaje de los materiales plásticos pueden no tener conocimiento de la presencia de algunos contaminantes, debido a que se encuentran presentes en cantidades muy bajas, sin embargo es necesario recordar que en algunos casos, como por ejemplo aquellos relacionados con los productos de transformación de los retardadores de llama, se trabaja con sustancias de elevada toxicidad, que representan un riesgo para la salud de los operarios del proceso de reciclaje y para los usuarios finales del producto obtenido.

En otros sectores, la presencia de contaminantes puede no representar un riesgo para la salud, pero resultará sin embargo en una disminución de la calidad de los productos finales, devaluando la economía de todo el proceso de reciclaje.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL Y REFERENCIAS :

Bibliografía General:

Recycling and Recovery of Plastics (Ed. J. Brandup), Hanser/Gardner: Munchen **1996**.

Polymer Recycling: Science, Technology and Applications (Ed. J. Scheirs), Wiley: New York **1999**.

A. Tukker, *Plastics Waste - Feedstock Recycling, Chemical Recycling and Incineration*, ChemTec Publishing: Toronto **2002**.

Handbook of Plastics Recycling (Ed. F.P. La Mantia), ChemTec Publishing: Toronto **2003**.

Como ejemplo de publicaciones recientes sobre aspectos específicos del reciclaje secundario o terciario se proponen:

A. Pifer, A. Sen, *Angew. Chem, Int. Ed.* **1998**, *37*, 3306.

K. Takuma, Y. Uemichi, M. Sugioka, A. Ayame, *Chem. Lett.* **2001**, *4*, 288.

G. de la Puente, C. Klocker, U. Sedran, *Appl. Catal. B* **2002**, *36*, 279.

A. Fanleib, O. Grigoryeva, O. Starostenko, I. Danilenko, L. Bardash, *Macromol. Symp.* **2003**, *202*, 117.

Referencias:

1. El sexto programa de acción en materia de medio ambiente de la Unión Europea titulado "Medio ambiente 2010: el futuro en nuestras manos" incluye entre sus cuatro áreas prioritarias la gestión de los recursos naturales y los residuos. Entre las aproximaciones sugeridas en el documento se encuentra la necesidad de una traducción de las problemáticas ambientales en programas sectoriales integrados de amplio alcance, dentro de los cuales tanto la industria de transformación del plástico como el reciclaje de los residuos jugarán un papel fundamental para la consecución de los objetivos del Programa.

2. En el periodo 1994-2003 las publicaciones relacionadas con los aspectos más generales del reciclaje de plásticos incluidas en la Web of Science (ISI) son alrededor de 1100, observándose una tendencia de crecimiento lento, pero constante, en los últimos años.

3. W. Kaminsky, F. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 331.

4. Kaufman, G. Wright, R. Kroemer, J. Engel *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1525; b) C.J. Donahue, J. A. Exline, C. Warner, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 79.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL Y REFERENCIAS :

5. *An Analysis of Plastics Consumption and Recovery in Europe*, 2003 Annual Report, Association of Plastics Manufacturer in Europe.

6. Véase por ejemplo: a) M. Pracella, L. Rolla, D. Chionna, A. Galeski, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1473; b) F.P. La Mantia, *Macromol. Symp.* **2003**, *194*, 101.

7. Aunque el sector acusa un cierto retraso con respecto a otros países europeos, actualmente funcionan en España diversas empresas de este tipo, que producen principalmente palés y mobiliario urbano.

8. R.A. Fleming, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, *57*, 75.

9. W. Camacho, S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *71*, 123.

10. P.S. Hope, D.A.G. Parson, G. Capaccio, M.J. Kitchiner, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, *57*, 383; b) I.S. Arvanitoyannis, L.A. Bosnea, *Food Rev.Int.* **2001**, *17*, 291.

11. P.S. Blatz, *ACS Sym. Ser.* **1992**, *513*, 258.

12. N.T. Dintcheva, F.P. La Mantia, D. Acierno, L. Di Maio, G. Camino, F. Trotta, M.P. Luda, M. Paci, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *71*, 141.

13. T.H. Begley, T.P. McNeal, J.E. Biles, K.E. Paquette, *Food Add. Contam.* **2002**, *19*, 135.

14. En el año 2000 se creó en Andalucía Cicloplast Agricultura (Cicloagro), el primer Grupo de Gestión en Europa para los residuos plásticos de la agricultura, que consiguió reciclar mas de 10.000 toneladas en el año 2002.

Congresos



HIGH RESOLUTION MOLECULAR SPECTROSCOPY

19th Colloquium
Salamanca 2005, 11-16 September

Contact:

Dr. Rafael Escribano

Instituto de Estructura de la Materia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 123,
28006 Madrid, Spain

T: (34) 915901609, Fax: (34) 915645557

e-mail: hirms@iem.cfmac.csic.es

Please note: To prevent spam mail, only those messages containing "HIRMS" or "Salamanca" in the Subject will be opened. We regret the inconveniences.