

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE BUENOS AIRES – ITBA

ESCUELA DE GESTIÓN Y TECNOLOGÍA



PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS. POSIBILIDADES TÉCNICAS DE APLICACIÓN EN LA REPÚBLICA ARGENTINA

AUTOR: Benitez Damonte, Paula Eugenia (Leg. N° 103610)

DIRECTOR: Jorge Brion

TESIS / TRABAJO FINAL presentado para la obtención del TÍTULO de MAGÍSTER
en GESTIÓN AMBIENTAL

BUENOS AIRES

PRIMER CUATRIMESTRE, 2023



PAULA EUGENIA
BENITEZ DAMONTE
DNI: 35.741.006



Ing Jorge R. Brion
DNI 13102672

INDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS.....	14
2.1.1. OBJETIVOS GENERALES.....	14
2.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3. ESTADO DEL ARTE	16
3.1. ASPECTO GENERAL.....	16
3.2. DEGRADACIÓN TERMO-CATALITICA DE LOS RESIDUOS PLASTICOS.....	23
CASO 1.....	23
CASO 2.....	25
CASO 3.....	27
CASO 4.....	31
CASO 5.....	41
CASO 6.....	47
CASO 7.....	49
CASO 8.....	50
CASO 9.....	51
CASO 10.....	52
CASO 11.....	53
CASO 12.....	55
CASO 13.....	56
3.3. MARCO LEGAL EN ARGENTINA	64
4. DESARROLLO.....	67
4.1. METODO A DESARROLLAR	67
4.2. LA INDUSTRIA DEL RECICLADO EN ARGENTINA.....	72
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	91
6. CONCLUSIÓN.....	134
7. GLOSARIO.....	136
8. REFERENCIAS	139
ANEXO I.....	149

1. RESUMEN

Los plásticos son uno de los componentes más abundantes de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) en la República Argentina. Los mismos tienen como principales desventajas el ser de un solo uso, por lo general, y su alta resistencia a la degradación a lo largo del tiempo. Su inadecuada disposición provoca consecuencias negativas, como son el impacto estético en el paisaje y en la fauna marina, en particular. Otro inconveniente es que cada objeto de plástico contiene una composición diferente, lo que dificulta su reciclado. Además, su disposición en rellenos sanitarios no está siendo más aceptada y se comienza a desincentivar a través de regulaciones más estrictas e impuestos.

Para la situación planteada en el párrafo anterior se propone como objetivo el estudio de la factibilidad técnica de la valorización de los residuos plásticos a través del método de craqueo termo-catalítico, en donde se utiliza como catalizador el carbón activado en tres formas distintas: solo, con carbón granulado, y con óxido de calcio, teniendo como materia prima los plásticos mixtos. Para con ello poder lograr reducir la cantidad de plásticos que no se pueden reciclar o que se hayan separado inadecuadamente de los residuos. Estudiándose, además, la situación de la industria del reciclado y el marco legal que hay en la Argentina, y en las provincias, en particular, para poder hacer un análisis integral de cuán adecuada es la técnica propuesta para ser aplicada.

Se pudo concluir que es factible técnicamente realizar el proceso propuesto en el párrafo anterior. Las razones que llevan a dicha deducción son que la técnica

planteada se puede realizar en varias provincias, ya que está permitida su utilización como método de valorización de los residuos plásticos. Además, contribuye a mejorar la Gestión Integral de Residuos, proponiendo un sistema que permite disminuir la cantidad de plásticos que llegan a los basurales a cielo abierto o rellenos sanitarios. Cabe destacar que en el país se cuentan con varios proveedores de reactivos y materiales necesarios para llevar a cabo la técnica ofrecida, lo que permite notar que son de fácil acceso los elementos requeridos.

En cuanto a la factibilidad económica de llevar a cabo el proceso, no se ha analizado ya que no es objetivo del presente trabajo, debido a la falta de datos fehacientes por parte de fabricantes y productores respecto a este aspecto. Lo cual significa que, si bien es viable técnicamente, no se puede aseverar lo mismo en cuanto al tema económico, hasta tanto no poseer la información concreta que justifique la adopción de este proceso.

2. INTRODUCCIÓN

El aumento en la generación de RSU (Residuos Sólidos Urbanos) constituye un gran problema en la mayoría de las grandes ciudades. Los rellenos sanitarios no son una solución debido a que se están agotando, ya sea por la escasez de terrenos adecuados, por la oposición de los vecinos a vivir cerca de ellos o, en el caso de algunos países, por la falta de terreno disponible [1].

Como se verá más adelante dentro de esta sección los plásticos son uno de los componentes más abundante de los RSU, destacándose las bolsas de plásticos. Las mismas tienen como mayores desventajas el utilizarse solo una vez, y su alta resistencia a la degradación a lo largo del tiempo. Esta situación, sumada a que las bolsas han disminuido su espesor a lo largo del tiempo, trae como consecuencia que su reutilización sea menor, teniendo poco valor para el consumidor y, con frecuencia, abandonándose en lugares inadecuados, provocando un impacto estético al paisaje. Otro inconveniente es que cada objeto de plástico contiene una composición diferente lo que dificulta su reciclado [2].

Una vez que las bolsas de plástico entran al medio ambiente (particularmente en el marino) pueden perdurar por cientos de años. Los daños al ambiente costero, marino y a la vida acuática se deben a los 10 millones de t de basura, mayormente plásticos, que terminan en los océanos y mares anualmente. Las islas de residuos en el Atlántico y Pacífico se estiman que están en el orden de los 100 m de espesor y que alrededor del 80% son de plásticos. Estos desechos hacen que las especies marinas experimenten enredos o ingestión. La denominada pesca fantasma, causada por el

abandono de aparejos relacionados a la actividad, de contenido plástico, en el ambiente marino provoca altos costos económicos a la industria pesquera, debido a la gran pérdida de recursos que representa el abandono de gran cantidad de los mismos y causa un daño ambiental importante [2].

Los plásticos convencionales contienen un gran número y, en ocasiones, una gran proporción de aditivos químicos que tienen la potencialidad de ser disruptores endocrinos, cancerígenos o provocar otras reacciones tóxicas, y pueden, en principio, migrar al medioambiente en pequeñas cantidades. Los Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPs, por sus siglas en inglés), como los pesticidas o los PolíCloroBifenilos (PCBs), tienen la posibilidad de unirse a fragmentos de plásticos que pueden encontrarse en el agua y entrar a la cadena alimenticia mediante la fauna marina que ingiere dicho plástico, la cual va acumulando los POPs en su organismo, produciendo efectos perjudiciales para la salud de aquellos quienes lo consumen [2]. El origen de dicha contaminación con plásticos es causado por la actividad humana, en donde las fuentes pueden ser:

- Primarias: En las cuales el micro plástico es producido desde el origen tal cual sus características. Algunos ejemplos de ello son cuando se elabora en forma de microesferas en el sector cosmético (en la formulación de exfoliantes, pastas de dientes, etc.) o cuando se utiliza como materia prima para la producción de plásticos (granza) [3].
- Secundarias: En donde la contaminación se produce como consecuencia de la degradación física o química de los plásticos o fibras de mayor tamaño, que llegan al medioambiente por una mala gestión de los residuos [3].

Algunas de las alternativas que han sido propuestas por distintos autores para disminuir el impacto ambiental por el uso de los plásticos son:

- Reducir su consumo [4] [5].
- Realizar una utilización más responsable, ofreciendo alternativas al consumidor adecuadas a su estilo de vida que, además, supongan el menor impacto ambiental posible [4] [5].
- Obtención de energía a partir del procesamiento de los Residuos Sólidos Urbanos [6].

Según un análisis realizado por la Cámara Argentina de la Construcción en el año 2015 sobre el estudio de Estrategias y Factibilidad de la Gestión de Residuos Sólidos Urbanos para la República Argentina [7], se pudo observar que el segundo componente más abundante en los RSU son los plásticos (objeto de estudio en este trabajo), siendo el primero los deshechos alimenticios (Ver Tabla I).

Tabla I- Composición Física de los Residuos Sólidos Urbanos de la República Argentina

COMPONENTES	% PESO EN PESO
Deshechos alimenticios	38,74%
Plásticos	14,61%
PEBD	5,82%
PP	2,50%
PET	2,29%
PEAD	1,77%
PS	1,42%
PVC	0,54%
Otros	0,26%
Papeles y cartones	13,96%
Papel mezclado	6,32%
Cartón	3,97%

Tabla I- Continuación

COMPONENTES	% PESO EN PESO
Diarios y revistas	2,15%
Envases tetrabrik	0,85%
Papel de oficina (alta calidad)	0,72%
Residuos de poda y jardín	9,95%
Pañales descartables y apósitos	5,77%
Materiales textiles	4,50%
Vidrio	3,16%
Verde	1,58%
Blanco	1,14%
Ámbar	0,40%
Plano	0,03%
Misceláneos menores a 25,4 mm⁴	2,59%
Materiales de construcción y demolición	2,05%
Metales ferrosos	1,43%
Goma, cuero, corcho	1,26%
Madera	1,09%
Metales no ferrosos	0,41%
Residuos peligrosos y patológicos	0,22%
Aerosoles	0,17%
Otros	0,04%
Material electrónico	0,02%
Pilas	0,002%

Fuente: Estudio de Estrategia y Factibilidad de la Gestión de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) para la República Argentina. Cámara Argentina de la Construcción. Área de Pensamiento Estratégico. Año 2015

En la República Argentina se generan en la actualidad 44623 t diarias de RSU, de ese total, más del 40% son incorrectamente tratados y dispuestos, produciendo graves daños a la salud pública y al medio ambiente, estimándose que entre el 50 y el 55% de la población tiene un sistema adecuado de vertedero controlado y/o relleno sanitario. La producción per-cápita promedio de RSU para el país es de 1,036 Kg/habitante/día. Se estima que la cantidad de materiales potencialmente reciclables sería del 11%, y que la generación de RSU para la Argentina, en el próximo decenio aumentaría a 67322 t diarias [7].

Para combatir este problema, tanto en la Ciudad de Buenos Aires como en la Provincia, se dispone de distintas propuestas que incentivan el reciclaje y la separación de residuos plásticos. A partir de enero del año 2017, se ha prohibido la entrega de bolsas plásticas en los supermercados [4] y desde noviembre de 2019 se ha prohibido la entrega de sorbetes en comercios y hoteles [5]. En el caso de la Provincia de Buenos Aires se les cobra a los clientes en los supermercados por cada bolsa de plástico que utilizan para transportar sus compras [5].

La jerarquización en el manejo de residuos es el corazón de la política moderna del procesamiento de los mismos. El ordenamiento establece que la opción preferida para el manejo de la basura es prevenir y disminuir su generación, seguido de su re-uso y reciclado, luego por la recuperación de la energía mediante incineración, ya sea en forma de calor utilizable, electricidad o combustible y, por último, siendo la alternativa menos preferida de todas, la disposición de los desechos en rellenos sanitarios. La tecnología de reciclaje de los residuos plásticos municipales (MPW, por sus siglas en inglés), puede ser clasificada en:

- Primaria (re-extrusión).
- Secundaria (reciclado mecánico).
- Terciaria (termo-químico).
- Cuaternaria (recuperación energética).

En la vasta mayoría de los casos el reciclado mecánico es preferible a la incineración [6].

Mientras que la disposición de plásticos en rellenos sanitarios comprende el porcentaje más alto en el manejo de MPW, dicha situación no está siendo más aceptada y se comienza a desincentivar a través de regulaciones más estrictas e impuestos [6].

El método más desarrollado y comúnmente utilizado como tratamiento térmico de los residuos es la incineración, considerada viable en el manejo de los mismos solamente cuando falla la recuperación del material debido a restricciones económicas. La tecnología de horno de rejillas es el sistema más aplicado a nivel global, representando el 75% en el total del crecimiento que se produjo en la capacidad del manejo de residuos a nivel mundial entre 2001 y 2007. Otra opción de ignición, es la co-combustión de Combustible Sólido de la Basura (SRF, por sus siglas en inglés) con materia prima derivada del petróleo u otros residuos en el proceso de producción del cemento. Algunos procesos de “gasificación-combustión” han comenzado a ganar lugar en el sector de manejo de residuos [6].

El proceso de Thermoselect (gasificación) produce menos gas procesado que las tecnologías convencionales para la valorización de los RSU de Waste-To-Energy (WtE), que significa la conversión de basura en energía. El primer método mencionado consiste en que el gas limpio y enfriado es combustionado en una turbina de gas o energía para producir electricidad al doble de eficiencia que la tecnología WtE convencional. El tratamiento térmico de residuos plásticos por la tecnología de plasma es otro asunto a investigar en la actualidad [6].

En cuanto a la situación de la República Argentina respecto a lo planteado en los párrafos anteriores, basándose en datos recabados de diferentes plantas de separación y reciclaje, las eficiencias de recuperación oscilan entre el 4 y 7% del total de RSU ingresados a las plantas. Esta baja eficiencia es debida a la falta de segregación en origen, dado que las plantas reciben los residuos en bruto (todos mezclados). Existen actualmente 184 plantas de recuperación y reciclaje, con capacidades menores a 100 t por día de tratamiento, siendo la capacidad promedio de 50 t diarias. Se destaca que aproximadamente el 36% de los partidos/departamentos de la República Argentina cuentan con planta de separación, recuperación y reciclaje de residuos. Las plantas de separación son en su gran mayoría cooperativas subsidiadas por los municipios o directamente operados por el mismo. En la actualidad aproximadamente entre el 55 y 60% del total de residuos generados en la Argentina son dispuestos en vertederos controlados y rellenos sanitarios mientras que entre el 35 y 40% de residuos restantes son volcados en basurales a cielo abierto [7].

Por los motivos mencionados en los párrafos anteriores, la obtención de energía a partir de los RSU, ya sea en forma de energía eléctrica, que se incorpora a la red de distribución, o en forma de calor para calefacción o la combinación de ambas, se ha extendido rápidamente en países desarrollados, ahorrándose de esta manera en recursos y minimizando en residuos. También el mayor costo y escasez de la energía derivada de los combustibles fósiles hace necesario recuperar la energía almacenada en los RSU [1].

Los plásticos juegan un papel importante en el proceso de recuperación de energía a partir de los RSU, dado su alto valor de calor de combustión (que es de unos 8360

Kcal/Kg) [8], lo que contribuye de manera eficaz al procedimiento mismo. El desarrollo de nuevas tecnologías para la combustión y purificación de los gases que produce dicha técnica permite que se haga de manera segura, haciendo posible la emisión de gases limpios, sin ninguna consecuencia para el medioambiente, cumpliendo con las normas internacionales. Recientemente se han desarrollado nuevas tecnologías térmicas que permiten obtener combustibles (gasoil) a partir de los plásticos mezclados tal como se encuentran en los residuos domiciliarios donde se realizó recolección diferenciada [1].

La utilización de la combustión con recuperación de energía tiene como objetivo cerrar el ciclo energético de los productos plásticos, porque para generarlos se utiliza como materia prima la energía proveniente del gas o del petróleo, en donde los envases plásticos obtenidos a partir de esas fuentes se destinan al uso industrial, comercial o del hogar. Una vez desechados dichos envases, se envían a usinas de combustión con recuperación energética, en donde se obtiene nuevamente la materia prima que se usó para generar los productos plásticos, siendo el poder calorífico de los mismos comparable con el del fueloil, y 2,5 veces mayor que el poder calorífico de la madera, el papel o cartón [1].

Otro mecanismo que se utiliza para la valoración de los RSU (y objeto de estudio en el presente trabajo) es la generación de combustible a partir de los residuos plásticos mixtos. Se trata de un moderno y novedoso método por el cual los plásticos mixtos recolectados de los residuos urbanos son transformados por un proceso químico a combustible diésel que puede ser usado directamente en automotores [1].

El sistema, hablando en términos generales, utiliza los métodos de condensación, pirolisis y craqueo catalítico de plásticos. El mismo puede manejar casi todos los tipos de plásticos que en la actualidad se desechan en rellenos, particularmente Polietilenos de Baja Densidad (PEBD), Polietilenos de Alta Densidad (PEAD), Polipropilenos (PP) y Poliestrienos (PS). Sin embargo, en el caso de los Policloruros de Vinilo (PVC, por sus siglas en inglés) y Polietilenos Tereftalato (PET) no son adecuados para este sistema [1].

Este proceso tiene como ventajas la capacidad de manejar plásticos mixtos sin depurar (lavados), o con cierto grado de impurezas (como aditivos químicos), y su alta efectividad. Una planta típica puede producir hasta 9500 l de diésel de alta calidad utilizando 10 t de residuos plásticos con sistemas modulares que van desde 5 a 30 t diarias [1].

El proceso (el cual será detallado en las secciones siguientes), en aspectos generales, consta de un sistema de alimentación de reserva, una cámara de gasificación por pirolisis, un convertidor catalítico, condensadores, una centrifuga, una línea de recuperación de aceite, eliminación de gas remanente y remoción de las impurezas. En la Figura 1 se puede observar el esquema detallado del proceso de producción de combustible a partir de los residuos de plásticos mixtos [1].

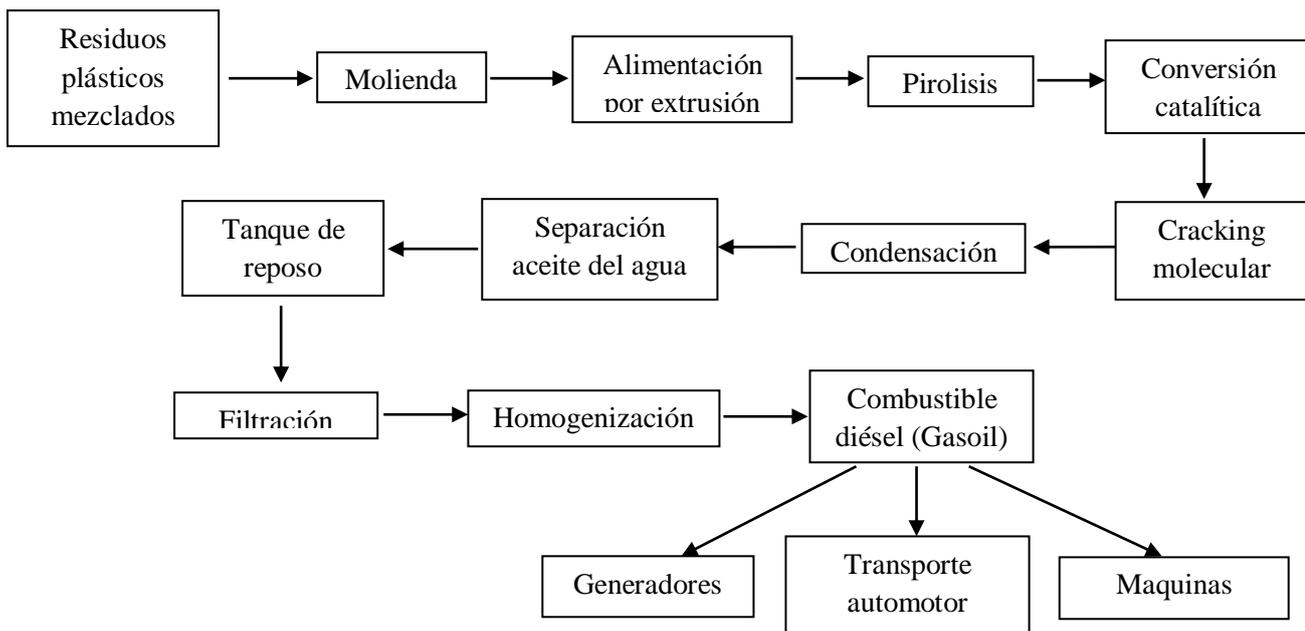


Figura 1- Esquema del proceso de producción de combustibles a partir de los residuos de plásticos mixtos

Fuente: Recuperación energética de los residuos plásticos. Plastivida. Boletín Técnico Informativo N°32. Año 2009

Los residuos plásticos se cargan mediante un sistema de extrusión que funde el material y lo ingresa a la cámara de pirolisis principal. Los plásticos mezclados se muelen a un tamaño de aproximadamente 15 mm para alimentar el extrusor [1].

Cuando la temperatura del reactor se eleva, la agitación comienza a uniformar la misma. La temperatura de pirolisis llega al punto de gasificación del producto obtenido (aproximadamente entre los 300 y 420 °C) en ausencia de oxígeno. Los materiales no plásticos se depositan en el fondo de la cámara, así como el alquitrán (< 5%) de donde se extraen [1].

El gas pasa por el convertidor catalítico, dando fracciones de destilado a causa del proceso de craqueo. Esta parte del sistema es esencial, donde el catalizador puede encontrarse a la salida del reactor de pirólisis, en placas con una aleación especial de metales, o agregarse dentro del mismo, como en el caso de aquellas tecnologías en donde el catalizador es de tipo zeolita. Esta última alternativa tiene como desventaja que el mismo se ensucia y hay que renovarlo. Las placas deben ser limpiadas cada cierto tiempo, debido a la presencia de los residuos de alquitrán. Las características del catalizador son las responsables de la calidad del producto final obtenido [1].

El catalizador “rompe” las cadenas mayores a C_{25} (con 25 átomos de carbono) y convierte las alfa olefinas en olefinas. El mismo asegura que el combustible tenga una composición de longitudes de cadenas en el rango de C_8 a C_{25} , idealmente con un pico en C_{16} (cetano) para que sea similar al combustible tradicional obtenido por la refinación. Cuando se utiliza alto contenido de PE pueden aparecer ciertas cantidades de cera que se eliminan en la fase de filtración en dos etapas [1].

El destilado o condensado pasa luego al tanque de recuperación, después de enfriarse en los condensadores. Los gases no condensados se purifican y se usan como combustible para calentar el reactor principal. Desde el tanque de recuperación, el producto es enviado a una centrifuga para remover contaminantes tales como agua y carbón. El destilado limpio luego se bombea al tanque de reserva para posteriormente depositarse en los tanques de almacenamiento para su uso como gasoil [1].

Los plásticos que mejor comportamiento tienen son las poliolefinas y el poliestireno. El PVC interfiere en el proceso por la presencia de cloro, aunque puede utilizarse con el agregado de neutralizantes, y en el caso de los PET, los mismos obstaculizan la técnica por el contenido de oxígeno que poseen [1].

2.1. OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS

2.1.1. OBJETIVOS GENERALES

En el presente trabajo se propone como objetivo general el estudio de la factibilidad técnica de un método para ayudar a seguir disminuyendo la presencia de residuos plásticos, y las consecuencias ambientales que estos tienen, mediante la generación de combustible (con las propiedades de los combustibles fósiles), a través de un proceso de craqueo termo-catalítico, en donde el catalizador a utilizar es el carbón activado de tres maneras diferentes: (I) solo, (II) con carbón granulado y (III) con óxido de calcio, teniendo a los plásticos mixtos como materia prima [13].

2.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para el desarrollo de la tesis en cuestión se establecieron los siguientes objetivos específicos:

1. Evaluación bibliográfica de las técnicas de craqueo termo-catalítico para residuos plásticos con obtención de combustibles para poder determinar el proceso más adecuado a utilizar.

2. Seleccionar la técnica mediante la cual se va a llevar a cabo el objetivo propuesto en el presente trabajo. En donde se van a identificar los equipos y materiales necesarios para llevar a cabo las primeras pruebas de laboratorio.

3. Determinar el lugar (provincia o ciudad) más adecuado en donde se pueda realizar el proyecto. Evaluando marcos normativos y datos relacionados a lo correspondiente a los Residuos Sólidos Urbanos y su gestión.

4. Determinar la factibilidad técnica del proyecto mediante el análisis de los datos obtenidos que se consigan de los puntos anteriores

3. ESTADO DEL ARTE

3.1. ASPECTO GENERAL

A lo largo del mundo y de estos últimos años la técnica de craqueo termo-catalítico ha sido empleada y estudiada varias veces. Uno de esos ejemplos es el proceso utilizado por la empresa recicladora alemana Sekundärrohstoff Verwertungs Zentrum (SVZ) Schwarze Pumpe. En donde se utilizó la gasificación de los residuos provenientes de la trituradora de dicha compañía en un lecho fijo gasificador de escoria, seguido de un lecho de reformación de metanol. La capacidad actual del proceso con respecto a los residuos provenientes de la trituradora de la planta en Saxony (Alemania) es 150000 t/año y se planea expandir a 200000 t/año [6].

La empresa Enerkem (Montreal/Canadá), que produce metanol y etanol renovable a partir de residuos sólidos municipales no-reciclables y no-compostables a escala industrial. Ha desarrollado un proceso para la gasificación en lecho fluidizado de residuos que contienen plásticos, seguido por la síntesis de alcohol mixto. La empresa está construyendo dos plantas a escala comercial en Edmonton (Alberta, Canadá) y Pontotoc (Mississippi, USA) [6].

Según la Directiva Europea (Directiva del Consejo 2008/98/EC) el uso de residuos plásticos como un agente reductor en un horno de fundición para la producción de metal es considerado reciclaje. Varias compañías alemanas, incluyendo VoestAlpine (proveedora de productos para la industria automotriz, de bienes de consumo, así como para la industria aeroespacial y de petróleo y gas, además del sistema ferroviario y acero para herramientas y secciones especiales), han usado 300000 t de desechos plásticos

por año para compensar el consumo de combustible fósil en el proceso. En Japón han sido desarrolladas tecnologías similares por empresas metalúrgicas como JFE y Nippon Steel. Otra opción es co-procesar el plástico con carbón (a aproximadamente 1 % en peso) en el proceso de la creación de coque [6].

Existen diferentes desarrollos de pirolisis térmica, incluyendo aquellos llevados a cabo por las compañías BP, BASF, RoycoBejing, Chiyoda y Hitachi Zosen. El sistema de la empresa petroquímica británica BP es un proceso térmico de lecho fluidizado desarrollado por un consorcio de Compañías Británicas y la Universidad de Hamburgo. Fue realizado en Grangemouth, UK en 1994 con residuos mixtos de envases plásticos. Los productos principales de la pirolisis fueron: ceras y combustibles livianos y pesados, que son aptos para un posterior refinamiento en una unidad de craqueo de nafta [6].

En su planta con una capacidad de 15000 t diarias, la empresa BASF utiliza el HCl generado en el paso de pre-tratamiento como materia prima para sus sustancias químicas. Los productos de la pirolisis del plástico fundido a 400 °C en un reactor tubular, comprenden 60-70 % en peso de petróleo (nafta, fracción aromática y aceite) y 20-30% gas. El posterior craqueo de la fracción de la nafta produce monómeros que pueden ser usados para la síntesis de plásticos vírgenes, mientras que los aceites pesados pueden ser utilizados para la síntesis de coque o gasificados. Las operaciones fueron discontinuadas en 1996 debido a problemas con el abastecimiento de residuos plásticos y un contexto económico desfavorable [6].

El proceso de la empresa japonesa de ingeniería e industria Hitachi Zosen emplea un reactor de tanque agitado para el craqueo térmico de los residuos plásticos. Las fracciones de gasolina y querosene son recuperadas, y el rendimiento del gas no-condensable es quemado en un horno [6].

La empresa china Royco, encargada de proveer materiales para la conversión de residuos plásticos en aceite y electricidad, tiene un proceso conocido como el EZ-oil generatorTM. El cual convierte los residuos de poliolefinas en gasolina y gas, que son usados para generar electricidad. Una característica notable de este proceso es su sistema de calentamiento por infrarrojo [6].

La empresa japonesa Chiyoda, de construcción e ingeniería que opera en la industria de los hidrocarburos y químicos, emplea un proceso que incluye un paso de pre-tratamiento térmico, liberando HCl (del PVC) y ácido tereftalato (del PET). Los cuales son incinerados. El plástico fundido es subsecuentemente craqueado en un recipiente no-catalítico produciendo gas, combustible liviano, combustible semi-distilado y aceite pesado. El aceite liviano es apto como materia prima petroquímica y el gas pirolítico es incinerado [6].

La tecnología de pirolisis empleada por la empresa Smuda (proveedora de soluciones químicas avanzadas para la industria del manejo de residuos sólidos a nivel mundial) utiliza como catalizador un silicato de níquel y un silicato ferroso, el cual es cargado directamente al plástico fundido en el reactor para catalizar la reacción. El reactor opera a un nivel constante de 60%. Los PVC y PET pueden ser procesados sin ninguna

dificultad, pero el nylon y el ABS no son aptos. Como el proceso de Thermofuel, emplea un mecanismo de reflujo a la entrada del reactor para asegurar la degradación suficiente de las moléculas pesadas. La paleta en el regulador de revoluciones autoajustable (STR) rota a 30 rpm. El líquido producido es 85% diésel y 15% gasolina. La gasolina es consumida en la producción eléctrica para el proceso. El diésel requiere aditivos para suprimir la reacción de polimerización [6].

La planta más grande de pirolisis de plástico en el mundo está ubicada en Zabrze, Polonia y procesa 10000 t/año de plástico en adición a otras materias primas (45000 t/año). La misma es operada por Agrob Eko (Sudáfrica) y está basada en la tecnología de Smuda. El aceite crudo producido es mejorado en la refinería [6].

El Polymer Engineering Process ha sido desarrollado por el holding alemán AlphaKat GmbH (encargado de suministrar una tecnología patentada que transforma el material orgánico en diésel sintético), conocido también como KDV o NanoFuel Process. Una característica distintiva de dicha tecnología es el medio de transferencia de calor de aceite caliente y un catalizador de craqueo con unión al cloro. El catalizador actúa como un intercambiador de iones, que deshalogena la materia prima líquida y se une al cloro con sales que son removidas del reactor junto con el catalizador gastado a través del uso de un barrenador. El promedio de uso de catalizador es 1,5% con respecto al diésel de salida y es de destacarse que altas concentraciones de hasta 100% de PVC pueden ser procesado sin detectarse cloro en el combustible resultante. El proceso tiene un rendimiento en donde 1000 kg de LDPE/HDPE/PP producen 900 l de combustible.

Varias plantas han sido construidas basadas en esta tecnología en Alemania, México, Japón y Corea (500 l/h) [6].

El proceso Reentech es un continuo craqueo catalítico dando como resultado: gasolina, querosene y diésel de residuos plásticos mixtos. El plástico es catalíticamente deshalogenado mientras es sometido a descomposición térmica a 350-370 °C y el fundido resultante es enviado a una unidad fluidizada de craqueo, que es degradado en la presencia de un catalizador silicato de aluminio. El fraccionamiento del producto obtenido 75% fue aceite de combustible (55% gasolina, 25% querosene y 20% diésel). La fracción de gasolina requiere mejora y aditivos [6].

El proceso de Thermofuel es ofrecido por la empresa Cynar PLC en Europa. Esto envuelve degradación térmica de los plásticos extruidos en un tanque agitado (350-425 °C) seguido por una fase vapor potenciada en una torre de catalizador a 220 °C. El catalizador Raney Nickel/Adams es recubierto en metal. El destilado de hidrocarburo obtenido está compuesto de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Un número de plantas en Japón opera con esta tecnología y una planta con capacidad de 5000 tpa fue recientemente oficializada en Irlanda. La empresa SITA UK (encargada de la gestión de recursos y reciclaje, que provee de sus servicios a autoridades locales y empresas) ha anunciado planes para construir 10 plantas basadas en la tecnología de Thermofuel a lo largo de UK con una capacidad combinada de 60000 t [6].

En el proceso Fuji los residuos plásticos entran en un baño de plástico fundido vía un extrusor y es mezclado con los residuos plásticos sin craqueo que han retornado desde

el reactor de craqueo térmico. El baño de fundido está a una temperatura de 180 a 300°C y volatiliza el Cl. El plástico fundido es transferido a un reactor de craqueo térmico mantenido a una temperatura de 350-400 °C. Los vapores de pirolización pasan subsecuentemente a un reactor catalítico reformado, dando como productos gasolina, querosene y aceite de diésel [6].

Una planta de 5 mt basada en la tecnología de Zadgaonkar ha estado operando en India desde el 2005. Un pre-tratamiento extensivo mecánico separa contaminantes indeseables de la materia prima plástica. La dechloración ocurre en la presencia de aditivos patentados y carbón. La pirolisis tiene lugar en una cama fija de reactor (350 °C) sobre carbón y otros aditivos. El fraccionamiento del producto líquido contiene diésel, querosene y gasolina, aceite de calentamiento y materia prima petroquímica. El proceso puede manejar una variedad de plásticos, incluyendo PE, PP, PET, PC y ABS. Los derechos de esta tecnología los tienen desde que ha sido vendida a Asian Electronics [6].

Otro proceso catalítico es ofrecido por T- technology. La reacción de craqueo tiene lugar en un reactor sellado a presión atmosférica y a temperatura de entre 390- 420 °C. El producto resultante tiene una distribución de carbono entre C₈-C₃₄. La fracción de los productos resulta en 15-20% ceras; 60-70% de aceite liviano, aceite combustible y diésel y entre 15-20% de gasolina. Los residuos sin craqueo pueden ser reciclados al sistema un número de veces para lograr una alta eficiencia de conversión. Los productos pueden ser aptos para aplicaciones energéticas y futuros refinamientos. En el 2010 ha

sido proclamado que 11 plantas con capacidad de 10 mt son operacionales en Polonia, India y Tailandia [6].

En el caso de la Argentina, en el año 2016 en la provincia de Santa Fe, científicos desarrollaron un método para procesar el polietileno de baja densidad y producir combustible. El mismo consiste en utilizar cortes de petróleo de características parafínicas, en donde se disuelve el plástico en dos concentraciones diferentes. La mezcla resultante se la hace reaccionar en condiciones de refinería en un proceso diseñado para generar combustibles. Dicha técnica ha generado resultados satisfactorios, produciendo un aumento en la proporción de olefinas livianas y obtención de gasolina. Cabe destacar que en el sistema intervienen procesos catalíticos, los cuales permiten orientar los productos hacia la generación de gasolina y diésel. Además de priorizar la producción de olefinas livianas. El presente método tiene como inconveniente el plantear la necesidad de recolectar exclusivamente el polietileno. Lo que involucra su separación, clasificación, lavado y procesamiento para ingresarlo de manera continua al circuito propuesto [9].

En la provincia de Tierra de Fuego en el año 2018 se buscó impulsar la instalación de una planta que generara diésel a partir de plásticos reciclados. El proyecto consistía en instalar una planta de pirolisis catalítica para generar combustible de última generación, teniendo como materia prima neumáticos, envases PET, plásticos, residuo industrial de las fábricas. El proceso incluía una planta de destilación, en la cual las cubiertas se colocaban directamente en el reactor, sometiéndolas a una temperatura de 800°C, en donde se evaporaba todo material derivado de petróleo, como en el caso de los envases

PET, y de los plásticos que se utilizan para la fabricación de elementos tecnológicos. Ese gas pasaría por diferentes etapas, teniendo como producto final el gasoil. El residuo generado (que representa el 5% del total) consistiría en bolitas plásticas que podrían incorporarse en el asfalto o en bloques de cemento para la construcción. La capacidad que tendría la planta instalada sería de 2,5 t/día, produciendo 3000 l de combustibles por día [10].

En el año 2020 la provincia de Rio Negro impulsó la elaboración de aceites partiendo de la utilización de residuos plásticos, como parte de un proyecto provincial para generar combustibles alternativos a partir de la reutilización de materiales desechables. Empleando la tecnología de pirolisis y probándose el producto obtenido en motores diésel. Las pruebas piloto estaban planificadas hacerlas en la planta de la PyME Tres B S.R.L. [11].

3.2. DEGRADACION TERMO-CATALITICA DE LOS RESIDUOS PLASTICOS

A lo largo de los años se han estudiado varias técnicas para la obtención de combustible líquido a través del proceso de craqueo termo-catalítico en diferentes residuos plásticos y con distintos tipos de catalizadores utilizados. A continuación, se mencionan los trabajos que han analizado este proceso:

CASO 1

Se ha estudiado la conversión de los residuos de plásticos mixtos en líquidos combustibles. Los residuos de plásticos mixtos utilizados fueron: Polietileno de Alta

Densidad (HDPE, por sus siglas en ingles), Polietileno de Baja Densidad (LDPE, por sus siglas en ingles), Poliestireno (PS), Polipropileno (PP) y Tereftalato de Polietileno (PET, por sus siglas en ingles). Estos plásticos fueron colectados de manera local, en forma de botellas de jabón líquido para ropa, de shampoo, de gaseosas, de agua, vasos de jugo, varias espumas, bolsas de shopping y de plástico [12].

El proceso de pirolisis es llevado a cabo en un reactor de cama fija. Se han utilizado catalizadores naturales como la arcilla de Shwedaung, de Mabisan, de Bentonita y de Dolomita. El óxido de zinc (catalizador sintético) es utilizado en la catálisis de la pirolisis de los residuos de plásticos mixtos. La muestra utilizada fue de 200g (HDPE, PP, LDPE, PS, PET= 40, 30, 22.5, 5, 2.5 % en peso, respectivamente) y 20g de catalizador, para acelerar la reacción. El experimento es llevado a cabo a una temperatura de entre 32 y 380°C, usando varios catalizadores [12].

Los rendimientos del líquido combustible son de entre 63,76-67,06% y del gas fueron de 19,92-28,52%. El mayor rendimiento (67,06%) de combustible líquido se obtiene utilizando como catalizador la arcilla de Mabisan, a través del proceso de pirolisis de los residuos de plásticos mixtos, con un rango de temperaturas de entre 220-370°C por 1,5 hs. La densidad del combustible fue 0,7016 g/ml y la viscosidad cinemática fue de 2,26 mm²/seg. Los resultados del espectro obtenido por el método de espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en ingles) de los productos crudos del combustible líquido muestran una presencia significativa de grupos alcanos [12].

CASO 2

Se ha analizado la conversión de residuos plásticos en combustibles con hidrocarburos de baja emisión, a través de dos procesos llamados craqueo al vacío y catalítico. La materia prima utilizada son residuos plásticos, los cuales son recolectados de sitios locales en donde se acopian materiales de empaque. Los mismos son destinados para pirolisis y fueron disgregados de dos maneras distintas, por un lado, como plásticos de un único tipo, y por el otro, como una mezcla de distintos plásticos usados para la alimentación del reactor batch a escala de laboratorio [13].

Las moléculas de hidrocarburos generadas a partir de la materia prima recolectada son separadas bajo el impacto del catalizador (en el presente trabajo se estudió el rendimiento de tres tipos de catalizadores: el carbón de forma granulada, el carbón activado y el óxido de calcio) dentro del reactor a una temperatura de entre 70 a 240°C. El proceso de reducción tiene lugar a temperaturas de entre 500-600°C, y a 240° C en presencia de catalizador. El análisis de los productos de pirolisis sugiere que pueden ser usados como una alternativa viable en los motores fuel [13].

Puede observarse que el rendimiento fue mejor en el caso en donde la alimentación fue de plásticos de un único tipo, excepto en el polipropileno, bajo el proceso de vacío sin catalizador. La comparación de los resultados de la cromatografía gaseosa con un detector de ionización de llamas (GC-FID, por sus siglas en inglés) de hidrocarburos totales de petróleo (TPH, por sus siglas en inglés) del combustible obtenido respecto al comercial, prueba claramente que el combustible preparado está integrado por componentes de petróleo [13].

El catalizador utilizado en el proceso fue regenerado primero disolviéndolo en agua y calentándolo a una temperatura cercana de 80°C. El material residual es separado y el catalizador es entonces secado a 80°C usando un horno de calentamiento. Cuando el mismo se regenera se utiliza para otra operación batch [13].

La conformación del reactor utilizado es uno del tipo batch. Una variante común entre el batch y semi-batch es el vacío, que causa la reducción de la temperatura de reacción que tiene lugar dentro del matraz de borosil de fondo redondo. Los dos tipos de patrones de alimentación usados fueron los siguientes: la utilización de plásticos de manera individual en base a su clasificación y una mezcla de ellos [13].

Los productos de hidrocarburos líquidos fueron obtenidos en base a la utilización del método de pirólisis con craqueo catalítico y no-catalítico. El catalizador ha influido en el rendimiento y la composición del líquido obtenido. Para ello se ha estudiado el rendimiento del mismo en condiciones de proceso sin catalizador, el cual da como resultado 80 % (para el poliestireno), 60,7% (para el polipropileno), 75% (para el polietileno) y 66,86% (para el mix de plásticos). Cuando se utiliza carbón activado como catalizador en el mix de plásticos se obtiene un rendimiento del 82,43%, mientras que el carbón da un 95,54% y la combinación de óxido de calcio junto con carbón activado se obtiene un 75,5% de producto líquido. La actividad del carbón ha influenciado en aumentar el rendimiento en un 95%. El uso del óxido de calcio en conjunto al carbón activado, no probó lograr mayores rendimientos [13].

CASO 3

Se ha investigado el proceso de Thermofuel, el cual convierte los residuos plásticos en productos líquidos de hidrocarburos, que pueden ser utilizados como fuente de energía para diferentes propósitos, como en motores diésel, generadores, vehículos, etc. Los subproductos gaseosos obtenidos en el proceso pueden ser utilizados para uso doméstico, mediante el relleno en los cilindros y para hacer funcionar turbinas de gas. De esta manera el proceso de Thermofuel puede ser considerado como otra fuente no-convencional de energía [14].

De la aplicación de este proceso pueden ser recuperados aproximadamente 950 ml de aceite a partir de 1 kg de plástico, como las poliolefinas, incluyendo los polietilenos, polipropilenos o poliestireno. Las poliolefinas dan el mejor rendimiento de destilado, y el poliestireno es beneficioso en la mix, dado que contribuye al carácter aromático del destilado y mejora las propiedades del punto de fluidez [14].

Los plásticos recuperados a partir de la recolección de residuos reciclables son generalmente ideales para la alimentación en el proceso de Thermofuel. Una vez que los PET y PVC son removidos, no hay necesidad de identificar plásticos por su tipo para ver si son adecuados al proceso de Thermofuel. En general es raro que la materia plástica indeseable se encuentre en el flujo común de residuos. Contaminaciones con materia orgánica o papel pueden ser toleradas, pero estas van a tener un efecto indeseado en el rendimiento y niveles de sulfuro, y deben estar presentes en concentraciones menores del 10% por peso [14].

El proceso consiste en un sistema de alimentación continua de plástico, con una cámara de gasificación pirolítica, un convertidor catalítico, condensadores, depurador de gas, centrifugas, línea de recuperación de aceite y limpieza de gases. Los residuos plásticos son cargados mediante un sistema de alimentación de fusión en caliente directamente dentro de la cámara principal de pirolisis, la misma generalmente es llenada en dos horas [14].

Cuando la temperatura de la cámara va subiendo, la agitación comienza para igualar la distribución de la temperatura y homogeneizar la materia prima. La pirolisis entonces comienza al punto de gasificación del producto. Los materiales no-plásticos caen al fondo de la cámara. El gas pasa a través del convertidor catalítico y es convertido en fracciones de destilado mediante el proceso de craqueo catalítico. El destilado líquido entonces pasa dentro del tanque de operación luego de ser enfriado en la torre de destilación. Del tanque de operación, el producto es enviado a un hidro-ciclón para remover contaminantes como agua y carbón. El destilado limpio es entonces enviado a un tanque de calidad y luego al tanque de almacenaje [14].

El residuo plástico es continuamente tratado en una cámara cilíndrica y los gases pirolíticos son condensados en un sistema especialmente designado para obtener un destilado de hidrocarburos que comprende cadenas alifáticas lineales y ramificadas, cíclicas e hidrocarburos aromáticos. La mix resultante es esencialmente equivalente al destilado de petróleo. El plástico es pirolizado a 370-420 °C y los gases formados son condensados a través de la torre de destilación para producir el destilado [14].

El proceso requiere mínimo mantenimiento y produce un destilado consistente de calidad a partir de los residuos plásticos mixtos y de bajo grado. La clave de un proceso pirolítico eficiente es asegurar que el plástico sea calentado uniformemente y rápido [14].

El proceso de Thermofuel esta designado para minimizar el coque mediante la estabilización de la conductividad del calor entre las cámaras de pirolisis. Las cámaras requieren limpieza regular, siendo lo carbonizado retirado automáticamente mediante la construcción de un sistema de limpieza. Dependiendo de los niveles de contaminación, el sistema de limpieza puede ser realizado diariamente o menos seguido [14].

El plástico que ingresa como alimentación puede necesitar un lavado o algo parecido para reducir el nivel de contaminantes por debajo del 10% o disminuir la incidencia de plásticos no aptos a niveles aceptables. En todas las circunstancias, el plástico debe ser introducido en la cámara principal en forma de escamas de 12 a 15 mm [14].

El proceso de Thermofuel produce niveles extremadamente bajos de emisión, debido a la captura de la mayoría de los elementos de salida, tanto gases como líquidos, dentro del sistema [14].

La pirolisis de los plásticos tiende a ocurrir en bases irregulares por lo tanto el tamaño de la cadena de carbonos de los gases pirolíticos varía entre 1-25. La mayor parte del gas es licuado en los condensadores, pero algo del gas queda sin condensarse. Los hidrocarburos que cuentan con 4C o menos, quedan como gas bajo la temperatura del

cuarto. Este “off-gas” contiene metano, etano, propano, butano, etc., cuyo volumen es generalmente de entre 2-5%. El cual es tratado y luego devuelto al horno principal como una fuente adicional de calor, con un mínimo de emisión a la atmosfera [14].

El residuo carbonaceo producido es generalmente proporcional a los niveles de contaminantes que están adheridos a la alimentación. Aditivos inorgánicos, como los pigmentos de cadmio en los plásticos terminan en el flujo de lo carbonizado. La matriz de carbono tiene efecto de fijación de metales y une sus iones, lo que permite que no ocurra la lixiviación luego de la disposición [14].

El típico balance de masa de salida de una tonelada de plásticos de poliolefinas mezcladas que entran al proceso es aproximadamente 82% de destilado de hidrocarburos, 4% de carbonizado, 4% de pérdida en el proceso de desulfurización, 4% de pérdida de gases no condensables y 6% que es capturado y exhibe propiedades similares al desengrasante. Los gases no condensables de la planta de Thermofuel son pasados a través de un depurador de agua y luego realimenta el flujo de gas natural al oxidador termal, lo que calienta la unidad, significando un mínimo neto de emisión de hidrocarburos [14].

La fracción de hidrocarburos a su vez comprende aproximadamente el 75% del corte de destilado y 25% de material de parafina. La fracción de parafinas es continuamente craqueada luego del primer condensador hasta que estas logran el rango de tamaño de cadena deseada y luego son adicionadas al flujo primario de combustible [14].

Se realizó una comparación del destilado generado a partir de la mix de plásticos contra el diésel regular a través de una cromatografía de gas, y muestra una excelente similitud entre el producto obtenido por el proceso de Thermofuel y los diésels producidos por refinería [14].

El diésel producido por el Thermofuel tiene un número de cetano en el rango de 57, similar o más alto al diésel convencional, que es de entre 51-54 [14].

El combustible producido a partir de plástico como materia prima 100% limpia, refleja un nivel extremadamente bajo de sulfuro, generalmente por debajo de las 10 ppm. Ciertos contaminantes van a llevar trazas de sulfuro dentro del sistema, pudiendo ser orgánico e inorgánico, los cuales son removidos en el proceso de Thermofuel [14].

Los combustibles a partir de este proceso son extremadamente altos en lubricación [14].

CASO 4

Se ha analizado la pirolisis catalítica de los residuos plásticos usando arcilla de bentonita de bajo costo, pelletizada y libre de aglutinante, para estudiar el rendimiento de los aceites obtenidos como reemplazo de los combustibles líquidos comerciales, el diésel y el gasohol 91 (es la mezcla de gasolina y alcohol, en diferentes proporciones, para su utilización como combustible) [15].

La pirolisis de 4 residuos plásticos: poliestireno, polipropileno, polietilenos de alta y baja densidad fue lograda a escala de banco para producir productos útiles de combustible. La adición de arcilla de bentonita pelletizada libre de aglutinante rindió líquidos similares al combustible comercial con un incremento en los valores caloríficos y una baja viscosidad para todos los residuos plásticos estudiados [15].

El uso del catalizador en forma de pellets elimina la caída de presión en la columna de catálisis y reduce el tiempo del proceso de pirolisis a solo 10 minutos, para un 1 kg de residuos plásticos [15].

La composición del aceite de pirolisis a partir del poliestireno consiste en un 95% de hidrocarburos aromáticos, mientras que, en contraste, para los polipropilenos y los polietilenos de alta y baja densidad son dominados por hidrocarburos alifáticos, confirmándose por el GC-MS. El análisis FTIR muestra que los aceites provenientes de los polietilenos de alta y baja densidad tienen grupos funcionales que son consistentes con aquellos presentes en los diésels comerciales. En contraste, los aceites de pirolisis provenientes del poliestireno demuestran propiedades físicas y químicas similares al gasohol 91. En ambos casos no hubo formación de ceras cuando se usaron los pellets de arcilla de bentonita como catalizador en el proceso de pirolisis., lo que es atribuido a la alta acidez que tiene el mismo, lo que produce que sea más activo en el craqueo de ceras comparado con otros catalizadores heterogéneos menos ácidos reportados en la literatura [15].

El aceite de la pirolisis a partir del tratamiento catalítico del poliestireno resulta tener un gran poder de motor. Cuyos valores de temperatura y de emisión de monóxido y dióxido de carbono, son comparables con los resultados obtenidos tanto cuando se usan aceites producidos sin un catalizador, como combustibles comerciales en un motor de gasolina. El aceite proveniente de la pirolisis a partir de otros polímeros demuestra una performance comparable al diésel en las pruebas de poder del motor. La aplicación de la arcilla de bentonita en la pirolisis es barata y está ampliamente disponible, siendo una ayuda en la reutilización de los residuos plásticos [15].

El gas propano líquido es usado como combustible para calentar el sistema, en lugar de la electricidad, reduciendo, de esta manera, los costos de producción. El aceite obtenido fue testado en motores reales, bombas a diésel, desbrozadoras a gasolina, que son los motores comúnmente usados en la vida diaria [15].

La arcilla de bentonita de grado comercial fue comprada. Los residuos plásticos usados en el estudio fueron materiales de packaging de comidas, bebidas, agua de mesa, jabón líquido y shampoo. Los mismos fueron separados de acuerdo a los polímeros, lavados con agua de grifo, secados al sol y cortados en piezas de 1 cm² [15].

Un reactor batch de acero inoxidable de cama fija para la pirolisis a escala banco fue usado en la producción de aceite a partir de los residuos plásticos. Se ingresó 1 kg de desechos en el mismo por cada reacción de pirolisis. El reactor fue calentado externamente con gas propano líquido a la temperatura de operación requerida, con un índice de calentamiento de 10,15, 20 y 25°C por minuto. La reacción fue llevada a cabo

a 500°C por 10 minutos bajo un flujo de purga de gas nitrógeno. El gas producido de la pirolisis fue pasado a través de la columna catalítica con un índice de 0,05, 0,1, 0,15 y 0,2 (peso de catalizador con respecto al del plástico). La misma está hecha de vidrio y es llenada con el catalizador en forma de pellet. El gas resultante fue colectado a través de un condensador de agua enfriada. El rendimiento del aceite fue determinado en base a la masa inicial de los residuos plásticos. El catalizador no puede ser usado en forma de polvo cuando se opera a escala banco debido a la generación de una significativa baja de presión en la columna que lo contiene. Mediante su uso en forma de pellets el tiempo del proceso fue reducido a solamente 10 minutos para la pirolisis de 1 kg de residuos plásticos [15].

La propiedad combustible del aceite de pirolisis resultante fue testada por los métodos estándares, incluyendo el valor calorífico por una bomba calorimetría, la densidad por el ASTM D1298, la viscosidad cinemática a 40°C por ASTM D93, el punto de inflamabilidad por el ASTM D93 y el punto de fluidez por el ASTM D79. Los grupos funcionales del aceite fueron caracterizados por la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y la fracción líquida fue analizada por la cromatografía de gas-Espectrometría de masa. El espectro FTIR del aceite resultante fueron comparados % similares con el combustible comercial usando el software de Bruker [15].

Los aceites producidos de la pirolisis con y sin el uso de catalizador fueron utilizados para operar tanto motores diésel, como de gasolina. La composición de los gases de escape fue analizada con un EMS 5002 analizador de gas. La temperatura del motor fue medida por un termómetro infrarrojo GM700 [15].

Las curvas termogravimétricas de cada residuo plástico demuestra un comportamiento similar, pero con diferentes temperaturas de descomposición térmica. La estructura policíclica del PS se degrada entre los 250-480°C, mientras que aquellos plásticos que poseen una estructura poliolefínica, PP y PE, se degradan a temperaturas más altas de entre 280-520°C y 280-580°C, respectivamente [15].

El rendimiento del aceite pirolítico decrece a medida que aumenta el índice de calentamiento, siendo el óptimo para la pirolisis de los residuos plásticos 10 °C/min. Los resultados obtenidos demuestran la misma tendencia para los PS, PP y PE [15].

La pirolisis de los residuos plásticos sin catalizador deja un aceite de color amarronado para los PS y amarillento para los PP, LDPE y HDPE. La descomposición catalítica de los desechos tiene un pequeño efecto en el color del aceite [15].

La presencia del catalizador apenas aumenta el rendimiento del aceite, habiéndose estudiado la utilización de distintas concentraciones del mismo. Su uso mejora la habilidad para descomponer o romper el polímero, incrementando, de este modo, el rendimiento del gas condensable, lo que genera más producto líquido [15].

Las ventajas del sistema de pirolisis propuesto es que ni residuos carbonizados, ni ceras (hidrocarburos C₁₃-C₁₈) son formados durante el proceso. Esto es atribuido a la naturaleza ácida del catalizador bentonita [15].

Luego de aplicar el catalizador el rendimiento del líquido obtenido fue más del 87%. Del sistema se obtiene un alto contenido de producto, con pequeñas cantidades de catalizador y en un corto tiempo de reacción [15].

El catalizador incrementa los valores caloríficos de los aceites pirolíticos a niveles que son comparables con los de los combustibles comerciales, diésel y gasohol-91. La mezcla de 90% gasolina y 10% etanol, tiene un valor de 46951 kJ/Kg y 45940 kJ/Kg, respectivamente. En la literatura los valores caloríficos reportados de diésel fueron de entre 43800-48610 kJ/Kg. Estos números están acordes con los resultados obtenidos en la investigación, que demuestra valores caloríficos de 44896 kJ/Kg para el PP, con un índice catalizador: plástico de 0,2. El resultado estándar del valor calorífico para la gasolina comercial es de 45600 kJ/Kg, este número es idéntico al valor calorífico para el gasohol-91 usado en el proceso [15].

La aplicación del catalizador bentonita tiene un efecto algo significativo en la densidad del aceite pirolítico producido. Los valores obtenidos en base a los aceites generados a partir de los PP, LDPE y HDPE fueron mayores comparadas con la del líquido obtenido a partir residuos de PS, que es cercana a la densidad del diésel y gasohol-91 [15].

Una viscosidad de 1,8 cP fue observada en el aceite pirolítico obtenido a partir del PS cuando se utiliza el catalizador. En el caso de los PP, LDPE y HDPE el mismo tuvo un valor de viscosidad de 2,0 cP y el diésel comercial tiene valores en el rango de 2,0-4,5 cP [15].

El punto de inflamabilidad del aceite pirolítico se incrementa cuando es procesado en presencia del catalizador. El líquido generado a partir de la pirolisis de los LDPE y HDPE en presencia de la arcilla de bentonita tiene un punto de inflamabilidad cercana a los del diésel comercial. Los aceites pirolíticos producidos a partir del PS y PP, en donde también se utilizó el catalizador bentonita, exhibe un punto de inflamabilidad cercano al del gasohol 91. Los valores estándar para el punto de inflamabilidad en el caso del diésel y la gasolina son 55-60°C y 37,8-38°C, respectivamente. La bentonita es un catalizador efectivo para la producción de diésel alternativo, a partir de residuos de LDPE y HDPE [15].

Los aceites pirolíticos generados a partir de los residuos plásticos tienen más alto punto de fluidez que el diésel. Para todos los residuos plásticos investigados, el uso del catalizador bentonita no tiene un efecto significativo en el punto de fluidez del aceite resultante. Sin embargo, para los PS y LDPE se observa un pequeño decrecimiento en el valor del punto de fluidez, cuando se aplica la arcilla de bentonita como catalizador. El punto de fluidez es conocido como la temperatura a la cual el fluido deja de circular. El incremento en la viscosidad puede causar que el fluido pierda sus características de flujo. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos para PS y LDPE [15].

La pirolisis sin catalizador tiene un alto rendimiento de aceites pirolíticos activos que pueden someterse a polimerización para formar materiales sólidos. A diferencia de la pirolisis en ausencia de catalizador, los aceites pirolíticos producidos bajo condiciones catalíticas fueron líquidos de baja viscosidad, indicando una mejor ruptura y craqueo de los residuos plásticos en hidrocarburos líquidos de bajo peso molecular. Estos

resultados son apoyados por los datos aportados del GC-MS de los aceites, indicando una mejor proporción de la fracción de hidrocarburos de bajo peso molecular, los C₅-C₉ fueron producidos usando el catalizador, mientras la fracción de hidrocarburos con mayor peso molecular, >C₁₃, decrece. El incremento en la cantidad del catalizador no afecta al rendimiento ni a las propiedades del combustible. Por lo tanto, es innecesario el uso de altas cargas de catalizador, dejando una ratio óptima de catalizador: residuo plástico de 0,05 [15].

El aceite pirolítico a partir de residuos plásticos fue analizado por un GC-MS. Los compuestos identificados fueron categorizados de acuerdo al tamaño de la cadena de carbonos C₅-C₉, C₁₀-C₁₃ y >C₁₃. Aquellas moléculas con un tamaño C₅-C₉, son comparables con las que componen a la gasolina, mientras que los carbonos >C₁₃, son aceites pesados. Se observa que la pirolisis, tanto catalítica como no catalítica de los PS, tiene un rendimiento cercano del 60% de hidrocarburos aromáticos con un número de carbonos C₅-C₉ y alrededor de un 30% de >C₁₃. Estos compuestos son similares a aquellos presentes en el gasohol-91, más que al diésel. En el caso de los poliestireno la materia prima es altamente aromática y como tal es muy probable que rinda productos aromáticos durante la pirolisis catalítica. Para los PP, LDPE y HDPE los aceites resultantes son mayormente hidrocarburos alifáticos (alcanos y alquenos) con un número de carbono de más de C₁₃. Estos resultados son consistentes con los resultados FTIR [15].

Los aceites obtenidos de la pirolisis de los residuos plásticos bajo óptimas condiciones de proceso fueron caracterizados usando FTIR, mostrando la presencia de diferentes

grupos funcionales. Los espectros FTIR obtenidos de los aceites de la pirolisis habiéndose utilizado el catalizador, y sin el uso del mismo, teniendo como materia prima a los PP, LDPE y HDPE son todos similares, mientras que los espectros de los PS difieren significativamente. Los espectros demuestran la presencia de extensiones =C-H, y consecuentemente de compuestos aromáticos entre los 3500 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} . Los PP, LDPE y HDPE tienen picos dominantes que están entre los 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , mostrando la presencia de grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ y C-H. Esto ilustra la naturaleza altamente alifática de los productos combustibles y en coincidencia con los resultados GC-MS. Los picos cercanos a 1600 cm^{-1} y 1494 cm^{-1} que ocurren solamente para el PS y gasohol-91 representa la extensión C=C en los anillos aromáticos. Los picos cercanos a los 1456 cm^{-1} y 1378 cm^{-1} están relacionados a las estructuras de los alquenos y alcanos, respectivamente. Las bandas de absorción a 775 cm^{-1} y 695 cm^{-1} muestra la presencia de componentes aromáticos [15].

Cuando se comparan los espectros FTIR de los aceites pirolíticos obtenidos con y sin catalizador, con respecto a los de los combustibles comerciales, puede observarse que los LDPE y HDPE tienen un espectro similar al diésel, con más de un 96% de similitud, mientras que la similitud con el PP fue mayor al 86%. Para los picos del PS, el uso del catalizador incrementa la similitud con el gasohol-91 de 63 a 66% [15].

Los aceites a partir de la pirolisis catalítica de los PS tienen compuestos químicos y propiedades físicas parecidas al del gasohol-91, mientras que los aceites provenientes de los PP, LDPE y HDPE tuvieron características similares al diésel. Por lo tanto, el aceite pirolítico obtenido a través de los PS fue testeado en una desbrozadora a gasolina, y el

proveniente a partir de los PP, LDPE y HDPE fue utilizado en una bomba de diésel. Debe ser tenido en cuenta que el uso de los aceites a partir de los PS no es recomendable para las bombas de diésel ya que el motor fue incapaz de arrancar. De modo similar, cuando los aceites pirolíticos provenientes de los PP, LDPE y HDPE fueron usados en la desbrozadora de gasolina, el motor fue incapaz de funcionar [15].

Se determinó que los aceites pirolíticos producidos a través de la ruta catalítica da lugar a un decrecimiento en la emisión de CO, comparándose con los combustibles comerciales. Cuando se utilizaron los aceites pirolíticos producidos a partir de residuos plásticos en la bomba de diésel se obtuvo una emisión de CO que es comparable a la producida por los combustibles comerciales. Cabe notar que el máximo de detección de CO y CO₂ en el análisis del sistema es 100% y los más importante ningún combustible excedió el 0,1% de emisiones de CO [15].

Los resultados muestran que las emisiones de CO₂ a partir de los aceites pirolíticos de los residuos plásticos, fueron más altas que para el caso de los combustibles comerciales. El uso de la arcilla de bentonita como catalizador puede disminuir significativamente la emisión de CO₂, cuando se compara con los productos sin catalizar. Cabe destacar que ambos motores producen NO_x en muy bajas cantidades y por debajo de los límites de detección para el sistema [15].

Se puede observar que el uso de los aceites provenientes de la pirolisis de los residuos plásticos incrementa la temperatura del motor cuando se compara con los combustibles comerciales. La adición de bentonita como catalizador en el proceso de pirolisis puede

hacer decrecer la temperatura del motor. Se observa que los aceites de los residuos plásticos tienen un poder de motor comparable a los diesels comerciales [15].

La reutilización del catalizador debe ser considerada. La columna catalítica está separada del reactor de pirolisis. Típicamente, el catalizador es usado entre el reactor de pirolisis, dejando a cambios en la estructura del mismo a través de un calentamiento directo y continuo a temperaturas de pirolisis. Mediante la implementación de una columna de catálisis separada puede ser posible extender la vida del catalizador. La reutilización fue probada, y se demostró que el aceite recibido tuvo rendimientos idénticos y propiedades iguales que aquellos aceites sintetizados con catalizador fresco [15].

CASO 5

Se analizó el uso de la γ -zeolita de procedencia comercial y de origen natural en tres tipos de residuos plásticos municipales, los cuales fueron recolectados desde los sitios de disposición final y de compañías de reciclaje. Los resultados muestran que el tipo de materia prima afecta fuertemente al rendimiento del producto y a la calidad del mismo que se obtiene tanto líquido y sólido. Los residuos de HDPE producen la mayor fracción líquida. La presencia del catalizador reduce la misma e incrementa la porción gaseosa. Además, la pirolisis de los residuos plásticos municipales produce sólidos de alto valor calorífico y de bajo rango de carbón [16].

La materia prima utilizada en este estudio son 3 tipos de residuos plásticos municipales: bolsas de polietileno con y sin escisión y lavado, y residuos de polietileno de alta densidad luego de ser escindidos y lavados [16].

La Y-zeolita tiene una relación molar Si/Al₂O₃ de 80, la unidad celular tiene un tamaño de 24,24 (+) y el área de superficie es de 780 m²/g en la forma de polvo. El diámetro del pellet fue de 1,6 mm que contiene 20% de óxido de aluminio como aglutinante. La zeolita natural fue colectada y calcinada a 500°C por 3 horas para remover algunas sustancias volátiles [16].

La estructura cristalina de la zeolita natural puede variar. Se puede ver que la estructura principal del catalizador zeolita natural se identifica como modernita. La mayoría de los picos se observa a 2 grados= 5-35 para las muestras de zeolita natural que pueden asignarse a aquellos materiales tipo cristalinos de modernita. Estas muestras revelan una línea de base amplia relativa. Esto sugiere que las mismas contienen impurezas amorfas y cristalinas [16].

Los experimentos de pirolisis y reformación catalítica fueron llevados a cabo a una escala piloto con reactores en 2 fases usando el sistema batch. Esto consiste en un reactor para la pirolisis y otro para la reformación catalítica. Los reactores de pirolisis y el reformador fueron hechos de acero inoxidable y cubiertos con un calentador eléctrico. Un caparazón y un condensador tipo tubo fue instalado al final del reformador para separar los productos líquidos y gaseosos [16].

Se introdujeron entre 1,6-2,6 kg de alimentación dentro del reactor de pirolisis. El pirolisador y reformador fueron calentados a la temperatura preestablecida. El catalizador fue cargado en el reactor de reformación catalítica, donde el gas pirolizado generado en el primer reactor fue reformado. Luego de realizar las reacciones de reformación, el gas fue condensado en productos líquidos en el condensador. Los productos líquidos fueron entonces colectados y pesados para el cálculo del balance de masas. Los experimentos fueron llevados a cabo a una temperatura de 450°C. Los productos gaseosos fueron quemados para prevenir la emisión a partir de los gases de hidrocarburos [16].

La fracción líquida de los productos fueron analizados usando cromatografía gaseosa-espectrometría de masa. Las otras propiedades fueron analizadas en base a los métodos ASTM [16].

La Y-zeolita comercial fue analizada en este experimento. Las bolsas de PE (1) obtenidas del sitio de disposición final, producen agua y una alta porción de residuos sólidos, debido a que son muestras sin limpiar y sin escindir, lo cual significa que existe una alta cantidad de impurezas en las mismas. Estas impurezas dan lugar a un alto porcentaje de productos gaseosos. El material orgánico, como la biomasa, produce una alta fracción gaseosa, que aumenta al 50% durante el proceso de pirolisis [16].

Todas las muestras de polietileno producen una alta cantidad de residuos sólidos, comparadas con aquellas que son plásticos puros, las cuales producen menos del 5% de desechos. Esto significa que las impurezas dominan en los residuos sólidos [16].

Los desechos de HDPE producen una fracción alta de líquido y una baja fracción gaseosa. La fuerte estructura que poseen los mismos hace más dificultoso el craqueo de las cadenas de hidrocarburos para convertirlos en estructuras más livianas [16].

El fragmento de aceite pesado siguió siendo alto en el producto obtenido a partir de los residuos de los HDPE, indicando la baja calidad del mismo. La fracción líquida ha sido clasificada en 3 grupos: la porción correspondiente a la gasolina (C_5-C_{12}), a la de combustible diésel ($C_{13}-C_{20}$) y la de aceite pesado ($>C_{20}$). Las bolsas de PE (2) producen una alta cantidad de diésel, mientras que las bolsas de PE (1) producen una alta fracción de gasolina debido a la presencia de material orgánico para la producción de biocombustible. Se halló que los compuestos químicos C_6-C_{14} conforman cerca del 95% de los biocombustibles. Los residuos de HDPE rinden una baja fracción de combustible diésel si se lo compara con lo obtenido a partir de la utilización de bolsas de PE (2), causado por los diferentes materiales que conforman las mismas, que consisten mayormente en polietilenos de baja densidad [16].

La densidad del aceite obtenido a partir de los residuos plásticos es aceptable para sustituir al combustible diésel comercial [16].

La viscosidad cinemática de los aceites derivados de los residuos plásticos (WPO, por sus siglas en inglés) fue menor comparada con los valores del combustible diésel comercial. Al haber una fracción más alta de gasolina, pero más baja de aceite pesado,

esto contribuye a disminuir la viscosidad cinemática. El punto de inflamabilidad fue menor que en los combustibles diésel [16].

Los WPO tienen más alto punto de fluidez que los combustibles diésels, debido a la presencia de aceites pesados. El contenido de agua en los WPO fue alto. Esto afecta a la performance de los motores diésel [16].

El rendimiento del producto obtenido a partir de la secuencia pirolisis-reformación catalítica de los residuos municipales depende del efecto del catalizador. Las bolsas de polietileno (2) han sido usadas como materia prima en este experimento, pudiéndose notar que la pirolisis produce una alta cantidad de fracción líquida, la cual se reduce en presencia del catalizador y se incrementa la fracción gaseosa. El catalizador puede mejorar la reacción de craqueo del gas pirolítico, en donde los hidrocarburos de cadena larga son craqueados en compuestos gaseosos más livianos. La pirolisis bajo el uso del catalizador zeolita natural produce una alta cantidad de producto líquido comparado con lo obtenido por el catalizador Y-zeolita. Esto es debido a la diferencia en cuanto a la actividad entre la zeolita natural y la Y-zeolita, la primera tiene un área de superficie BET (Brunauer, Emmet y Teller) menor que la segunda. Un área de superficie mayor permite un mayor contacto entre el catalizador y el gas pirolítico, lo que significa que más gas va a poder ser craqueado para producir cadenas de hidrocarburos más cortas [16].

La presencia del catalizador tiene un ligero efecto en el rendimiento del producto. Esto puede ser debido a la presencia de impurezas, que han sido mencionadas en los

párrafos anteriores. Las mismas contienen algunos materiales tóxicos que pueden desactivar el catalizador, el cual tiene actividad en el comienzo del proceso de reformación y se desactiva al final del mismo [16].

La fracción de aceite pesado puede verse ligeramente reducida, lo que afecta a la calidad del mismo. Por otro lado, la fracción de gasolina (C₅-C₁₂) se incrementó debido al craqueo de las cadenas largas de hidrocarburos en más livianas. La fracción del diésel fue similar en todas las condiciones. Esto se debe al balance entre la adición de fracción diésel a partir del craqueo del aceite pesado y la reducción de la misma que es craqueado en gasolina [16].

La presencia del catalizador produce un decrecimiento en el punto de fluidez, aunque los valores siguen siendo elevados, comparados con los obtenidos por los combustibles diésel comerciales. El problema con los puntos altos de fluidez de los WPO puede ser superado usando calor adicional, previo a la inyección del combustible, para asegurarse la misma y mantener la viscosidad de los combustibles. El valor calorífico de los WPO fue similar a la de los combustibles comerciales, debido al origen en común que tienen entre ellos, producidos a partir de petróleo [16].

Los resultados muestran que se produce un alto contenido de cenizas a partir de los residuos sólidos provenientes de los MPW, comparado con lo obtenido de la utilización de los plásticos crudos. Las bolsas de PE (1) producen un alto contenido de cenizas a partir de los productos sólidos, debido a la alta cantidad de impurezas, lo que reduce el valor calorífico del producto. Las bolsas de PE (2), en cambio, tienen un bajo contenido

de cenizas y un alto valor calorífico, el cual aumenta en los residuos plásticos debido a la presencia de carbón fijo y a la materia volátil presente en los productos sólidos. A diferencia de la biomasa, los materiales volátiles en los residuos plásticos contienen mayormente gases de hidrocarburos, que tienen un contenido de alta energía. La pirolisis del plástico produce elementos sólidos de alto valor calorífico y carbón de bajo rango. Puede ser usado tanto para mezclar con la biomasa y el carbón o como combustible único [16].

CASO 6

Se investigó la pirolisis de poliestireno (PS), la cual fue llevada a cabo con bentonita como catalizador a una temperatura entre 380-420°C para explorar los efectos en la distribución. Tres fracciones de productos fueron obtenidas: aceite pirolítico, gas pirolítico y carbonizado. La presencia del catalizador produce un aceite liviano, así como un incremento en el rendimiento de la fracción líquida y gaseosa a medida que la temperatura va aumentando [17].

En esta investigación los poliestireno (PS) obtenidos de los residuos industriales fueron rotos en piezas de 4 a 7 mm y usados como materia prima. El flujo de fusión fue de 0,519 g/ 10 min para el PS. La materia prima utilizada contiene sulfuro y nitrógeno provenientes de aditivos [17].

Tres catalizadores diferentes para el craqueo fueron usados en la pirolisis catalítica, un catalizador para realizar el craqueo catalítico fluido (FCC, por sus siglas en inglés), un catalizador comercial 2SM-5. Primer fueron desgasificados bajo vacío a 160 pC por 5

horas y luego el área de superficie del catalizador fue calculada mediante la aplicación del procedimiento BET [17].

Las reacciones de craqueo catalítico fueron realizadas en un reactor a una determinada temperatura y presión. La mezcla de catalizador y PS fue adicionada dentro del reactor y calentada. El índice de calentamiento fue de 20°C/min. Los productos líquidos y gaseosos salen fuera del reactor donde son separados en un condensador y se acumulan para determinar su composición mediante la cromatografía gaseosa. El FID es usado como un detector [17].

El incremento de la temperatura de 380 a 420°C produce que el wt% de carbonizado decrezca a un 34 wt%, casi equivalente, pero algo más alto que el rendimiento teórico. Por lo tanto, se puede deducir que no toda la materia volátil del neumático ha sido descompuesta en líquidos y gases. El valor máximo de rendimiento del aceite es 55 wt% a 420°C, probablemente debido al fuerte craqueo de los residuos plásticos a esas temperaturas. El decreciente rendimiento del aceite con el aumento de la temperatura es debido a la descomposición de algunos vapores de aceite en gas permanente y de reacciones secundarias en los aceites de hidrocarburos en carbonizados [17].

Los aceites provenientes del craqueo térmico de los neumáticos sin el uso de catalizador han mostrado ser altamente aromáticos, lo que limita su uso como alternativa de combustible líquido. Entonces, los catalizadores son usados para producir compuestos aromáticos de anillos simples, durante la pirolisis de los neumáticos. Desde que los aceites derivados contienen concentración de químicos valiosos, como el

benceno, tolueno, xileno, etc., estos pueden ser extraídos de los aceites derivados y usados como químicos para materia prima en la industria química. El catalizador deja un incremento sustancial en la cantidad de gases y el consecuente decrecimiento en la cantidad de líquido [17].

CASO 7

Se ha estudiado el polioxometalato del tipo keggin (POM, por sus siglas en inglés) como catalizador para la reacción de craqueo. Los POMs del tipo keggin ($(H_3PW_{11}O_{39})^{4-}$) son agregados de carga negativa de metales de transición, conjunto con el oxígeno, con una infinita variedad de propiedades químicas y físicas. Tiene una importante propiedad, la cual es que su estructura puede modificarse en una variedad de veces, lo cual lo hace atractivo a ser usado como catalizador. Los POMs han sido considerados como una alternativa de ácido sólido, porque estos materiales no solo tienen una alta acidez (mayor que el de las zeolitas), sino propiedades redox, que lo hacen ampliarse a otras aplicaciones. Tiene fuerte sitios ácidos Bronsted [18].

Se suele agregar hexadecil trimetil amonio (CTA^+ , por sus siglas en inglés) en el catalizador para facilitar la distribución de la hidrofobicidad del catalizador, para una menor resistencia de la transferencia de masa y mejorar los índices en cuanto a la rapidez de la reacción y el tiempo que conlleva la misma [18].

La reacción termo-catalítica del LDPE ocurre a una temperatura de entre 220-240°C y se completa en 1,5 hs [18].

El porcentaje de rendimiento de la fracción líquida fue alta, con un 73 % en peso, con solamente un 5 % en peso de residuos sólidos [18].

En cuanto a la fracción líquida obtenida por el craqueo catalítico de los LDPE por el CTA-POM, contuvo una significativa cantidad (87 %) de hidrocarburos parecidos a la gasolina (C₆-C₁₂). El porcentaje de moles de hidrocarburos saturados (alcanos) en la fracción oleosa fue del 52,57%. En el aceite producido luego del craqueo catalítico del polímero por el CTA-POM, tantos componentes cíclicos saturados e insaturados estuvieron presentes. Además, el mismo consistió en hidrocarburos C₉-C₁₃ con un máximo en el rango de los C₉-C₁₁ [18].

Los POM_s son más activos en la protonación y en activar el craqueo del polímero, debido a la mayor presencia de sitios ácidos activos, con lo que incrementa en gran medida su eficiencia como catalizador. En el CTA-POM, la presencia del grupo orgánico CTA⁺ induce hidrofobicidad, con lo que incrementa su movilidad a la fase orgánica. Lo que puede conducir en una mejor interacción con los hidrocarburos, que conlleva en una mejora en la selectividad y formación de más componente líquido [18].

CASO 8

En el caso del catalizador ZSM-5, este es un ácido sólido, con fuertes sitios Bronsted. Ha sido muy usado en el proceso de craqueo y de otras aplicaciones petroquímicas [18].

El craqueo termo-catalítico de los LDPE en presencia del catalizador ZSM-5 se produce entre los 260 y 280 °C y el tiempo de reacción para la degradación de los polímeros es de 1,5 hs [18].

Hay que tener en cuenta que el contacto con el polímero es limitado con los sitios ácidos debido a su estructura microporosa [18].

El ZSM-5 produce una larga fracción de componentes gaseosos (44 % en peso), con una cantidad de fracción líquida del 49%, con un 57% de hidrocarburos C₆-C₁₂. El porcentaje de moles de hidrocarburos saturados (alcanos) en la fracción oleosa por el craqueo de los LDPE por el ZSM-5 es del 32,38% [18].

El ZSM-5 tiene efecto de confinamiento y una selectividad de forma debido a su estructura porosa [18].

CASO 9

También se estudió el uso de Dolomita como catalizador para la transformación de los LDPE en gasolina, en donde el combustible líquido obtenido es del 84%. La reacción de pirólisis es llevada a cabo a los 450°C. Se observa que el mejor rendimiento se obtiene con una concentración de Dolomita del 10 % en peso [19].

Se vio que la concentración de hidrocarburos de bajo peso molecular en el rango de C₁₀-C₂₀ se mejora significativamente con respecto a la misma reacción llevada a cabo sin catalizador. A través del espectrómetro de masa (MS, por sus siglas en inglés) se

observa la presencia de alcanos y alquenos. Mientras que la fracción de alto peso molecular, como el heptadecano y el heneicosano no es observada en el combustible líquido [19].

El porcentaje de gasolina que se obtiene utilizando Dolomita es de un 19%, la fracción de querosene es del 17,5%, mientras que el porcentaje correspondiente a la fracción de diésel es del 23% [19].

CASO 10

Cuando se utiliza la Escolecita como catalizador para transformar los LDPE en gasolina, con una temperatura de reacción de pirólisis de 450°C, el líquido combustible que se obtiene es del 82%. La máxima cantidad obtenida es del 79% con una concentración del catalizador del 10 % en peso [19].

Comparativamente hablando la distribución de la fracción de los hidrocarburos en el combustible líquido, se observa una mayor concentración de aquellos de bajo peso molecular en el rango de C₁₀-C₂₀, que si no se utilizara ningún tipo de catalizador. Pero se puede observar que hay algunos hidrocarburos de alto peso molecular. El MS muestra la presencia de alcanos y alquenos, y fracciones de hidrocarburos de alto peso molecular, como los heptadecano y los heneicosano, pero en mucha menor medida que en el caso de que no se utilizara ningún catalizador [19].

Los porcentajes que se obtienen de gasolina (a 260°C), querosene (a 304°C) y diésel (a 360°C) son del 12,2, 13,5 y 21,6%, respectivamente. En el caso de la gasolina y el

querosene se obtienen menores rendimientos, en comparación a que si la reacción se lleva a cabo sin ningún tipo de catalizador [19].

CASO 11

Además, se ha estudiado el uso del caolín como catalizador para la degradación termo-catalítica de los LDPE. El mayor rendimiento de la fracción líquida se da a los 450 °C, con un 79,5 % en peso, con un ratio de 1:2 catalizador/plástico [20].

El caolín al ser un material de arcilla es térmicamente estable y tiene un poco de acidez, con lo que puede soportar la reacción de craqueo a altas temperaturas. El costo del material es comparativamente más bajo que otros catalizadores usados en la pirólisis de plásticos [20].

La degradación de los plásticos LDPE ocurre entre los 380 a 450 °C. Además, la temperatura de degradación en que la pérdida de peso del 50% (T_{50}) tiene lugar a los 440 °C y la pérdida de peso total ocurre a 540 °C. La degradación térmica es realizada en el rango de temperaturas de 400 a 500°C y rinde 3 fracciones: líquido condensable y/o ceras, gas no-condensable y residuo carbonaceo sólido. La cantidad de fracción condensable se incrementa con el aumento de la temperatura y la naturaleza de la fracción depende de la temperatura. A menor temperatura esta fracción líquida oleosa es menos viscosa, mientras que con el aumento de la temperatura la fracción se convierte más viscosa y cerosa [20].

La recuperación de la fracción condensable da su mayor rendimiento, de 86,65 % en peso a 500 °C. La fracción gas-volátil decreció con el aumento de la temperatura [20].

El caolín como catalizador bajo la temperatura de reacción, así como que incremento el rendimiento de productos condensables. Estos cambios se explican debido a la superficie mesoporosa y su acidez, que como se mencionó anteriormente, facilita la reacción de craqueo. El caolín como catalizador facilita la generación de productos líquidos selectivos, dando como resultado el incremento de la fracción condensable en el proceso catalítico [20].

Además, se ha estudiado su eficacia en caso de reutilizares, y se ha observado que el tiempo de reacción y el rendimiento de producto líquido se mantienen constante las 4 veces que se reutilizo el catalizador. La actividad catalítica decrece gradualmente en los siguientes rehusó del catalizador. La desactivación puede deberse al "relleno" de los poros, y el consecuente bloqueo de los mismos con coque en la superficie del catalizador. La actividad catalítica del caolín regenerado es encontrada igual que el catalizador en su estado "original". En el caso de altas temperaturas, el carbón depositado que se mencionó al principio del párrafo se quema, teniendo como consecuencia la liberación de la superficie del catalizador de cualquier tipo de deposición [20].

El gráfico de la cromatografía de gas-espectrómetro de masas (GC- MS, por sus siglas en inglés) del aceite obtenido por la descomposición catalítica de los LDPE a 450 °C con un ratio 1:2 (catalizador: plástico), mostró que el mismo contenía mayormente alcanos y alquenos, con mayoría de componentes C₁₀-C₁₄. También se observa que sus

propiedades de combustible son comparables con la de los combustibles de origen fósil [20].

De la destilación del aceite se observa que el rango de ebullición del mismo es de 70 a 384 °C, con lo que se infiere la presencia de un mix de diferentes componentes en el mismo, como la gasolina, el querosene y el diésel. El producto líquido obtenido puede ser destilado en diferentes fracciones y ser usado, luego de realizar el correspondiente aseguramiento de calidad [20].

CASO 12

Se ha analizado, además, el uso del caolín en residuos plásticos de polipropileno a 500°C con una proporción de peso de plástico: catalizador de 3:1 en un reactor batch. Los resultados obtenidos indican la presencia de diferentes hidrocarburos, mayormente alcanos y alquenos, junto con algunas fracciones de compuestos orgánicos oxigenados, como alcoholes y cetonas en el rango de ebullición de entre 68-346°C, lo que infiere la presencia de una mezcla de diferentes componentes de combustibles equivalentes a la gasolina, querosene y diésel en el aceite. La presencia de alguna fracción con componentes orgánicos oxigenados en el combustible puede ser explicado debido a la pirolisis oxidativa del polipropileno a peróxidos, que subsecuentemente se descomponen en cetonas y alcoholes [21].

El combustible obtenido de este proceso fue mezclado con la gasolina de origen fósil, testeándose como una alternativa en un motor diésel. Las características de la performance del mismo (como la eficiencia térmica, la temperatura de los gases de

escape, el consumo específico de combustible para freno y las emisiones de NO_x, hidrocarburos, CO y humo) fueron analizadas y comparadas con respecto a las operaciones en donde se utiliza el combustible diésel puro, sin mezclarse con el obtenido a partir de los desechos plásticos. Se ha observado que el motor puede operar hasta con un 50% de combustible proveniente de los residuos plásticos agregándose junto con el diésel, en donde su mejor performance es con una mezcla que contenga el 30% de combustible a partir de desechos plásticos. Los resultados muestran una performance estable, con una eficiencia de frenada térmica similar a cuando se utiliza el diésel puro. Las emisiones de NO_x, hidrocarburos, CO y humo del motor son considerablemente más altas cuando se utiliza la mezcla de combustibles comparadas a cuando solamente se agrega combustible diésel, especialmente a altas cargas y porcentaje de mezcla [21].

CASO 13

Las etapas para el procesamiento de los polietilenos de alta densidad han sido investigadas con la pirolisis del plástico en la primera etapa, seguido por la catálisis de los gases evolucionados pirolíticos, utilizando un catalizador sólido de carácter ácido para producir aceite de hidrocarburos en el rango de la gasolina [22].

El proceso catalítico se realizó por etapas, donde el catalizador mesoporoso estaba en la capa superior a la del catalizador microporoso con el objetivo de maximizar la conversión del residuo plástico a hidrocarburo en el rango de la gasolina. El catalizador mesoporoso utilizado es el MCM-41, seguido por el catalizador microporoso ZSM-5 y fueron investigadas diferentes relaciones de MCM-41: zeolita ZSM-5. Los resultados

muestran que usando la catálisis por etapas fue obtenido un alto rendimiento del producto oleoso (83,15 wt%) a partir de los polietilenos de alta densidad a una relación MCM-41: ZSM-5 de 1:1 en el proceso por etapas de pirolisis-catálisis. Los principales gases producidos fueron C₂ (mayormente etano), C₃ (mayormente propano), C₄ (mayormente butano y butadieno). Los productos combustibles fueron altamente aromáticos (95,85 wt% del aceite) consistiendo el 97,72 wt% en hidrocarburos del rango de la gasolina [22].

Las muestras utilizadas en la investigación fueron: residuos plásticos de la agricultura, plásticos de la reconstrucción de edificios, botellas de agua mineral y residuos plásticos de embalaje de alimentos para el hogar. Los resultados muestran que una efectiva conversión de los residuos plásticos puede ser lograda con la obtención de concentraciones significativas de hidrocarburos en el rango de la gasolina [22].

El polietileno de alta densidad fue utilizado sin ningún tratamiento. Las muestras de los residuos plásticos fueron obtenidas de varios sectores industriales y se estudió el uso de la pirolisis-catálisis por etapa para determinar el rendimiento de los hidrocarburos en el rango de la gasolina. Todas las muestras se procesaron en escamas, con un tamaño aproximado de 5 mm. Los catalizadores (de un tamaño aproximado de 1-2 mm) fueron las zeolita ZSM-5 y MCM-41 [22].

El sistema de reactor experimental para la pirolisis-catálisis consiste en un reactor de cama fija de dos etapas con bolsas de colección de muestras de gas y condensadores de combustibles [22].

El reactor para la pirolisis-catálisis fue construido de acero inoxidable con dimensiones de 358 mm de longitud y un diámetro interno de 20 mm. El reactor fue dividido en dos secciones de calentamiento separadas, consistiendo una de las zonas para la pirolisis y la otra para el catalizador, calentados por hornos eléctricos separados que son controlados y monitoreados. La sección del catalizador contiene una malla de acero inoxidable de soporte de lana de cuarzo en donde el mismo es cargado [22].

Cuando se utiliza la mezcla de los catalizadores MCM-41 y ZSM-5, el catalizador MCM-41 fue ubicado en la capa superior. Los dos catalizadores fueron separados por una capa de 5mm de lana de cuarzo. De este modo, los gases producidos a partir de la pirolisis de los plásticos en el primer estadio del reactor fueron pasados a través de la cama del catalizador MCM-41 y luego a la cama del catalizador de zeolita ZSM-5. La masa total de catalizadores fue siempre de 4 gr.. El índice de MCM-41: zeolita ZSM-5 fue alterado para dar con el requerido en el cual siempre se mantenga la masa de catalizador en 4 gr. Un crisol de acero inoxidable de 75 mm de longitud y 17 mm de diámetro fue utilizado para sostener las muestras de plásticos en la sección de pirolisis. El mismo fue suspendido dentro del reactor pirolítico [22].

La pirolisis del plástico (2 gr) fue llevada a cabo en la primera etapa, calentando el plástico a 10 °C/min. A partir de una temperatura de cuarto de 500 °C. Los volátiles evolucionados de la pirolisis fueron pasados directamente al reactor de la segunda etapa, conteniendo 4 gr de catalizador, que previamente fue calentado y retenido a 500 °C. El nitrógeno fue usado como un gas carrier para proveer una atmosfera inerte y para llevar los gases producidos hacia el reactor. El índice plástico: catalizador fue mantenido en

1:2. Tres condensadores rodeados por hielo seco solido fueron utilizados para colectar los productos líquidos condensables. El sistema de condensación fue conectado a una bolsa Tedlar para muestras de gas, de esta manera colectando los gases no-condensables. Luego del experimento, los condensadores fueron inmediatamente sellados para prevenir la evaporación de productos altamente volátiles y pesados para determinar el rendimiento total del aceite. La masa final fue obtenida pesando el crisol de muestra, catalizadores y condensadores antes y después del experimento. La masa del gas fue calculada a partir de los datos de la cromatografía gaseosa y del flujo de gases relacionados al índice del flujo de gas de purga de nitrógeno y de la concentración de gas presente en las bolsas de muestras. Hubo una masa insignificante de residuos sólidos restante en el crisol de la muestra luego de la pirolisis y de deposición de coque en el catalizador [22].

El propósito de usar dos catalizadores en etapas uno detrás del otro en capas fue: primero inducir un pre-craqueo de las moléculas largas del HDPE puro, producidas en la pirolisis, en moléculas más pequeñas a través del gran catalizador mesoporoso MCM-41; segundo, las fracciones más pequeñas resultantes producidas en la capa superior pueden entonces entrar en los pequeños microporos del catalizador ZSM-5, para su futuro craqueo, principalmente en fracciones de hidrocarburos en el rango de la gasolina [22].

Un alto contenido de producto gaseoso fue observado cuando el catalizador zeolita ZSM-5 fue cargado solo, mientras que un alto contenido de producto combustible fue producido sobre el catalizador MCM-41. El mismo tiene un índice Si: Al más bajo que

el catalizador zeolita ZSM-5; 4. Reduciendo el índice Si: Al sirve para incrementar la acidez de la superficie del catalizador mediante el incremento de la concentración de Al. La acidez del catalizador provee la actividad catalítica, mientras que el tamaño del poro provee la selectividad de forma. Cambiando el índice Si: Al es posible cambiar el número de sitios ácidos. Esto sugiere que la performance del catalizador ZSM-5, que tiene un bajo número de sitios ácidos, mejora la producción de gases debido a la alta actividad de corte de las uniones C-C. Mientras que la acidez del MCM-41 fue apropiada para el craqueo del polietileno en hidrocarburos líquidos [22].

Los productos obtenidos de la pirolisis catalítica de los HDPE puro, a diferentes concentraciones de MCM-41: zeolita ZSM-5, muestran solamente pequeñas diferencias en el rendimiento del gas y el aceite en relación a las diferentes proporciones usadas de catalizadores MCM-41: ZSM-5. Un pequeño incremento en el rendimiento del aceite y una disminución en el del gas son sugeridos cuando se incrementa la cantidad de catalizador MCM-41 introducido en la mix. Sin embargo, hubo diferencias significativas en la composición de los productos gaseosos y aceites en relación a los diferentes índices usados de los catalizadores MCM-41: ZSM-5 [22].

Los principales gases producidos fueron C_2 , C_3 y C_4 . El porcentaje de gases C_2 decrece con el incremento de la concentración de MCM-41, mientras que los gases C_3 - C_4 se incrementan con el aumento del contenido de MCM-41 en el catalizador utilizado [22].

Un notable decrecimiento en la cantidad de gases C_2-C_4 a partir de la pirolisis catalítica de los HDPE para el índice MCM-41: ZSM-5 de 7:1 corresponde a la baja proporción de ZSM-5 en el promedio [22].

La composición de los aceites está muy influenciada por los diferentes índices que se utilizan de los catalizadores MCM-41 y zeolita ZSM-5. El aceite producido a partir de la pirolisis catalítica usando como catalizador el MCM-41 fue mayormente alifático, en contraste, usando la zeolita ZSM-5 como catalizador, el aceite producido fue principalmente aromático [22].

El contenido aromático del aceite obtenido decrece con el incremento del MCM-41 en la proporción. EL mismo puede ser usado en conjunto con la zeolita ZSM-5 para optimizar la cantidad de compuestos aromáticos producidos en el aceite como producto final en orden de cumplir con el contenido específico de aromáticos en el combustible comercial [22].

Puede notarse que el uso del catalizador ZSM-5 solo deja una alta cantidad de hidrocarburos en el rango de la gasolina, mientras que el uso del catalizador MCM-41 solo deja hidrocarburos de alto peso molecular [22].

Los productos líquidos principalmente consisten en hidrocarburos que están en el rango de la gasolina de fracción C_8-C_{12} cuando el MCM-41 y ZSM-5 fueron descargados como 2 capas diferentes. Estos descubrimientos realzan que el catalizador MCM-41, con una gran área de superficie y un volumen de poros grandes, contribuye al

craqueo de compuestos largos de hidrocarburos producidos de la pirolisis de los HDPE en moléculas más pequeñas, con lo cual pueden entrar en los poros del catalizador ZSM-5 para las reacciones de reformación. El ZSM-5 transforma la fracción resultante de la capa del catalizador MCM-41 en fracciones de hidrocarburos en el rango de las gasolinas [22].

El orden de las fracciones más altas obtenidas de hidrocarburos en el rango de la gasolina en términos del índice MCM-41: ZSM-5 fue 1:1>3:1>7:1. Cuando una gran proporción del catalizador MCM-41 fue introducido en la segunda capa catalítica del reactor de cama fija, la fracción de alto peso molecular del aceite producido se incrementa. Consecuentemente, la fracción de hidrocarburos en el rango de la gasolina declina moderadamente [22].

Las muestras de desechos plásticos fueron: residuos plásticos de la agricultura (AW, por sus siglas en inglés), plásticos de la construcción de edificios (BB, por sus siglas en inglés), botellas de agua mineral (MWC, por sus siglas en inglés) y residuos plásticos del packaging de comida de los hogares (HFP, por sus siglas en inglés). Más de la mitad de los plásticos usados en la industria de la agricultura son LDPE (65%), cloruro de polivinilo (23%) y baja concentración de otros plásticos. Los residuos de botellas de agua mineral consisten mayormente en polietileno de Tereftalato, pero también en HDPE. El polímero plástico predominante en los residuos del rubro de la construcción es cloruro de polivinilo, poliuretano y polietileno. Un amplio rango de plásticos es usado en el packaging de la comida de los hogares, incluyendo polietileno, polipropileno y polietileno Tereftalato [22].

La combinación de la performance de los catalizadores MCM-41 y ZSM-5 fue efectiva para obtener un rendimiento mayor de aceite, más que de productos gaseosos, a partir de la degradación de los residuos. El rendimiento del aceite derivado de la pirolisis catalítica de las muestras de desechos plásticos fue bajo con respecto a la proveniente de la pirolisis catalítica de los HDPE puros. El orden obtenido en cuanto al aceite producido a partir de las muestras utilizadas fue AW>HFP>MWC>BR. El rendimiento resultante de aceite y gas a partir de la pirolisis catalítica de los residuos fue comparable con el encontrado para el polietileno, reflejando la predominancia del mismo en las muestras. Las mismas producen carbonizado, lo que sugiere la presencia de PET en la mix de desechos plásticos [22].

Los principales gases producidos durante el proceso fueron: C₂, C₃ y C₄. Estos se originan a partir de los AW, BR y HFP, y fueron cercanos a los obtenidos a partir del polietileno puro. Lo que seguramente se debe a causa del alto contenido de polietileno en estas muestras de residuos. Sin embargo, las muestras de MWC producen un alto contenido de carbonizado, probablemente debido al alto contenido de polietileno de Tereftalato [22].

El rendimiento del aceite producido a partir de las botellas de agua mineral (MWC) y de los residuos de packaging de comida de los hogares (HFP), con un alto contenido de hidrocarburos aromáticos (al igual que el BR), en presencia de los catalizadores MCM-41 y zeolita ZSM-5, fue de un 95,14 y 88,74 wt%, respectivamente. La excepción fue para los residuos de la agricultura que produce un elevado contenido de compuestos alifáticos en presencia de los catalizadores en capas [22].

Mediante la utilización de ambos catalizadores ZSM-5 y MCM-41 en un sistema de capas, los productos del aceite líquido fueron mayormente distribuidos en hidrocarburos del rango de la gasolina de C₈-C₁₂. Un elevado contenido de la fracción de hidrocarburos de alto peso molecular fue observado en la pirolisis catalítica de los residuos de la agricultura. Esto puede deberse a la presencia de algunos contaminantes en las muestras de AW que pueden depositarse en los sitios activos del catalizador, y como consecuencia reduce su eficiencia. El descubrimiento en general indica que el sistema de pirolisis catalítica en dos etapas fue efectivo para la producción de hidrocarburos en el rango de la gasolina. Introduciendo el MCM-41 y ZSM-5 como catalizadores arriba y abajo, respectivamente en un sistema de capas promueve un alto rendimiento y calidad del producto líquido cuando el índice MCM-41: ZSM-5 de 1:1 fue usado, un aceite altamente aromático fue producido consistiendo en un 95,85 wt% del aceite, con más de un 97 wt% de compuestos aromáticos en el rango de C₈-C₁₂. Un aceite con tan alto contenido aromático puede ser problemático para el uso directo como combustible de gasolina [22].

3.3.MARCO LEGAL EN ARGENTINA

Algunas de las siguientes leyes y resoluciones vigentes en la República Argentina son de interés para el presente proyecto:

- Resolución N° 407/2019 de la Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable: En donde se establece los lineamientos del manejo ambientalmente racional de los plásticos en todo su ciclo de vida [23].

- Resolución N° 290/2021 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible: Se establece la creación del Programa Nacional de Fortalecimiento de la Economía Circular, Inclusiva, Comunitaria y Local PRECICLO [24].
- Resolución Conjunta N° 3/2019 de la Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable y Ministerio de Producción y Trabajo: En donde se establece la valorización de residuos- Procedimiento para importación [25].
- Ley Provincial N° 1114-L de San Juan: En donde se establece la adhesión de la Provincia de San Juan a la Ley Nacional N° 25916, sobre Gestión Integral de Residuos Domiciliarios [26].
- Ley Provincial N° 13055 de Santa Fe: En donde se establece el concepto de “basura cero” como principio fundamental para la gestión de los residuos sólidos urbanos [27].
- Ley Provincial N° 10311 de Entre Ríos: En donde se establece la Ley de Gestión Integral de los Residuos Sólidos Urbanos [28].
- Ley Provincial N° 5970 de Mendoza: En donde se establece la erradicación de basurales a cielo abierto en terrenos municipales [29].
- Ley Provincial XI N° 50 de Chubut: En donde se establece las exigencias básicas de protección ambiental para la gestión integral de los residuos sólidos urbanos [30].
- Ley Provincial N° 9088 de Córdoba: En donde se establece la gestión de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) y residuos asimilables a los (RSU) [31].
- Ley Provincial N° 5491 de Rio Negro: Se establecen los objetivos y procedimientos de protección ambiental aplicables a la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos (GIRSU) [32].

- Ley Provincial N° 5681 de Catamarca: Establece la creación de la Agencia de Residuos Sólidos Urbanos de Catamarca [33].
- Ley Provincial N° 1854 de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA): Se establece la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos [34].
- Ley Provincial N° 5966 de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA): Se establece la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos [35].
- Ley Provincial N° 7034 de Chaco: Establece los procedimientos de Gestión Integral de los Residuos Sólidos Urbanos [36].
- Ley Provincial N° 2829 de Santa Cruz: Donde se establece el tratamiento y disposición final de los Residuos Sólidos Urbanos [37].

4. DESARROLLO

4.1. MÉTODO A DESARROLLAR

En base a lo visto en la Sección 3.2 (Degradación termo-catalítica de los residuos plásticos) en el presente trabajo un método óptimo a implementarse puede ser el presentado como “Caso 2” que, a grande rasgos y como se vio en la sección mencionada, se enfoca en la conversión de los residuos plásticos en combustible de hidrocarburos de baja emisión a través de dos procesos denominados: craqueo al vacío y catalítico (en el cual se usó como catalizador el carbón activado de tres maneras diferentes: solo, con carbón granulado y con óxido de calcio). El material plástico utilizado como materia prima fue recolectado de sitios en donde se acopian materiales de empaque. Los mismos son destinados para pirolisis y fueron disgregados de dos maneras distintas, por un lado, como plásticos de un único tipo, y por el otro, como una mezcla de distintos plásticos usados para la alimentación del reactor batch a escala de laboratorio [13].

Las moléculas de hidrocarburos generadas a partir de la materia prima recolectada, producidas por el proceso de pirolisis, son separadas bajo el impacto del catalizador mencionado en el párrafo anterior, dentro del reactor a una temperatura de entre 70 a 240°C. El proceso de reducción tiene lugar a temperaturas de entre 500-600°C, y a 240°C en presencia de catalizador. El análisis de los productos de pirolisis sugiere que pueden ser usados como una alternativa viable en los motores fuel [13].

En cuanto a detalles del proceso los residuos plásticos fueron recolectados de varios lugares alrededor del vecindario. En donde los polietilenos de alta densidad (HDPE, por

sus siglas en inglés) se recolectaron en forma de contenedores para la basura, los polietilenos de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) como bolsas de plásticos de baja calidad ya utilizadas. Mientras que los poliestirenos (PS, por sus siglas en inglés) se juntaron a través de los cubiertos descartables, los polipropilenos (PP, por sus siglas en inglés) se juntaron como residuos de envases plásticos y los polietilenos de tereftalato (PET, por sus siglas en inglés) se recolectaron a partir de botellas de plásticos usadas [13].

Los desechos materiales plásticos son triturados y lavados minuciosamente con agua de canilla. Lo que ayuda a aumentar el área superficial del material que está en contacto con el catalizador durante la pirolisis [13].

En cuanto al catalizador, no solo influye en la estructura de los productos obtenidos, sino que también en su rendimiento. Debido al alto grado de microporosidad del mismo, solo un gramo de carbón activado tiene un área de superficie superior a $500 \text{ m}^2/\text{g}$, que se determinó por adsorción de gas nitrógeno [13].

Respecto al proceso de pirolisis, es una tecnología de conversión avanzada, que tiene la capacidad de producir un combustible limpio, de alto valor calorífico, a partir de un flujo con una amplia variedad de biomasa y residuos. En donde se da una descomposición termo-catalítica de material orgánico a altas temperatura en ausencia de oxígeno. Este procedimiento provee varias ventajas operacionales, medioambientales y económicas. Bajo presión y calor las cadenas largas de polímeros, compuestas por oxígeno, hidrógeno y carbono, se descompone en cadenas más cortas de hidrocarburos,

con una longitud máxima de alrededor de 18 carbonos. Las moléculas de los mismos son divididas bajo el impacto del convertidor catalítico dentro del reactor a una temperatura de entre 70-240 °C. La temperatura requerida en el proceso se reduce de los 500-600 °C a 240° C. El rendimiento más alto obtenido de combustible líquido fue alrededor del 98% [13].

La destilación es el método para separar mezclas, basada en la diferencia de volatilidades. El aceite que se recolecta del proceso de pirolisis contiene varios porcentajes de gases y de densidades de aceite. La presencia del catalizador ha mejorado el medio para reflujo y luego destilado para obtener tres fracciones: gas, aceite liviano y aceite pesado [13].

El catalizador que se usó en el proceso fue primero disuelto en una cierta cantidad de agua y se calentó a unos 80 °C. El material residual se separó. Y el catalizador fue secado a unos 80 °C aproximadamente utilizando un horno de calentamiento y utilizado en la próxima reacción batch [13].

Para realizar el proceso anteriormente explicado se han utilizado un amplio rango de reactores a escala laboratorio, en donde se operaron de manera batch. Una alternativa entre la anteriormente mencionada y una operación semi-batch, es el método al vacío, lo que causa la reducción de la temperatura de reacción que tiene lugar en el matraz de fondo redondo de borosil. En donde dos tipos de alimentación fueron empleados: por un lado, se utilizaron los distintos tipos de plásticos de manera individual, y por el otro se usó un mix de plásticos [13].

El residuo plástico pre-procesado fue transferido dentro de un matraz vacío de fondo redondo de borosil con una capacidad de 1000 mL. Una vez cargada la materia prima, se conectó la abertura del matraz a un condensador, el cual a su vez está conectado a un adaptador receptor. El matraz está fijado a una manta calentadora. El aceite obtenido es recolectado en el extremo inferior. Durante todo el proceso la temperatura fue mantenida en el rango de entre 30 a 240 °C y la presión del vacío fue mantenida en 300 mm Hg. Una bomba al vacío es usada para generar el mismo dentro del matraz de fondo redondo. La temperatura se fue incrementando acorde con el gradiente. El aceite condensado se recogió en un colector para el mismo. Lo obtenido se sometió a reflujo y se volvió a destilar. Luego de la destilación se obtuvieron tres tipos de fracciones. Todo el proceso de pirolisis toma unos 45 min. en completarse. En la Figura 2 se representa un esquema de la técnica detallada en los párrafos anteriores [13].

Los productos líquidos se analizaron por cromatografía gaseosa, con un detector de ionización de llama (GC-FID, por sus siglas en inglés). Además, para hacer más preciso el análisis cualitativo se realizó un GC-FID de hidrocarburos totales de petróleo (TPH, por sus siglas en inglés). Cada fracción producida fue sujeta a análisis por separado de punto de inflamabilidad, de ignición y densidad. Los resultados obtenidos por la técnica descrita se compararon con el GC-FID reportado para el petróleo comercial. El efecto de la temperatura depende del aumento del tiempo necesario para llevar a cabo el proceso de pirolisis [13].

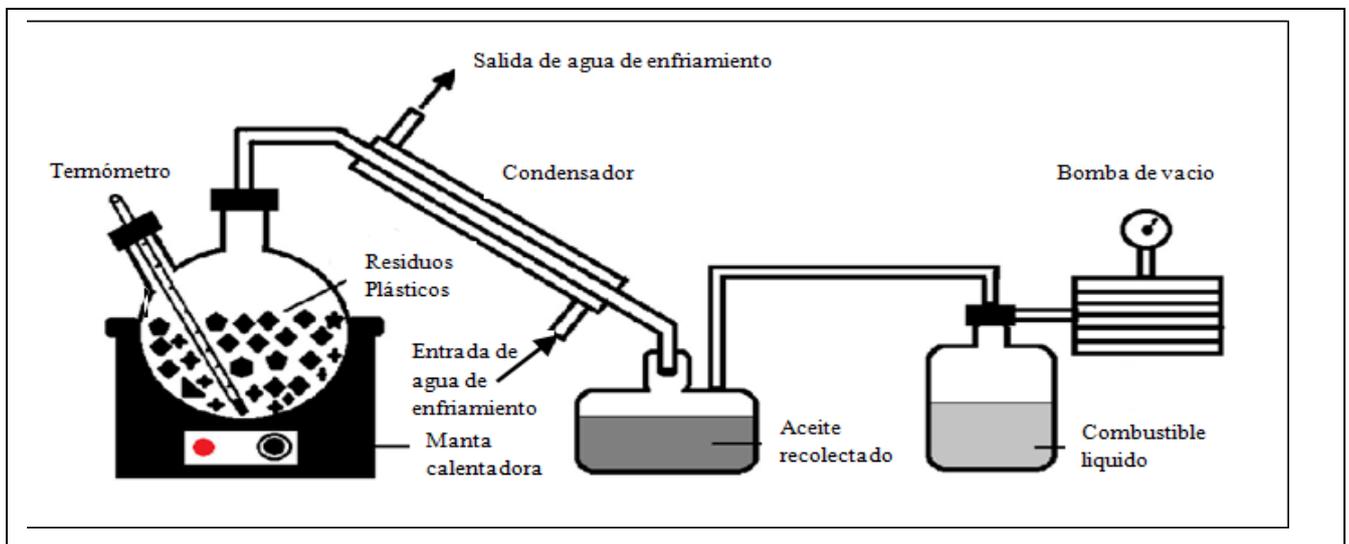


Figura 2 - Gráfico del proceso de producción de combustible líquido a partir de los residuos plásticos

Fuente: Senthil Kumar, P.; Bharathikumar, M.; Prabhakaran, C.; Vijayan, S.; Ramakrishnan, K. 2017. Conversion of waste plastics into low-emissive hydrocarbon fuels through catalytic depolymerization in a new laboratory scale batch reactor.

Algunos proveedores que pueden utilizarse para obtener los reactivos y materiales necesarios para el proceso descrito en la presente sección son los siguientes:

- Centauro Alpha S.R.L.
- Biopack- Marca de Sistemas Analíticos S.A.
- REFIL
- Merck Millipore
- Omnilab S.R.L.
- Labmed
- Interchemistry
- Científica Nacional
- OneLab
- IANUS S.A.

- Rietbel
- Cicarelli Laboratorios
- Química Córdoba S.A.
- Chemical Center

4.2. LA INDUSTRIA DEL RECICLADO EN ARGENTINA

En relación a la generación de RSU se puede destacar las estimaciones realizadas por la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable (SAyDS) en el año 2005, en donde se había determinado que en el año 2004 se produjeron en Argentina un total aproximado de 12325 miles t/año, presentando una diferencia significativa entre las distintas provincias, basada fundamentalmente en el factor poblacional. Cuyo valor medio de Generación Per-Cápita Diaria (GPCD) oscilaba de entre 0,91 y 0,95 kg/hab./día, en donde el máximo se presentaba en 1,52 kg/hab./día, ubicado en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y el mínimo en la provincia de Misiones con una valoración de 0,44 kg/hab./día [38].

Para la Argentina, en el año 2005, en base al Índice de Riesgo Ecológico (ERI, por sus siglas en ingles), y habiéndose tenido en consideración la tendencia de aquel momento de crecimiento poblacional y su relación directa con la producción de los RSU, se estimaba que para el 2025 habría un crecimiento del 29% de los mismos, similar al aumento de habitantes. Esta tendencia estaba prevista si el crecimiento económico del país se mantenía cercano a un 8% anual, que venía presentando el país desde el 2003 [38].

En cuanto al contenido de los RSU, en el año 2005, los mismos tenían en promedio un grado de humedad superior al 50%, y un porcentaje similar, aunque en seco, de materia orgánica, con un 15 a 25% de papel y cartón [38].

Respecto al procesamiento de los residuos existentes en aquel momento, especialmente en las áreas metropolitanas y en algunos puntos de la República Argentina, había plantas fabriles dedicadas a la industrialización de los materiales segregados, que pudieran ser reciclados o reusados, entre los que se destacaban los plásticos, vidrios, textiles, metales, papel, cartón y otros. Estos materiales, salvo excepciones, eran entregados a las fábricas por intermediarios que, a su vez, los recibían de trabajadores informales. En algunas localidades se practicaba la segregación y recolección diferenciada domiciliaria, con lo cual el sistema se hacía mucho más eficiente, mejorando notablemente el rendimiento. En aquel momento se habían detectado instalaciones para producir compost en Gran Buenos Aires, Gran Córdoba y Gran Rosario, aunque su práctica formal estaba más difundida en pequeñas ciudades [38].

En el transcurso del año 2005, la mayoría de los rellenos sanitarios existentes en aquel momento realizaba la desgasificación pasiva de los módulos, mediante chimeneas de venteo. Para ese entonces empezó a surgir en el país iniciativas para utilizar sistemas activos de desgasificación y quema, sin perjuicio de su aprovechamiento para la utilización energética. Incentivados estos proyectos por el Mecanismo de Desarrollo Limpio que eran previstos en el Protocolo de Kyoto, que permitía certificar la cantidad de gases tratados y emitía los bonos correspondientes para comercializarlos en el

mercado internacional. Pudiéndose obtener de esta manera financiamiento adicional para solventar el manejo de los RSU [38].

En aquel momento se realizaron pruebas pilotos a pequeña escala para el aprovechamiento eficaz del biogás como fuente energética u otros usos, aunque una ecuación económico-financiera aceptable no es fácil para lograr dicho objetivo. Por su parte, en la República Argentina hasta Julio de 2005, la Oficina Argentina del Mecanismo para un Desarrollo Limpio (OAMDLC), había aprobado dos proyectos de desgasificación en los rellenos sanitarios de Olavarría y Villa Dominico, ubicados en la Provincia de Buenos Aires [38].

Según datos aportados por la Estrategia Nacional para la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos (ENGIRSU) (SAyDS, 2005), sobre un universo de 130 municipios, la información respecto de los métodos de disposición final utilizados según el tamaño del municipio indicaba que en los que tenían hasta 50000 habitantes predominaban los basurales a cielo abierto. A medida que se incrementaba la cantidad de habitantes por municipio, los basurales semicontrolados aparecen como la principal opción para la disposición final y, en menor medida, los rellenos sanitarios [38].

Durante el año 2006 las empresas recicladoras tenían plantas en 12 provincias del país. En donde comenzó el surgimiento de programas rurales y urbanos de reciclaje, los cuales empezaban en los hogares y terminaban en la elaboración de gránulos, hojuelas o de algún producto terminado para consumo interno o exportación [39].

El primer gran ensayo respecto a un programa de tratamiento de residuos comenzó en el año 2004, en Buenos Aires, abarcando un área de 100 manzanas en donde los vecinos empezaron por separar los residuos secos [39].

El proceso de recolección continuaba con los galponeros o acopiadores y terminaba en las empresas de reciclado donde se hacía la valorización o separación de los materiales, para luego transformarlos en productos nuevos. Las mismas trabajaban con PET, PEAD, PVC, PEBD, PP, PS y otros plásticos tales como Policarbonato (PC), Poliamida (PA), Acrilonito Butadieno Estireno (ABS, por sus siglas en inglés), Estireno Acrilonito (SAN, por sus siglas en inglés), EtilVinilAcetato (EVA), Poliuretano (PU) y PoliMetilMetacrilato (PMMA) [39].

El proceso más utilizado, durante el 2006, en el país, era el reciclado mecánico, mediante el cual los desechos plásticos post-consumo se convertían en gránulos que se reutilizaban en la fabricación de nuevos productos. A partir de ese mecanismo, en Argentina se fabricaban toda una serie de productos de altísima calidad para consumo interno y exportación: desde bolsa de residuos, zunchos, botellas sopladas y juguetes, hasta productos para la industria textil, alimenticia, automotriz y de la construcción [39].

En el 2006 el reciclado del PET había tenido un rápido y eficaz desarrollo en esos últimos años. Esto se veía reflejado en el crecimiento de empresas como Reciclar S.A., la cual exportaba en ese momento casi el 90% de sus productos a China y Alemania. Además de la formación de ARPET, una asociación civil sin fines de lucro, creada por

industrias fabricantes de resinas PET, transformadores, proveedores de equipamiento industrial y recicladores. Cuyo objetivo era (y es en la actualidad) reforzar los programas existentes de recolección diferenciada y extenderlos hacia otros municipios [39].

En aquel momento se preveía que el aumento de la fabricación de nuevos productos plásticos a partir del reciclaje seguiría creciendo. Por aquel entonces la industria argentina había empezado a fabricar fibras de poliéster, utilizándolas para la fabricación de escobas, bandejas y envases, que anteriormente eran importados. El PET molido también se usa como aditivo para la elaboración de materiales de construcción, como ladrillos o vigas de hormigón [39].

Según el documento realizado en el marco de la ENGIRSU en el periodo 2005-2010, los residuos orgánicos, el papel y vidrio redujeron su presencia, mientras que la proporción de plásticos aumentó, en concordancia con la tendencia mundial [38].

Según una encuesta realizada por el Centro de Implementación de Políticas Públicas para la Equidad y el Crecimiento (CIPPEC), en el año 2012, los municipios que pudieron complejizar el manejo de los residuos, fueron aquellos que incorporaron instancias de tratamiento o recuperación de los RSU y que dispusieron sus desechos en rellenos sanitarios [40].

El tratamiento se realizaba, por lo general, a través de cooperativas de recuperadores de residuos, según el estudio realizado por el CIPPEC. En el mismo se destaca que los

municipios de Barranqueras (Chaco), Junín (Buenos Aires) y San Isidro (Buenos Aires) declaraban no tener conocimiento de cooperativas trabajando con los RSU en sus territorios. De los 17 casos restantes en estudio, 7 manifestaban conocer cooperativas formales, otros 4 no formales y 6 no incluían datos al respecto. Además, aquellas que poseían una relación formal con el municipio tenían instalaciones (plantas de separación o galpones) para llevar adelante su trabajo. De aquellas cooperativas que tenían relación formalizada con el municipio, las mismas declaraban que recuperaban las siguientes cantidades de residuos [40]:

- 1040 t/mes Bahía Blanca
- 300 t/mes Córdoba
- 55 t/mes General Pico
- 130 t/mes Morón
- 130 t/mes Rafaela
- 78 t/mes Salta
- 900 t/mes Tigre

En relación a las instalaciones que existían en aquel momento, de los municipios que habían sido entrevistados, diez manifestaron que poseían infraestructura propia para la clasificación de residuos. Con lo que se podía deducir que al menos 3 municipios contaban con espacios de recuperación que no eran operados por cooperativas [40].

Con respecto a los materiales que se recuperaban, la mayoría de los municipios que lo realizaban se enfocaban en primer lugar en el papel y cartón, y luego en los plásticos.

Solo tres afirmaban realizar algún tipo de aprovechamiento de materiales orgánicos [40].

Se denomina índice de recuperación al porcentaje de residuos recuperados a través de cooperativas formales, en relación con el total de los residuos generados por mes. Según los municipios que habían sido entrevistados en la encuesta CIPPEC, Bahía Blanca alcanzaba el mayor índice de recuperación de desechos, con el 10% sobre el total de residuos generados. En términos generales, los índices de recuperación de los RSU eran insuficientes, en donde el 90% eran enviados a disposición final. Algunos datos obtenidos fueron los siguientes [40]:

- Bahía Blanca: 10%
- Córdoba: 0,52%
- Morón: 1,11%
- Rafaela: 2,17%
- Salta: 0,46%
- General Pico: 8,46%
- Tigre: 8,65%

A partir de la información revelada por la encuesta CIPPEC, de 20 municipios que se habían encuestado, 16 disponían de rellenos sanitarios, 3 en basurales a cielo abierto y solo uno utilizaba ambos sistemas. Esto evidenciaba un avance significativo respecto de las cifras que se habían proporcionado en la ENGIRSU (SAyDS, 2005) [40].

En ese momento de los dieciséis municipios que poseían rellenos sanitarios, seis se encontraban en el gran conglomerado urbano de Buenos Aires y utilizaban, por lo tanto, el del CEAMSE. En el resto de los casos y habiéndose tomado en cuenta la información aportada de la ENGIRSU (SAyDS, 2005), se observó que no existía una tendencia a la regionalización de la disposición final de residuos, es decir, desarrollar rellenos sanitarios entre varios municipios. Los casos en los que se detectaban o existían planes para su implementación, eran en los grandes conglomerados urbanos de la Argentina [40].

Con respecto al tema tratado en el párrafo anterior según la ENGIRSU (SAyDS, 2005), existieron varios ejemplos de regionalización con mayor o menor grado de avance y éxito en las provincias de Córdoba, La Pampa, La Rioja, Mendoza, Misiones, Salta, Santa Cruz y Buenos Aires. En la mayoría de los casos, los planes y programas tuvieron serias limitaciones para su implementación o ya no estaban más vigentes por las cuestiones que fueron identificadas a través de la encuesta CIPPEC: factores institucionales, problemas de financiamiento, efecto “No en mi patio trasero” (NIMBY, por sus siglas en ingles), y las grandes distancias entre los municipios [40].

Durante el año 2012 el mercado de materiales recuperados en la Argentina no estaba adecuadamente desarrollado. En muchos casos, su comercialización se realizaba en mercados informales y las empresas que trabajaban en el reciclaje solían desarrollar sus actividades en un marco de escasos incentivos [40].

En el año 2015, tal como se mencionó en la Sección 2 (Introducción) del presente trabajo, según el análisis realizado por la Cámara Argentina de la Construcción sobre el estudio de Estrategias y Factibilidad de la Gestión de Residuos Sólidos Urbanos para la República Argentina, se pudo observar que el segundo componente más abundante en los RSU eran los plásticos, siendo el primero los desechos alimenticios. En el mismo informe se destacaba que en el país se generaban 44623 t diarias de RSU, de ese total, más del 40% eran incorrectamente tratados y dispuestos, produciendo graves daños a la salud pública y al medio ambiente, estimándose en aquel momento que entre el 50 y el 55% de la población contaban con un sistema adecuado de vertedero controlado y/o relleno sanitario. La producción per-cápita promedio de RSU en la Argentina era de 1,036 kg/hab./día. Se estimaba que la cantidad de materiales potencialmente reciclables sería del 11%, y que la generación de RSU para el país aumentaría a 67322 t en el próximo decenio [7].

El estudio realizado por la Cámara Argentina de la Construcción en el año 2015, mencionado en el párrafo anterior y en la Sección 1 (Introducción), también destaca que, en base a datos recabados de diferentes plantas de separación y reciclaje, la eficiencia de recuperación oscilaba entre el 4 y 7 % del total de RSU ingresados a la planta. Contando en aquel momento con 184 establecimientos para la recuperación y reciclaje, que tenían capacidades menores a 100 t por día de tratamiento, con una capacidad promedio de 50 t diarias [7].

En el año 2015 aproximadamente entre el 55 y 60% del total de los desechos que se generaban en el país eran dispuestos en vertederos controlados y rellenos sanitarios,

mientras que entre el 35 y 40% de residuos restantes eran vertidos en basurales a cielo abierto [7].

A partir de las cifras que se desprenden del estudio de Mapas Críticos de Gestión de Residuos, realizado en 2016 por la Dirección Nacional de Gestión Integral de Residuos (DNGIR), se observa que eran pocos los departamentos provinciales que contaban con algún sistema de separación en aquel momento, teniendo un promedio del 37%. Se destacaban las provincias de la región Centro, que eran también las que más RSU generaban, con altos índices de tratamiento, por arriba de la media nacional, a excepción de Córdoba (15%). En el resto de las regiones estos porcentajes eran dispares, en donde a veces se alcanzaban valores superiores a un 50% y en otras inferiores al 20%. San Juan (58%) y Chaco (52%) sobresalen en Cuyo y el NEA. En cambio, de 17 departamentos de Tucumán, solo uno se encarga del tema (6%). Mientras que, en Jujuy, de 16, solo dos lo hacen (13%). Hay provincias donde el número es aún más bajo. Formosa es la única que no tiene ni un solo sistema de separación y Corrientes es la que sigue, con el 4% (de 25, solo uno cuenta con técnicas de este tipo) [41].

Con respecto a la industria del reciclado se puede mencionar que en el año 2017 en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires existían múltiples puntos de acopio transitorios de materiales secos o reciclables: campanas y puntos verdes (con y sin atención al público) y tótems. Asimismo, había zonas donde el material era recolectado puerta a puerta por Cooperativas de Recuperadores Urbanos. El material recolectado de todos los sitios de captación mencionados anteriormente, eran trasladados a centros especializados para su

separación por fracciones, denominados los mismos Centros Verdes, que eran operados por las mismas cooperativas mencionadas anteriormente [42].

Durante el 2017, lo que estaba relacionado al tratamiento de los RSU en CABA disponía de un Centro de Reciclaje, el cual contaba con 5 plantas de procesamiento de residuos [42]:

- Planta de áridos y restos de construcción: Procesaba en promedio 3000 t diarias
- Planta de tratamiento de residuos forestales: Procesamiento de los resto de poda de la Ciudad. Tenía una capacidad de 100 t diarias
- Planta de PET: Procesamiento de botellas PET. Poseía una capacidad para tratar 10 t por día
- Planta de orgánicos: Recepción de materiales orgánicos, de los cuales, a través de reactores, se obtenía un producto bioestabilizado, que se utilizaba como enmienda orgánica. Tenía la capacidad de procesar 30 t por día.
- Material Recovery Facility (MRF, por sus siglas en inglés): Denominado también como Centro Verde Semi-automatizado, caracterizado por utilizar tecnología de vanguardia para clasificar y separar de forma semiautomática aproximadamente 10 t por hora de residuos secos. En ese momento comenzaba a funcionar una segunda planta con esta tecnología en el barrio de Barracas. Se esperaba inaugurar una tercera planta en el año 2019 que estaría ubicada en el barrio de Saavedra.

Se puede remarcar el dato que en CABA eran 400 t por día las que se recuperaban de residuos en el año 2017, de un total producido de 6500 t diarias. Teniendo como objetivo en aquel momento que para el año 2019 se duplicara esa cantidad de material recuperado. Según un estudio realizado por la Facultad de Ingeniería de la UBA, se podía reciclar al menos el 11,5% de los residuos de la Ciudad [42] [43].

Tras 10 años de reglamentada la Ley de Basura Cero en CABA, en el 2017, se notó un incremento en la basura enviada hacia el relleno sanitario Norte III, ubicado en el partido bonaerense de San Martín, tras 5 años de caída. Según los datos del CEAMSE, se habían generado 44000 t extras de desechos, de los cuales 6000 no pudieron recuperarse y fueron al vertedero, lo que significó un 0,6% más que en 2016 [41].

Asimismo, las cifras de la Dirección General de Estadísticas y Censos, pertenecientes al Ministerio de Hacienda de la CABA, evidenciaban que en los últimos 20 años se produjo la misma cantidad de basura per cápita. Además, cabe destacar que desde el 2014 había aumentado la capacidad de tratamiento de 700 t a 1050 t diarias, lo que representaba un aumento en el recupero de un 38,04% que había en el 2014 a un 60,9% en el 2017 [41].

Durante el año 2018 en la Argentina se reciclaban 225000 t de plásticos por año, lo que significaba un 24% del material disponible, según cifras aportadas por esa industria, lo cual significaba que se desconocía el destino del 76% restante, que probablemente fuera a rellenos sanitarios junto con la basura domiciliaria, aunque un buen porcentaje

termina en el ambiente. Según Ecoplas en ese momento la capacidad propia de la industria funcionaba a un 54% [44].

Un dato a destacar en el año 2018 respecto de los residuos plásticos, en el sector de los PET, es que pasaron de tener un porcentaje de recolección de entre 30-35% a un 20-25%. Esta disminución se considera que se debió a variaciones en el precio del petróleo, que hizo bajar el precio de los commodities, lo cual produjo en ese momento una disminución en el valor de las botellas post-consumo, lo que producía la desincentivación a que los recuperadores las levantaran. Otro factor influyente fue el alto costo de los fletes [44].

Según el análisis de la Facultad de Ingeniería de la UBA (FIUBA) se observó que, dentro de los componentes de los residuos, los plásticos presentaban un crecimiento sostenido durante esos últimos 35 años [44].

El índice de reciclado para el año 2018 arrojó que 241000 t de plásticos habían sido recicladas y recuperadas mecánicamente en la República Argentina, lo que representaba un 26% del total sobre los envases, embalajes y packaging plásticos. El total del material plástico recuperado en ese momento fue de 251000 t, de las cuales 1000 t se habían aprovechado de forma energética en hornos de cemento, mientras que el volumen restante se había reciclado de manera mecánica, como se mencionó en la oración anterior. Dicho tonelaje se había cuadruplicado en esos últimos 15 años [45].

Durante ese año la capacidad ociosa de la industria plástica recicladora era de un 60%, atribuido a la falta de políticas públicas y la baja separación de residuos que existía en el país [45].

El promedio diario de generación de residuos por habitante era de 1,03 kg en la República Argentina en el año 2018, lo que equivalía a un total de casi 45000 t de desechos producidos por día (una tonelada cada dos segundos) y alrededor de 16,5 millones cada año [41].

El estudio de calidad de los RSU del Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA), elaborado por la Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado (CEAMSE) y la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (FIUBA) dio en su momento como resultado que en CABA se reciclaba un 46% de las 6000 t diarias de desechos que se generaban, pudiendo ser el número superior, ya que el 40% del material que llegaba a los rellenos sanitarios era potencialmente reciclable [41].

Según dicho estudio del 40% de materiales que se mencionó en el párrafo anterior, un 17% correspondía a papel y cartón, un 19% eran plásticos, un 3% a vidrios y el 1% eran metales. El 60% restante está representado por un 41% de alimentos, un 5% de textiles, un 4% de pañales y apósitos descartables, más de un 10% de materiales catalogados como “otros”, debido a que cada categoría no supera el 1% [41].

De acuerdo al Diagnóstico de la Gestión Integral de RSU en Argentina, del Banco Mundial, Buenos Aires (19665 t/día), la CABA (5792 t/día), Córdoba (3780 t/día) y Santa Fe (3525 t/día) eran los distritos que más basura producían [41].

Los datos que se manejaban en aquel momento evidenciaban que los ciudadanos que separaban los residuos no superaban el 20%. Muchas de las ciudades no estaban preparadas para que sus habitantes realicen la clasificación de residuos debido a que contaban con una baja cantidad de contenedores [41].

La Ciudad Autónoma de Buenos Aires, durante el 2018, era la única ciudad del país que disponía de un complejo para el reciclado, integrado por 5 plantas de tratamiento para distintos tipos de residuos, en las que se trataban 2400 t diarias de materiales áridos, en donde el 95% eran recuperadas. De residuos forestales se procesaban 80 t diarias, de las cuales un porcentaje se utilizaba para compostar y el resto se rehusaba en el espacio público. En cuanto a los desechos orgánicos se trataban 10 t a diario, donde la mitad se destinaba al compostaje. Mientras que 14 t por día de PET se procesaban para uso industrial [41].

En el año 2019 se registró una mejora en los índices respecto a la gestión integral de residuos sólidos urbanos a nivel nacional, aunque se evidenciaba un patrón heterogéneo a lo largo y ancho del país [46].

Durante ese año en Argentina el promedio de generación diaria de residuos era de 1,15 kg per cápita, lo que representaba unas 49300 t diarias, y alrededor de 18 millones

de t anuales. En relación a la cantidad enviada de RSU a disposición final en el 2019, solo en el AMBA se habían dispuesto 7.025.602 t [46].

Del total de desechos que recibía el CEAMSE para su tratamiento en 2019, el 26% provenía de CABA (que representaba 1.838.873 t), el 68% correspondía a los enviados por los municipios que integran el AMBA (que significaba 4.769.478 t) y un 6% que provenía de generadores privados. Se estimaba que del total de residuos generados y recolectados por el Servicio Público de Higiene Urbana (SPHU) el 9,8% sería material potencialmente reciclable [46].

Los materiales potencialmente compostables tenían un porcentaje mayor al 40%, siendo factible la utilización de metodologías de tratamiento biológico para disminuir el volumen y peso de los residuos que eran dispuestos en los rellenos sanitarios. Los desechos que correspondían a papeles y cartones se mantenían en una constante entre el 13 y 20% del total. Los plásticos habían sufrido un incremento en el porcentaje en que se encontraban presentes dentro de los RSU, donde pasaron de representar un 2%-3% en el año 1972 a tener entre un 15-20% en el año 2019. El vidrio mantenía una presencia constante con un valor sostenido en el tiempo del orden de entre 3 y 6%, mientras que los pañales y apósitos descartables mantenían una presencia creciente desde el 2001, alcanzando valores del 11% [46].

Según la ONU, la cantidad de residuos que se reciclaban en la Argentina alcanzaban alrededor de un 6% [46].

Con respecto a los datos que habían sido aportados por el CEAMSE, correspondientes a los Complejos Ambientales de Ensenada y Norte III, se observó una mayor diversificación en este último, aunque en ambos casos seguía predominando el material bioestabilizado [46].

Si se analiza la evolución de la producción y consumo del papel y cartón durante esos últimos años a nivel nacional, se observaba que se mantenía constante (predominando el consumo para el embalaje), en donde había un mayor consumo que producción. Y según datos disponibles en el 2019, se destaca que un 48% de cartón y papel había sido recuperado y reciclado [46].

En lo referente a los materiales plásticos en el país se valorizaban unas 250000 t por año, en el 2019, de las cuales unas 240000 t eran recicladas mecánicamente y 10000 t se destinaban a recuperación energética en hornos de cemento. La Cámara de la Industria de Reciclados Plásticos (CAIRPLAS) contaba con 16 industrias socias, mientras que un relevamiento realizado por Ecoplas identificaba 40 recicladores a lo largo de todo el país. La mayor actividad se encontraba centralizada en la provincia de Buenos Aires [46].

Se evidenciaba graves problemas ambientales en Argentina en materia de servicios públicos de saneamiento, en donde gran parte de los municipios poseían sistemas de disposición final irregulares, que generalmente enviaban sus residuos a basurales a cielo abierto. Se estimaba que existían 500 de ellos dispersos entre las distintas jurisdicciones provinciales [46].

La Argentina era uno de los países con mayor consumo de plástico por habitante de Latinoamérica (42 kg/hab.), según datos del 2019 provistos por la Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP). Para abastecer esta demanda, se producían más de 1.162.000 t por año y se importaban otras 882.600 t, lo que redundaba en un mercado de alrededor de 1.591.000 t de plásticos consumidas en el año [47].

Durante ese periodo el reciclado de plástico en el país había tenido un crecimiento en los últimos 15 años, con alguna meseta y se estimaba que seguiría creciendo por el incremento de la demanda por parte de los usuarios [47].

Del total de plástico que se consumían en el año 2019 en la República Argentina, unas 1.766.600 t, el 13% se reciclaba, representando unas 232.900 t [47].

En los años de pandemia aumento el uso del plástico como materia prima, sumado a la devaluación de la moneda local, significo que muchos proveedores de dicho material no quisieran entregar los pedidos, por lo que el reciclaje recobro valor. A su vez esta práctica viene acompañada con las necesidades que plantea la agenda social [48].

Durante el 2021 hubo 5 veces más de plástico reciclado que en 2003. En el año 2020 se recuperaron 282 mil t de plásticos. De las cuales 258 mil t se reciclaron de manera mecánica y 24 mil t como recuperación energética en hornos de cemento [48].

La suba que se produjo en el precio de la tonelada de polietileno trajo como consecuencias un impulso en el movimiento del volumen de la industria, dejando

mejores réditos, posibilitando mejorar las ganancias de todos los que participan, incluyendo quienes rescatan los envases de entre la basura [48].

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De lo visto en las secciones anteriores se puede realizar un cuadro comparativo de las técnicas más difundidas hasta el momento de pirólisis catalítica de los residuos plásticos para la generación de combustible (ver Tabla II), en donde se destacan los aspectos más fundamentales de cada uno de los procesos.

Hay que tener en cuenta que los datos de rendimientos que se presentan a continuación son los correspondientes a los máxicos. En cuanto a los rendimientos energéticos, dicha información no ha sido posible obtenerla de parte de las compañías involucradas en las técnicas analizadas. Por lo tanto, los resultados brindados en cuanto a los rendimientos máxicos son solo un aspecto a tener en cuenta y es un dato que parcializa la factibilidad de los procesos, debido a que los mismos pueden verse favorables desde el balance de masa, pero no lo sean tanto desde la perspectiva energética. Se va a poder completar dicho análisis en un futuro cuando los datos energéticos se encuentren disponibles.

Tabla II- Procesos de degradación termo-catalítica de los residuos plásticos para transformarlos en productos similares a los combustibles líquidos

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
1	Mix de Plásticos	<ul style="list-style-type: none"> • Arcilla de Shwedaung • Arcilla de Mabisan • Arcilla de Bentonita • Arcilla de Dolomita • Óxido de Zinc 	32-380 °C	1,5 hs	Los rendimientos del líquido combustible son de entre 63,76-67,06% y del gas fueron de 19,92-28,52%. El mayor rendimiento (67,06%) de combustible líquido se obtiene utilizando como catalizador la arcilla de Mabisan	<p>El mix de plásticos utilizados en el proceso fue colectado de manera local, en forma de botellas de jabón líquido para ropa, de shampoo, de gaseosas, de agua, vasos de jugo, varias espumas, bolsas de shopping y de plástico.</p> <p>El proceso de pirolisis es llevado a cabo en un reactor de cama fija. La muestra utilizada fue de 200g (HDPE, PP, LDPE, PS, PET= 40, 30, 22.5, 5, 2.5 % en peso, respectivamente) y 20g de catalizador, para acelerar la reacción.</p> <p>La densidad del combustible obtenido fue de 0,7016 g/ml y la viscosidad cinemática fue de 2,26 mm²/seg. Los resultados del espectro FTIR de los productos crudos del combustible líquido muestran una presencia significativa de grupos alcanos.</p>
2	Mix de	<ul style="list-style-type: none"> • Carbón de 	70-240 °C	Sin	Puede observarse que el rendimiento	La conversión de residuos plásticos en combustibles con

¹ Temperatura de reacción

² Tiempo de reacción

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
	Plásticos. Los cuales fueron disgregados de dos maneras distintas, por un lado, como plásticos de un único tipo, y por el otro, como una mezcla de distintos plásticos	<p>forma granulada</p> <ul style="list-style-type: none"> • Carbón activado • Oxido de Calcio + Carbón activado 		datos	<p>fue mejor en el caso en donde la alimentación fue de plásticos de un único tipo, excepto en el polipropileno, bajo el proceso de vacío sin catalizador.</p> <p>Se ha estudiado el rendimiento del producto líquido en condiciones de proceso sin catalizador el cual da como resultado 80 % (para el poliestireno), 60,7% (para el polipropileno), 75% (para el polietileno) y 66,86% (para el mix de plásticos).</p> <p>Cuando se utiliza carbón activado como catalizador en el mix de plásticos se obtiene un rendimiento del 82,43%, mientras que el carbón da un 95,54% y la combinación de óxido de</p>	<p>hidrocarburos de baja emisión se realizó a través de dos procesos llamados craqueo al vacío y catalítico. La materia prima utilizada fue recolectada de sitios locales en donde se acopian materiales de empaque, los mismos son destinados para pirolisis.</p> <p>Las moléculas de hidrocarburos generadas a partir de la materia prima recolectada son separadas bajo el impacto del catalizador dentro del reactor. El análisis de los productos de pirolisis sugiere que pueden ser usados como una alternativa viable en los motores fuel.</p> <p>La comparación de los resultados de GC-FID (TPH) del combustible obtenido respecto al comercial, prueba claramente que el combustible preparado está integrado por componentes de petróleo.</p> <p>Los productos de hidrocarburos líquidos fueron obtenidos en base a la utilización del método de pirolisis con craqueo catalítico y no-catalítico. El catalizador ha influido en el rendimiento y la composición del líquido obtenido.</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
	usados para la alimentación del reactor batch a escala de laboratorio				calcio junto con carbón activado se obtiene un 75,5% de producto líquido.	
3	Mix de Plásticos	No se especifica	370-420 °C	Sin datos	De la aplicación de este proceso pueden ser recuperados aproximadamente 950 ml de aceite a partir de 1 kg de plástico, como las poliolefinas, incluyendo los polietilenos, polipropilenos o poliestireno. Las poliolefinas dan el mejor rendimiento de destilado, y el poliestireno es beneficioso en la mix,	Se convierten los residuos plásticos en productos líquidos de hidrocarburos, que pueden ser utilizados como fuente de energía para diferentes propósitos, como en motores diésel, generadores, vehículos, etc. Los subproductos gaseosos obtenidos en el proceso pueden ser utilizados para uso doméstico, mediante el rellenado en los cilindros y para hacer funcionar turbinas de gas. Los plásticos recuperados a partir de la recolección de residuos reciclables son generalmente ideales para la alimentación en el proceso de Thermofuel. Una vez que los PET y PVC son removidos,

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					<p>dado que contribuye al carácter aromático del destilado y mejora las propiedades del punto de fluidez.</p> <p>El balance de masa de salida de los plásticos de poliolefinas mezcladas que entran al proceso es aproximadamente 82% de destilado de hidrocarburos, 4% de carbonizado, 4% de pérdida en el proceso de desulfurización, 4% de pérdida de gases no condensables y 6% que es capturado y exhibe propiedades similares al desengrasante.</p> <p>La fracción de hidrocarburos a su vez</p>	<p>no hay necesidad de identificar plásticos por su tipo para ver si son adecuados al proceso de Thermofuel. Contaminaciones con materia orgánica o papel pueden ser toleradas, pero estas van a tener un efecto indeseado en el rendimiento y niveles de sulfuro, y deben estar presentes en concentraciones menores del 10% por peso.</p> <p>El proceso consiste en un sistema de alimentación continua de plástico, con una cámara de gasificación pirolítica, un convertidor catalítico, condensadores, depurador de gas, centrifugas, línea de recuperación de aceite y limpieza de gases. Los residuos plásticos son cargados mediante un sistema de alimentación de fusión en caliente directamente dentro de la cámara principal de pirolisis, la misma generalmente es llenada en dos horas.</p> <p>Cuando la temperatura de la cámara va subiendo, la agitación comienza para igualar la distribución de la temperatura y</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					<p>comprende aproximadamente el 75% del corte de destilado y 25% de material de parafina.</p>	<p>homogeneizar la materia prima. La pirolisis entonces comienza al punto de gasificación del producto. Los materiales no-plásticos caen al fondo de la cámara. El gas pasa a través del convertidor catalítico y es convertido en fracciones de destilado mediante el proceso de craqueo catalítico. El destilado liquido entonces pasa dentro del tanque de operación luego de ser enfriado en la torre de destilación. Del tanque de operación, el producto es enviado a un hidro-ciclon para remover contaminantes como agua y carbón. El destilado limpio es entonces enviado a un tanque de calidad y luego al tanque de almacenaje.</p> <p>El residuo plástico es continuamente tratado en una cámara cilíndrica y los gases pirolíticos son condensados en un sistema especialmente designado para obtener un destilado de hidrocarburos que comprende cadenas alifáticas lineales y ramificadas, cíclicas e</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>hidrocarburos aromáticos. La mix resultante es esencialmente equivalente al destilado de petróleo. Los gases formados son condensados a través de la torre de destilación para producir el destilado.</p> <p>El proceso requiere mínimo mantenimiento y produce un destilado consistente de calidad a partir de los residuos plásticos mixtos y de bajo grado. La clave de un proceso pirolítico eficiente es asegurar que el plástico sea calentado uniformemente y rápido.</p> <p>El proceso de Thermofuel esta designado para minimizar el coque mediante la estabilización de la conductividad del calor entre las cámaras de pirolisis. Las cámaras requieren limpieza regular, siendo lo carbonizado retirado automáticamente mediante la construcción de un sistema de limpieza. Dependiendo de los niveles de contaminación, el sistema de limpieza puede ser realizado</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>diariamente o menos seguido.</p> <p>El plástico que ingresa como alimentación puede necesitar un lavado o algo parecido, y debe ser introducido en la cámara principal en forma de escamas de 12 a 15 mm.</p> <p>El proceso de Thermofuel produce niveles extremadamente bajos de emisión, debido a la captura de la mayoría de los elementos de salida, tanto gases como líquidos, dentro del sistema.</p> <p>La mayor parte del gas es licuado en los condensadores, pero algo del gas queda sin condensarse. Los hidrocarburos que cuentan con 4C o menos, quedan como gas bajo la temperatura del cuarto. Este “off-gas” contiene metano, etano, propano, butano, etc., cuyo volumen es generalmente de entre 2-5%. El cual es tratado y luego devuelto al horno principal como una fuente adicional de calor, con un mínimo de emisión a la atmosfera.</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>El residuo carbonaceo producido es generalmente proporcional a los niveles de contaminantes que están adheridos a la alimentación. La matriz de carbono tiene efecto de fijación de metales y una susiones, lo que permite que no ocurra la lixiviación luego de la disposición.</p> <p>Los gases no condensables de la planta de Thermofuel son pasados a través de un depurador de agua y luego realimenta el flujo de gas natural al oxidador termal, lo que calienta la unidad, significando un mínimo neto de emisión de hidrocarburos.</p> <p>La fracción de parafinas es continuamente craqueada luego del primer condensador hasta que estas logran el rango de tamaño de cadena deseada y luego son adicionadas al flujo primario de combustible.</p> <p>Se realizó una comparación del destilado generado a partir de la mix</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>de plásticos contra el diésel regular a través de una cromatografía de gas, y muestra una excelente similitud entre el producto obtenido por el proceso de Thermofuel y los diésels producidos por refinería.</p> <p>El diésel producido por el Thermofuel tiene un numero de cetano en el rango de 57, similar o más alto al diésel convencional, que es de entre 51-54.</p> <p>El combustible producido a partir de plástico como materia prima 100% limpia, refleja un nivel extremadamente bajo de sulfuro, generalmente por debajo de las 10 ppm.</p>
4	Mix de Plásticos	Arcilla de Bentonita, pelletizada, libre de aglutinante	500 °C	10 min.	El rendimiento del aceite líquido obtenido en el proceso, luego de aplicado el catalizador, es de más del 87%. Teniendo una composición del	La pirolisis de 4 residuos plásticos: poliestireno, polipropileno, polietilenos de alta y baja densidad fue lograda a escala de banco para producir productos útiles de combustible. La adición de arcilla de bentonita pelletizada libre de aglutinante rindió líquidos similares al combustible comercial con un incremento en los valores caloríficos y una baja viscosidad para todos los residuos plásticos

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					<p>95% de hidrocarburos aromáticos cuando el mismo proviene de la pirolisis del poliestireno, mientras que en contraste, para los polipropilenos y los polietilenos de alta y baja densidad son dominados por hidrocarburos alifáticos.</p>	<p>estudiados.</p> <p>El análisis FTIR muestra que los aceites provenientes de los polietilenos de alta y baja densidad tienen grupos funcionales que son consistentes con aquellos presentes en los diésels comerciales. En contraste, los aceites de pirolisis provenientes del poliestireno demuestran propiedades físicas y químicas similares al gasohol 91. En ambos casos no hubo formación de ceras cuando se usaron los pellets de arcilla de bentonita como catalizador en el proceso de pirolisis, lo que es atribuido a la alta acidez que tiene el mismo, lo que produce que sea más activo en el craqueo de ceras comparado con otros catalizadores heterogéneos menos ácidos reportados en la literatura.</p> <p>El aceite de la pirolisis a partir del tratamiento catalítico del poliestireno resulta tener un gran poder de motor. Cuyos valores de temperatura y de emisión de monóxido y dióxido de carbono, son comparables con los resultados obtenidos tanto cuando se usan aceites producidos sin un catalizador, como combustibles comerciales en un motor de gasolina. El aceite proveniente de la pirolisis a partir de otros polímeros demuestra una performance</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>comparable al diésel en las pruebas de poder del motor.</p> <p>El gas propano líquido es usado como combustible para calentar el sistema, en lugar de la electricidad, reduciendo, de esta manera, los costos de producción. El aceite obtenido fue testeado en motores reales, bombas a diésel, desbrozadoras a gasolina, que son los motores comúnmente usados en la vida diaria.</p> <p>La arcilla de bentonita de grado comercial fue comprada. Los residuos plásticos usados en el estudio fueron materiales de packaging de comidas, bebidas, agua de mesa, jabón líquido y shampoo. Los mismos fueron separados de acuerdo a los polímeros, lavados con agua de grifo, secados al sol y cortados en piezas de 1 cm².</p> <p>Un reactor batch de acero inoxidable de cama fija para la pirolisis a escala banco fue usado en la producción de aceite a partir de los residuos plásticos. Se ingresó 1 kg de desechos en el mismo por cada reacción de pirolisis. El reactor fue calentado externamente con gas propano líquido a la temperatura de operación requerida, con un índice de calentamiento de 10,15, 20 y 25°C por minuto. La reacción fue llevada a cabo a 500°C por 10 minutos bajo un flujo de</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>purga de gas nitrógeno. El gas producido de la pirolisis fue pasado a través de la columna catalítica con un índice de 0,05, 0,1, 0,15 y 0,2 (peso de catalizador con respecto al del plástico). La misma está hecha de vidrio y es llenada con el catalizador en forma de pellet. El gas resultante fue colectado a través de un condensador de agua enfriada. El rendimiento del aceite fue determinado en base a la masa inicial de los residuos plásticos.</p> <p>Las propiedades combustibles del aceite de pirolisis resultante fueron testeadas por los métodos estándares. Los grupos funcionales del aceite fueron caracterizados por la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y la fracción líquida fue analizada por la cromatografía de gas-Espectrometría de masa. El espectro FTIR del aceite resultante fueron comparados % similares con el combustible comercial usando el software de Bruker.</p> <p>El rendimiento del aceite pirolítico decrece a medida que aumenta el índice de calentamiento, siendo el óptimo para la pirolisis de los residuos plásticos 10 °C/min. El resultado</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>obtenido demuestra la misma tendencia para los PS, PP y PE. La pirolisis de los residuos plásticos sin catalizador deja un aceite de color amarronado para los PS y amarillento para los PP, LDPE y HDPE. La descomposición catalítica de los desechos tiene un pequeño efecto en el color del aceite.</p> <p>La presencia del catalizador apenas aumenta el rendimiento del aceite, habiéndose estudiado la utilización de distintas concentraciones del mismo. Su uso mejora la habilidad para descomponer o romper el polímero, incrementando, de este modo, el rendimiento del gas condensable, lo que genera más producto líquido.</p> <p>El catalizador incrementa los valores caloríficos de los aceites pirolíticos a niveles que son comparables con los de los combustibles comerciales, diésel y gashol-91.</p> <p>La pirolisis sin catalizador tiene un alto rendimiento de aceites pirolíticos activos que pueden someterse a polimerización para formar materiales sólidos. A diferencia de la pirolisis en ausencia de catalizador, los aceites pirolíticos producidos bajo condiciones catalíticas fueron líquidos de baja viscosidad, indicando una mejor</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>ruptura y craqueo de los residuos plásticos en hidrocarburos líquidos de bajo peso molecular. El incremento en la cantidad del catalizador no afecta al rendimiento ni a las propiedades del combustible. Por lo tanto, es innecesario el uso de altas cargas de catalizador, dejando una ratio óptima de catalizador: residuo plástico de 0,05.</p> <p>El aceite pirolítico a partir de residuos plásticos fue analizado por un GC-MS. Los compuestos identificados fueron categorizados de acuerdo al tamaño de la cadena de carbonos C₅-C₉, C₁₀-C₁₃ y >C₁₃. Se observa que la pirolisis, tanto catalítica como no catalítica de los PS, tiene un rendimiento cercano del 60% de hidrocarburos aromáticos con un número de carbonos C₅-C₉ y alrededor de un 30% de >C₁₃. Estos compuestos son similares a aquellos presentes en el gasohol-91, más que al diésel. En el caso de los poliestireno la materia prima es altamente aromática y como tal es muy probable que rinda productos aromáticos durante la pirolisis catalítica. Para los PP, LDPE y HDPE los aceites resultantes son mayormente hidrocarburos alifáticos (alcanos y alquenos) con un número de carbono de más de C₁₃. Estos resultados son consistentes con los resultados FTIR.</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>Los aceites obtenidos de la pirolisis de los residuos plásticos bajo óptimas condiciones de proceso fueron caracterizados usando FTIR, mostrando la presencia de diferentes grupos funcionales. Los espectros FTIR obtenidos de los aceites de la pirolisis habiéndose utilizado el catalizador, y sin el uso del mismo, teniendo como materia prima a los PP, LDPE y HDPE son todos similares, mientras que los espectros de los PS difieren significativamente.</p> <p>Cuando se comparan los espectros FTIR de los aceites pirolíticos obtenidos con y sin catalizador, con respecto a los de los combustibles comerciales, puede observarse que los LDPE y HDPE tienen un espectro similar al diésel, con más de un 96% de similitud, mientras que la similitud con el PP fue mayor al 86%. Para los picos del PS, el uso del catalizador incrementa la similitud con el gasohol-91 de 63 a 66%.</p> <p>Los aceites a partir de la pirolisis catalítica de los PS tienen compuestos químicos y propiedades físicas parecidas al del gasohol-91, mientras que los aceites provenientes de los PP, LDPE y HDPE tuvieron características similares al diésel. Por lo tanto, el aceite pirolítico obtenido a través de los PS fue testeado en una</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>desbrozadora a gasolina, y el proveniente a partir de los PP, LDPE y HDPE fue utilizado en una bomba de diésel. Se determinó que los aceites pirolíticos producidos a través de la ruta catalítica da lugar a un decrecimiento en la emisión de CO, comparándose con los combustibles comerciales. Cuando se utilizaron los aceites pirolíticos producidos a partir de residuos plásticos en la bomba de diésel se obtuvo una emisión de CO que es comparable a la producida por los combustibles comerciales. Cabe notar que el máximo de detección de CO y CO₂ en el análisis del sistema es 100% y los más importante ningún combustible excedió el 0,1% de emisiones de CO.</p> <p>Los resultados muestran que las emisiones de CO₂ a partir de los aceites pirolíticos de los residuos plásticos, fueron más altas que para el caso de los combustibles comerciales. El uso de la arcilla de bentonita como catalizador puede disminuir significativamente la emisión de CO₂, cuando se compara con los productos sin catalizar. Cabe destacar que ambos motores producen NO_x en muy bajas cantidades y por debajo de los límites de detección para el sistema. La reutilización del catalizador debe ser considerada. La columna</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>catalítica está separada del reactor de pirolisis.</p> <p>La reutilización del catalizador debe ser considerada. La columna catalítica está separada del reactor de pirolisis.</p> <p>Mediante la implementación de una columna de catálisis separada puede ser posible extender la vida del catalizador. La reutilización fue probada, y se demostró que el aceite recibido tuvo rendimientos idénticos y propiedades iguales que aquellos aceites sintetizados con catalizador fresco.</p>
5	<p>Polietileno (PE, por sus siglas en inglés)</p>	<ul style="list-style-type: none"> y- zeolita de procedencia comercial Zeolita de origen natural 	450 °C	Sin datos	<p>El fragmento de aceite pesado siguió siendo alto en el producto obtenido a partir de los residuos de HDPE, indicando la baja calidad del mismo.</p> <p>La fracción líquida ha sido clasificada en 3 grupos: la porción correspondiente a la gasolina (C₅-C₁₂),</p>	<p>Se analizó el uso de la y-zeolita de procedencia comercial y de origen natural en tres tipos de residuos plásticos municipales, los cuales fueron recolectados desde los sitios de disposición final y de compañías de reciclaje. Los resultados muestran que el tipo de materia prima afecta fuertemente al rendimiento del producto y a la calidad del mismo que se obtiene tanto líquido y sólido. Los residuos de HDPE producen la mayor fracción líquida. La presencia</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					<p>a la de combustible diésel (C₁₃-C₂₀) y la de aceite pesado (>C₂₀). Las bolsas de PE (2) producen una alta cantidad de diésel, mientras que las bolsas de PE (1) producen una alta fracción de gasolina. Los residuos de HDPE rinden una baja fracción de combustible diésel si se los compara con lo obtenido a partir de la utilización de bolsas de PE (2). La presencia del catalizador reduce la fracción líquida e incrementa la gaseosa. Cuando se utiliza zeolita natural se obtiene un mayor producto</p>	<p>del catalizador reduce la misma e incrementa la porción gaseosa. Además, la pirolisis de los residuos plásticos municipales produce sólidos de alto valor calorífico y de bajo rango de carbón. La materia prima utilizada en este estudio son 3 tipos de residuos plásticos municipales: bolsas de polietileno con y sin escisión y lavado, y residuos de polietileno de alta densidad luego de ser escindidos y lavados. La zeolita natural fue colectada y calcinada a 500°C por 3 horas para remover algunas sustancias volátiles. Los experimentos de pirolisis y reformación catalítica fueron llevados a cabo a una escala piloto con reactores en 2 fases usando el sistema batch. Esto consiste en un reactor para la pirolisis y otro para la reformación catalítica. Los reactores de pirolisis y el reformador fueron hechos de acero inoxidable y cubiertos con un</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					<p>líquido. La presencia del catalizador tiene un ligero efecto en el rendimiento del producto.</p>	<p>calentador eléctrico. Un caparazón y un condensador tipo tubo fue instalado al final del reformador para separar los productos líquidos y gaseosos.</p> <p>Se introdujeron entre 1,6-2,6 kg de alimentación dentro del reactor de pirolisis. El pirolisador y reformador fueron calentados a la temperatura preestablecida. El catalizador fue cargado en el reactor de reformación catalítica, donde el gas pirolizado generado en el primer reactor fue reformado. Luego de realizar las reacciones de reformación, el gas fue condensado en productos líquidos en el condensador. Los productos líquidos fueron entonces colectados y pesados para el cálculo del balance de masas. Los productos gaseosos fueron quemados para prevenir la emisión a partir de los gases de hidrocarburos.</p> <p>La fracción líquida de los productos fueron analizados usando</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>cromatografía gaseosa-espectrometría de masa. Las otras propiedades fueron analizadas en base a los métodos ASTM. La Y-zeolita comercial fue analizada en este experimento. Las bolsas de PE (1) obtenidas del sitio de disposición final, producen agua y una alta porción de residuos sólidos, debido a que son muestras sin limpiar y sin escindir, lo cual significa que existe una alta cantidad de impurezas en las mismas. Estas impurezas dan lugar a un alto porcentaje de productos gaseosos. El material orgánico, como la biomasa, produce una alta fracción gaseosa, que aumenta al 50% durante el proceso de pirolisis.</p> <p>Todas las muestras de polietileno producen una alta cantidad de residuos sólidos, comparadas con aquellas que son plásticos puros, las cuales producen menos del 5% de desechos. Esto significa que las impurezas dominan en los residuos sólidos.</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>Los desechos de HDPE producen una fracción alta de líquido y una baja fracción gaseosa.</p> <p>La densidad del aceite obtenido a partir de los residuos plásticos es aceptable para sustituir al combustible diésel comercial.</p> <p>Las bolsas de polietileno (2) han sido usadas como materia prima en este experimento, pudiéndose notar que la pirolisis produce una alta cantidad de fracción líquida, la cual se reduce en presencia del catalizador y se incrementa la fracción gaseosa. El catalizador puede mejorar la reacción de craqueo del gas pirolítico, en donde los hidrocarburos de cadena larga son craqueados en compuestos gaseosos más livianos. La pirolisis bajo el uso del catalizador zeolita natural produce una alta cantidad de producto líquido comparado con lo obtenido por el catalizador Y-zeolita.</p> <p>La fracción de aceite pesado puede verse ligeramente reducida, lo</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>que afecta a la calidad del mismo. Por otro lado, la fracción de gasolina (C₅-C₁₂) se incrementó debido al craqueo de las cadenas largas de hidrocarburos en más livianas. La fracción del diésel fue similar en todas las condiciones.</p> <p>Los resultados muestran que se produce un alto contenido de cenizas a partir de los residuos sólidos provenientes de los MPW, comparado con lo obtenido de la utilización de los plásticos crudos. Las bolsas de PE (1) producen un alto contenido de cenizas a partir de los productos sólidos, debido a la alta cantidad de impurezas, lo que reduce el valor calorífico del producto. Las bolsas de PE (2), en cambio, tienen un bajo contenido de cenizas y un alto valor calorífico, el cual aumenta en los residuos plásticos debido a la presencia de carbón fijo y a la materia volátil presente en los productos sólidos. La pirolisis del plástico produce elementos</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						sólidos de alto valor calorífico y carbón de bajo rango. Puede ser usado tanto para mezclar con la biomasa y el carbón o como combustible único.
6	Poliestireno (PS, por sus siglas en ingles)	<ul style="list-style-type: none"> Bentonita 	380-420 °C	Sin datos	<p>El incremento de la temperatura de 380 °C a 420 °C produce que el wt% de carbonizado decrezca a un 34 wt%, casi equivalente, pero algo más alto que el rendimiento teórico.</p> <p>El valor máximo de rendimiento del aceite es de 55 wt% a 420 °C</p>	<p>Tres fracciones de productos fueron obtenidas: aceite pirolítico, gas pirolítico y carbonizado. La presencia del catalizador produce un aceite liviano, así como un incremento en el rendimiento de la fracción líquida y gaseosa a medida que la temperatura va aumentando.</p> <p>En esta investigación los poliestireno (PS) obtenidos de los residuos industriales fueron rotos en piezas de 4 a 7 mm y usados como materia prima. El flujo de fusión fue de 0,519 g/ 10 min para el PS.</p> <p>La materia prima utilizada contiene sulfuro y nitrógeno provenientes de aditivos.</p> <p>Tres catalizadores diferentes para el craqueo fueron usados en la</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>pirolisis catalítica, un catalizador para realizar el craqueo catalítico fluido (FCC, por sus siglas en inglés), un catalizador comercial 2SM-5.</p> <p>Las reacciones de craqueo catalítico fueron realizadas en un reactor a una determinada temperatura y presión. La mezcla de catalizador y PS fue adicionada dentro del reactor y calentada. El índice de calentamiento fue de 20°C/min. Los productos líquidos y gaseosos salen fuera del reactor donde son separados en un condensador y se acumulan para determinar su composición mediante la cromatografía gaseosa. El FID es usado como un detector.</p> <p>Los aceites provenientes del craqueo térmico de los neumáticos sin el uso de catalizador han mostrado ser altamente aromáticos, lo que limita su uso como alternativa de combustible líquido. Entonces, los catalizadores son usados para producir compuestos aromáticos de</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						anillos simples, durante la pirolisis de los neumáticos. Desde que el aceite derivado contiene concentración de químicos valiosos, como el benceno, tolueno, xileno, etc., estos pueden ser extraídos de los aceites derivados y usados como químicos para materia prima en la industria química. El catalizador deja un incremento sustancial en la cantidad de gases y el consecuente decrecimiento en la cantidad de líquido.
7	Polietilenos de baja densidad (LDPE, por sus siglas en ingles)	<ul style="list-style-type: none"> Polioxometa lato del tipo keggin (POM, por sus siglas en ingles). Se suele 	220-240 °C	1,5 hs	<p>El porcentaje de rendimiento de la fracción líquida fue alta, con un 73% en peso, con solamente un 5% en peso de residuos sólidos.</p> <p>En cuanto a la fracción líquida obtenida por el craqueo catalítico de los LDPE por el CTA-POM, contuvo</p>	<p>En el aceite producido luego del craqueo catalítico del polímero por el CTA-POM, tanto componente cíclico saturados e insaturados estuvieron presentes. Además, el mismo consistió en hidrocarburos C₉-C₁₃ con un máximo en el rango de los C₉-C₁₁.</p> <p>Los POM_s son más activos en la protonación y en activar el craqueo del polímero, debido a la mayor presencia de sitios ácidos activos, con lo que incrementa en gran medida su eficiencia como</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
		agregar hexadecil trimetil amonio (CTA ⁺ , por sus siglas en ingles)			una significativa cantidad (87%) de hidrocarburos a la gasolina (C ₆ -C ₁₂). El porcentaje de moles de hidrocarburos saturados (alcanos) en la fracción oleosa fue del 52,57%	catalizador. En el CTA-POM, la presencia del grupo orgánico CTA ⁺ induce hidrofobicidad, con lo que incrementa su movilidad a la fase orgánica. Lo que puede conducir en una mejor interacción con los hidrocarburos, que conlleva en una mejora en la selectividad y formación de más componente líquido.
8	Polietilenos de baja densidad (LDPE, por sus siglas en ingles)	<ul style="list-style-type: none"> ZSM-5 	260-280 °C	1,5 hs	El uso de ZSM-5 produce una larga fracción de componentes gaseosos (44% en peso), con una cantidad de fracción líquida del 49%, con un 57% de hidrocarburos C ₆ -C ₁₂ . El porcentaje de moles de hidrocarburos saturados (alcanos) en la fracción oleosa por el	Hay que tener en cuenta que el contacto con el polímero es limitado con los sitios ácidos debido a su estructura microporosa. El ZSM-5 tiene efecto de confinamiento y una selectividad de forma debido a su estructura porosa.

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					craqueo de los LDPE por el ZSM-5 es del 32,38%	
9	Polietilenos de baja densidad (LDPE, por sus siglas en ingles)	<ul style="list-style-type: none"> Dolomitas 	450 °C	Sin datos	El combustible líquido obtenido es del 84%. En donde se observa que el mejor rendimiento se obtiene con una concentración de Dolomita del 10% en peso. El porcentaje de gasolina que se obtiene utilizando Dolomita es de un 19%, la fracción de querosene es del 17,5%, mientras que el porcentaje correspondiente a la fracción de diésel es del 23%	Se vio que la concentración de hidrocarburos de bajo peso molecular en el rango de C ₁₀ -C ₂₀ se mejora significativamente con respecto a la misma reacción llevada a cabo sin catalizador. A través del espectrómetro de masa (MS, por sus siglas en inglés) se observa la presencia de alcanos y alquenos. Mientras que la fracción de alto peso molecular, como el heptadecano y el heneicosano no es observada en el combustible líquido.
10	Polietilenos de baja	<ul style="list-style-type: none"> Escolecita 	450 °C	Sin datos	El líquido combustible que se obtiene es del 82%. La máxima cantidad	Comparativamente hablando la distribución de la fracción de los hidrocarburos en el combustible líquido, se observa una mayor

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
	densidad (LDPE, por sus siglas en ingles)				<p>obtenida es del 79% con una concentración del catalizador del 10% en peso.</p> <p>Los porcentajes que se obtienen de gasolina (a 260 °C), querosene (a 304 °C) y diésel (a 306 °C) son del 12,2%, 13,5% y 21,6%, respectivamente. En el caso de la gasolina y querosene se obtienen menores rendimientos, en comparación a que si la reacción se lleva a cabo sin ningún tipo de catalizador.</p>	<p>concentración de aquellos de bajo peso molecular en el rango de C₁₀-C₂₀, que si no se utilizara ningún tipo de catalizador. Pero se puede observar que hay algunos hidrocarburos de alto peso molecular. El MS muestra la presencia de alcanos y alquenos, y fracciones de hidrocarburos de alto peso molecular, como los heptadecano y los heneicosano, pero en mucha menor medida que en el caso de que no se utilizara ningún catalizador.</p>
11	Polietilenos de baja	<ul style="list-style-type: none"> Caolín 	400-500 °C	Sin datos	El mayor rendimiento de la fracción líquida se da a los 450 °C, con un	El caolín al ser un material de arcilla es térmicamente estable y tiene un poco de acidez, con lo que puede soportar la reacción de craqueo

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
	densidad (LDPE, por sus siglas en ingles)				<p>79,5% en peso, con una ratio de 1:2 catalizador: plástico.</p> <p>La degradación térmica rinde tres fracciones: líquido condensable y/o ceras, gas no-condensable y residuo carbonaceo sólido. La cantidad de fracción condensable se incrementa con el aumento de la temperatura y la naturaleza de la fracción depende de la temperatura. A menor temperatura esta fracción liquida oleosa es menos viscosa, mientras que con el aumento de la temperatura la fracción se convierte más viscosa y cerosa.</p>	<p>a altas temperaturas. La degradación de los plásticos LDPE ocurre entre los 380 a 450 °C. Además, la temperatura de degradación en que la pérdida de peso del 50% (T₅₀) tiene lugar a los 440 °C y la pérdida de peso total ocurre a 540 °C.</p> <p>El caolín como catalizador bajo la temperatura de reacción, así como que incremento el rendimiento de productos condensables. El caolín como catalizador facilita la generación de productos líquidos selectivos.</p> <p>Además, se ha estudiado su eficacia en caso de reutilizares, y se ha observado que el tiempo de reacción y el rendimiento de producto liquido se mantienen constante las 4 veces que se reutilizo el catalizador. La actividad catalítica decrece gradualmente en los siguientes rehusó del catalizador.</p> <p>El grafico de la cromatografía de gas-espectrómetro de masas (GC-</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					La recuperación de la fracción condensable da su mayor rendimiento, de 86,65 % en peso a 500 °C. La fracción gas-volátil decreció con el aumento de la temperatura.	<p>MS, por sus siglas en inglés) del aceite obtenido por la descomposición catalítica de los LDPE a 450 °C con una ratio 1:2 (catalizador: plástico), mostró que el mismo contenía mayormente alcanos y alquenos, con mayoría de componentes C₁₀-C₁₄. También se observa que sus propiedades de combustible son comparables con la de los combustibles de origen fósil.</p> <p>De la destilación del aceite se observa que el rango de ebullición del mismo es de 70 a 384 °C, con lo que se infiere la presencia de un mix de diferentes componentes en el mismo, como la gasolina, el querosene y el diésel. El producto líquido obtenido puede ser destilado en diferentes fracciones y ser usado, luego de realizar el correspondiente aseguramiento de calidad.</p>
12	Polipropileno	<ul style="list-style-type: none"> • Caolín 	500 °C	Sin datos	Los resultados obtenidos indican la presencia de diferentes hidrocarburos,	El combustible obtenido de este proceso fue mezclado con la gasolina de origen fósil, testeándose como una alternativa en un

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					<p>mayormente alcanos y alquenos, junto con algunas fracciones de compuestos orgánicos oxigenados, como alcoholes y cetonas en el rango de ebullición de entre 68-346 °C, lo que infiere la presencia de una mezcla de diferentes componentes de combustibles equivalentes a la gasolina, querosene y diésel en el aceite.</p>	<p>motor diésel. Las características de la performance del mismo (como la eficiencia térmica, la temperatura de los gases de escape, el consumo específico de combustible para freno y las emisiones de NOx, hidrocarburos, CO y humo) fueron analizadas y comparadas con respecto a las operaciones en donde se utiliza el combustible diésel puro, sin mezclarse con el obtenido a partir de los desechos plásticos. Se ha observado que el motor puede operar hasta con un 50% de combustible proveniente de los residuos plásticos agregándose junto con el diésel, en donde su mejor performance es con una mezcla que contenga el 30% de combustible a partir de desechos plásticos. Los resultados muestran una performance estable, con una eficiencia de frenada térmica similar a cuando se utiliza el diésel puro. Las emisiones de NOx, hidrocarburos, CO y humo del motor son considerablemente más altas cuando se utiliza</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						la mezcla de combustibles comparadas a cuando solamente se agrega combustible diésel, especialmente a altas cargas y porcentaje de mezcla.
13	Poliétilenos de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés)	<ul style="list-style-type: none"> • MCM-41 • ZSM-5 	500 °C	Sin datos	Los resultados muestran que usando la catálisis por etapas fue obtenido un alto rendimiento del producto oleoso (83,15 wt%) a partir de los polietilenos de alta densidad a una relación MCM-41: ZSM-5 de 1:1 en el proceso por etapas de pirólisis-catálisis. Los principales gases producidos fueron C ₂ (mayormente etano), C ₃ (mayormente propano), C ₄ (mayormente butano y butadieno). Los productos	<p>Las etapas para el procesamiento de los polietilenos de alta densidad han sido investigadas con la pirólisis del plástico en la primera etapa, seguido por la catálisis de los gases evolucionados pirolíticos, utilizando un catalizador sólido de carácter ácido para producir aceite de hidrocarburos en el rango de la gasolina.</p> <p>El proceso catalítico se realizó por etapas, donde el catalizador mesoporoso estaba en la capa superior a la del catalizador microporoso con el objetivo de maximizar la conversión del residuo plástico a hidrocarburo en el rango de la gasolina. El catalizador mesoporoso utilizado es el MCM-41, seguido por el catalizador microporoso ZSM-5 y fueron investigadas diferentes relaciones de</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					<p>combustibles fueron altamente aromáticos (95,85 wt% del aceite) consistiendo el 97,72 wt% en hidrocarburos del rango de la gasolina. El rendimiento del aceite producido a partir de las botellas de agua mineral (MWC) y de los residuos de packaging de comida de los hogares (HFP), con un alto contenido de hidrocarburos aromáticos (al igual que el BR), en presencia de los catalizadores MCM-41 Y zeolita ZSM-5, fue de un 95,14 wt% y 88,74 wt%, respectivamente. La excepción fue para los residuos de la</p>	<p>MCM-41: zeolita ZSM-5.</p> <p>Las muestras utilizadas en la investigación fueron: residuos plásticos de la agricultura, plásticos de la reconstrucción de edificios, botellas de agua mineral y residuos plásticos de embalaje de alimentos para el hogar. Los resultados muestran que una efectiva conversión de los residuos plásticos puede ser lograda con la obtención de concentraciones significativas de hidrocarburos en el rango de la gasolina.</p> <p>El polietileno de alta densidad fue utilizado sin ningún tratamiento.</p> <p>Las muestras de los residuos plásticos fueron obtenidas de varios sectores industriales y se estudió el uso de la pirólisis-catálisis por etapa para determinar el rendimiento de los hidrocarburos en el rango de la gasolina. Todas las muestras se procesaron en escamas, con un tamaño aproximado de 5 mm. Los catalizadores (de un</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
					<p>agricultura que produce un elevado contenido de compuestos alifáticos en presencia de los catalizadores en capas.</p>	<p>tamaño aproximado de 1-2 mm) fueron las zeolitas ZSM-5 y MCM-41.</p> <p>El sistema de reactor experimental para la pirolisis-catálisis consiste en un reactor de cama fija de dos etapas con bolsas de colección de muestras de gas y condensadores de combustibles.</p> <p>El reactor fue dividido en dos secciones de calentamiento separadas, consistiendo una de las zonas para la pirolisis y la otra para el catalizador, calentados por hornos eléctricos separados que son controlados y monitoreados. La sección del catalizador contiene una malla de acero inoxidable de soporte de lana de cuarzo en donde el mismo es cargado.</p> <p>Cuando se utiliza la mezcla de los catalizadores MCM-41 y ZSM-5, el catalizador MCM-41 fue ubicado en la capa superior. Los dos catalizadores fueron separados por una capa de 5mm de lana de</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>cuarzo. De este modo, los gases producidos a partir de la pirolisis de los plásticos en el primer estadio del reactor fueron pasados a través de la cama del catalizador MCM-41 y luego a la cama del catalizador de zeolita ZSM-5. La masa total de catalizadores fue siempre de 4 gr.. El índice de MCM-41: zeolita ZSM-5 fue alterado para dar con el requerido en el cual siempre se mantenga la masa de catalizador en 4 gr. Un crisol de acero inoxidable fue utilizado para sostener las muestras de plásticos en la sección de pirolisis. El mismo fue suspendido dentro del reactor pirolítico.</p> <p>La pirolisis del plástico (2 gr) fue llevada a cabo en la primera etapa, calentando el plástico a 10 °C/min. A partir de una temperatura de cuarto de 500 °C. Los volátiles evolucionados de la pirolisis fueron pasados directamente al reactor de la segunda etapa, conteniendo 4 gr de catalizador, que previamente fue calentado y retenido a 500</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>°C. El nitrógeno fue usado como un gas carrier para proveer una atmosfera inerte y para llevar los gases producidos hacia el reactor. El índice plástico: catalizador fue mantenido en 1:2. Tres condensadores rodeados por hielo seco solido fueron utilizados para coleccionar los productos líquidos condensables. El sistema de condensación fue conectado a una bolsa Tedlar para muestras de gas, de esta manera coleccionando los gases no-condensables. Luego del experimento, los condensadores fueron inmediatamente sellados para prevenir la evaporación de productos altamente volátiles y pesados para determinar el rendimiento total del aceite. La masa final fue obtenida pesando el crisol de muestra, catalizadores y condensadores antes y después del experimento. La masa del gas fue calculada a partir de los datos de la cromatografía gaseosa y del flujo de gases relacionados al índice del flujo de gas de purga de</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>nitrógeno y de la concentración de gas presente en las bolsas de muestras. Hubo una masa insignificante de residuos sólidos restante en el crisol de la muestra luego de la pirolisis y de deposición de coque en el catalizador.</p> <p>El propósito de usar dos catalizadores en etapas uno detrás del otro en capas fue: primero inducir un pre-craqueo de las moléculas largas del HDPE puro, producidas en la pirolisis, en moléculas más pequeñas a través del gran catalizador mesoporoso MCM-41; segundo, las fracciones más pequeñas resultantes producidas en la capa superior pueden entonces entrar en los pequeños microporos del catalizador ZSM-5, para su futuro craqueo, principalmente en fracciones de hidrocarburos en el rango de la gasolina.</p> <p>Un alto contenido de producto gaseoso fue observado cuando el catalizador zeolita ZSM-5 fue cargado solo, mientras que un alto</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>contenido de producto combustible fue producido sobre el catalizador MCM-41.</p> <p>Los productos obtenidos de la pirolisis catalítica de los HDPE puro, a diferentes concentraciones de MCM-41: zeolita ZSM-5, muestran solamente pequeñas diferencias en el rendimiento del gas y el aceite en relación a las diferentes proporciones usadas de catalizadores MCM-41: ZSM-5. Un pequeño incremento en el rendimiento del aceite y una disminución en el del gas son sugeridos cuando se incrementa la cantidad de catalizador MCM-41 introducido en la mix. Sin embargo, hubo diferencias significativas en la composición de los productos gaseosos y aceites en relación a los diferentes índices usados de los catalizadores MCM-41: ZSM-5.</p> <p>La composición de los aceites está muy influenciada por los diferentes índices que se utilizan de los catalizadores MCM-41 y</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>zeolita ZSM-5. El aceite producido a partir de la pirolisis catalítica usando como catalizador el MCM-41 fue mayormente alifático, en contraste, usando la zeolita ZSM-5 como catalizador, el aceite producido fue principalmente aromático.</p> <p>El contenido aromático del aceite obtenido decrece con el incremento del MCM-41 en la proporción.</p> <p>Los productos líquidos principalmente consisten en hidrocarburos que están en el rango de la gasolina de fracción C₈-C₁₂ cuando el MCM-41 y ZSM-5 fueron descargados como 2 capas diferentes.</p> <p>Estos descubrimientos realzan que el catalizador MCM-41, con una gran área de superficie y un volumen de poros grandes, contribuye al craqueo de compuestos largos de hidrocarburos producidos de la pirolisis de los HDPE en moléculas más pequeñas, con lo cual pueden entrar en los poros del catalizador ZSM-5 para las</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>reacciones de reformación. El ZSM-5 transforma la fracción resultante de la capa del catalizador MCM-41 en fracciones de hidrocarburos en el rango de las gasolinas.</p> <p>Cuando una gran proporción del catalizador MCM-41 fue introducido en la segunda capa catalítica del reactor de cama fija, la fracción de alto peso molecular del aceite producido se incrementa. Consecuentemente, la fracción de hidrocarburos en el rango de la gasolina declina moderadamente.</p> <p>Las muestras de desechos plásticos fueron: residuos plásticos de la agricultura (AW, por sus siglas en inglés), plásticos de la construcción de edificios (BB, por sus siglas en inglés), botellas de agua mineral (MWC, por sus siglas en inglés) y residuos plásticos del packaging de comida de los hogares (HFP, por sus siglas en inglés).</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						<p>El rendimiento del aceite derivado de la pirolisis catalítica de las muestras de deshechos plásticos fue bajo con respecto a la proveniente de la pirolisis catalítica de los HDPE puros. El orden obtenido en cuanto al aceite producido a partir de las muestras utilizadas fue AW>HFP>MWC>BR. El rendimiento resultante de aceite y gas a partir de la pirolisis catalítica de los residuos fue comparable con el encontrado para el polietileno, reflejando la predominancia del mismo en las muestras. Las mismas producen carbonizado, lo que sigue la presencia de PET en la mix de deshechos plásticos.</p> <p>Mediante la utilización de ambos catalizadores ZSM-5 y MCM-41 en un sistema de capas, los productos del aceite líquido fueron mayormente distribuidos en hidrocarburos del rango de la gasolina de C₈-C₁₂. Un elevado contenido de la fracción de hidrocarburos de</p>

Tabla II- Continuación

CASO	TIPO DE PLASTICO	CATALIZADOR	T ¹	t ²	RENDIMIENTO	ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO
						alto peso molecular fue observado en la pirolisis catalítica de los residuos de la agricultura. Esto puede deberse a la presencia de algunos contaminantes en las muestras de AW que pueden depositarse en los sitios activos del catalizador, y como consecuencia reduce su eficiencia.

6. CONCLUSIÓN

De todo lo visto a lo largo del presente trabajo se puede concluir que es factible técnicamente realizar el proceso elegido en la Sección 4.1 (Método a desarrollar), el cual se basa en una pirolisis termo-catalítica, en donde el catalizador elegido es carbón activado en tres formas distintas: solo, granulado y junto a óxido de calcio. La materia prima que alimenta al sistema se proporciona de dos maneras distintas: como mix de plásticos o discriminando por tipo particular del mismo. La técnica tiene una temperatura de reacción de 240 °C. Con un rendimiento del 82,43% cuando se utiliza carbón activado como catalizador en el mix de plásticos, mientras que el carbón da un 95,54% y la combinación de óxido de calcio junto con carbón activado se obtiene un 75,5% de producto líquido. La actividad del carbón ha producido un aumento en el rendimiento en un 95%. El uso del óxido de calcio junto al carbón activado, no probó lograr mayores rendimientos [13].

Entre uno de los motivos que deja concluir que es factible realizar la técnica propuesta es que varias provincias (San Juan, Entre Ríos, Mendoza, Rio Negro, Catamarca, Chaco y Santa Cruz, entre las que se pueden mencionar) permiten realizar el tipo de procedimiento investigado, según lo visto en la sección 3.3 (Marco legal en Argentina). Lo que además contribuye a mejorar la Gestión Integral de Residuos, proponiendo un sistema que permite disminuir la cantidad de plásticos que llegan a los basurales a cielo abierto o rellenos sanitarios, ya que muchas veces son dispuestos allí debido a la mala o deficiente gestión de los residuos, como se analizó en la Sección 4.2 (La industria del reciclado en Argentina)

La puesta en marcha del proceso elegido es factible de implementar, entre otras cosas por el hecho que en el país se cuentan con varios proveedores de reactivos y materiales necesarios para llevar a cabo la técnica propuesta (según los analizado en la Sección 4.1), lo que permite notar que son de fácil acceso los elementos requeridos. Otras ventajas a tener en cuenta es que es un procedimiento con una temperatura de reacción relativamente baja, si se comparan con las técnicas detalladas en la Sección 3.2. Con un rendimiento bastante bueno de producto liquido como se vio en el primer párrafo. Aunque se debe considerar que la escala en la que está hecho el estudio es de laboratorio, con lo que se debería realizar una investigación más profunda para aumentar la dimensión del proyecto.

En cuanto a la factibilidad económica de llevar a cabo el proceso, no se ha analizado ya que no es objetivo del presente trabajo, debido a la falta de datos fehacientes por parte de fabricantes y productores respecto a este aspecto. Lo cual significa que, si bien es viable técnicamente, no se puede aseverar lo mismo en cuanto al tema económico, hasta tanto no poseer la información concreta que justifique la adopción de este proceso.

7. GLOSARIO

Alfa olefinas: Familia de compuestos orgánicos, que son alquenos (también conocidos como olefinas) con fórmula química C_xH_{2x} , que se distinguen por tener un doble enlace en la posición primaria o alfa.

Catálisis: Proceso por el cual se incrementa la velocidad de una reacción química. El mismo implica la presencia de una sustancia que se denomina catalizador.

Catalizador: Sustancia que en pequeñas cantidades incrementa la velocidad de reacción química y se recupera sin cambios esenciales al final del proceso.

Craqueo catalítico: Proceso de refinación que descompone las moléculas de hidrocarburo más grandes, pesadas y complejas en moléculas más livianas y sencillas, principalmente gasolina mediante la aplicación de calor y presión. Utiliza agentes catalíticos y es un proceso eficiente para aumentar el rendimiento de la gasolina a partir de crudo.

Cromatografía de gases/ Espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés): Es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles.

Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés): Es una técnica de análisis espectroscópica que utiliza una parte del espectro electromagnético. Concretamente, longitudes de onda entre los 2500 nanómetros (nm)

y los 25000 nm, está es la región del “Infrarrojo Medio”. Proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, con lo que es posible realizar una identificación de los materiales.

Gas de síntesis: Es producido a partir de materiales ricos en carbono, como el carbón, la hulla, el coque, la nafta o la biomasa. Los cuales son sometidos a un proceso químico a altas temperaturas. Se usa como base en la producción de amoniaco, metanol o incluso en la transformación del metanol en gasolina. También es la base en la producción del Gas Natural Sintético (GNS).

Gasificación: Proceso de oxidación parcial de la materia, en presencia de cantidades de oxígeno inferiores a las requeridas estequiométricamente.

Pirólisis: Proceso de degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión.

Polimerización: Reacción química por la cual los reactivos, monómeros (compuestos de bajo peso molecular), forman enlaces químicos entre sí, para dar lugar a una molécula de gran peso molecular (macromolécula), ya sea está de cadena lineal o de estructura tridimensional, denominada polímero.

Reactor batch: Es un equipo de tipo discontinuo, en donde no existe flujo de entrada ni de salida de reactivos o productos, que cuenta con un agitador o agitadores que permiten

mantener la mezcla homogeneizada. Se caracteriza por no trabajar en condiciones estacionarias, tanto la temperatura como las composiciones varían constantemente.

Reactor de lecho (cama) fijo: Consiste en un lecho de material sólido a través del cual se hace pasar la alimentación en fase fluida (gas o líquida). Teniendo como objetivo el reactor poner en contacto íntimo el sólido con el fluido, para que tenga lugar la reacción química.

Reformador de metanol: Dispositivo utilizado en la ingeniería química, principalmente en el área de tecnología de celdas de combustibles. Que puede producir gas de hidrogeno puro y dióxido de carbono, al hacer reaccionar una mezcla de metanol y agua.

Teoría BET (Brunauer, Emmett y Teller): Explica la adsorción física de las moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una técnica de análisis importante para la medición del área superficial específica de los materiales. Se aplica a los sistemas de adsorción multicapa y generalmente utiliza gases de prueba que no reaccionan químicamente con las superficies del material como adsorbatos para cuantificar el área superficial específica.

8. REFERENCIAS

1. Centro de Información Técnica–CIT. “Recuperación energética de los residuos plásticos” [Publicación en línea]. Plastivida. Boletín Técnico Informativo N°32 (Oct. 2009) [Consulta: 6-10-19].
2. Comisión Europea (2013). Green Paper on a European Strategy on Plastic Waste in the Environment./ *COM/2013/0123final*/. Documento 52013DC0123. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52013DC0123> [Consulta: 6-10-2019].
3. Bollaín Pastor, C.; Agulló, D. V. 2020. Presencia de micro plásticos en aguas y su potencial impacto en la salud pública. *Revista Española de Salud Pública*, 93, pp. 1-10, ISSN: 1135-5727
4. Rocha, L. (30 de Septiembre de 2018) “¿Chau Plásticos?: La legislatura busca prohibir los sorbetes y descartables”. Infobae. Recuperado de <https://www.infobae.com/sociedad/2018/09/30/chau-plasticos-la-legislatura-busca-prohibir-los-sorbetes-y-descartables/>
5. (20 de Noviembre de 2019). “A partir del viernes, quedaran prohibidos los sorbetes de plásticos en la Ciudad de Buenos Aires”. Infobae. Recuperado de <https://www.infobae.com/sociedad/2019/11/21/a-partir-del-viernes-quedaran-prohibidos-los-sorbetes-plasticos-en-la-ciudad-de-buenos-aires/>

6. Butler, E.; Devlin, G.; McDonnell, K. 2011. Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research. *Waste and Biomass Valorization*, DOI: 10. 1007/s 12649-011-9067-5.
7. DeLuca, M.; Giorgi, N. “Estudio de Estrategia y Factibilidad de la Gestión de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) para la República Argentina” [Publicación en línea]. Cámara Argentina de la Construcción: Área de Pensamiento Estratégico (Agos. 2015) [Consulta: 18-11-19].
8. Tonelli, M. “Valorización Energética de los Residuos Sólidos Urbanos: Sustentabilidad de la Industria Plástica y valorización de los Plásticos” [Publicación en línea]. Ecoplas. (Oct. 2018) [Consulta: 18-11-19].
9. (28 de Septiembre de 2016). “Investigadores argentinos convierten plástico en combustibles”. Residuos Profesional. Recuperado de <http://www.residuosprofesional.com/convierten-plastico-en-combustibles/>
10. (14 de Noviembre de 2018). “Buscan instalar una planta que genere diesel a partir de plásticos reciclados”. Tiempo Fueguino. Recuperado de <https://www.tiempofueguino.com/buscan-instalar-una-planta-que-genere-diesel-a-partir-de-plasticos-reciclados/>

11. (8 de Octubre de 2020). “Reutilización del plástico para producir combustibles”. Agencia Digital de Noticias Rio Negro. Recuperado de <https://www.adnrionegro.com.ar/2020/10/reutilizacion-del-plastico-para-producir-combustibles/>
12. Hmwe, C. S. S.; Kyaw, K. T. 2015. Effect of Various Catalysts on Fuel Oil Pyrolysis Process of Mixed Plastic Waste. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, ISSN: 22311963
13. Senthil Kumar, P.; Bharathikumar, M.; Prabhakaran, C.; Vijayan, S.; Ramakrishnan, K. 2017. Conversion of waste plastics into low-emissive hydrocarbon fuels through catalytic depolymerization in a new laboratory scale batch reactor. *Int J Energy Environ Eng*, 8, pp. 167-173, DOI: 10.1007/s40095-015-0167-z
14. Thorat, P. V.; Warulkar, S.; Sathone, H. 2013. Thermofuel: Pyrolysis of waste plastic to produce liquid hydrocarbons. *Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal*, 3(1), pp. 14-18, ISSN: 2277-7164
15. Budsareechai, S.; Hunt, A. J.; Ngernyen, Y. 2019. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *Royal Society of Chemistry*, 9, pp. 5844-5857, DOI: 10.1039/c8ra10058f

16. Syamsiro, M.; Saptoadi, H.; Norsujianto, T.; Noviasri, P.; Cheng, S.; Alimuddin, Z.; Yoshikawa, K. 2014. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. *Energy Procedia*, 47, pp. 180-188
17. Parasuram, B.; Karthikeyan, S.; Sundram, S. 2013. Catalytic Pyrolysis of Polystyrene Waste using Bentonite as a Catalyst. *Journal of Environmental and Nanotechnology*, 2, pp. 97-100, DOI: 10.13074/jent.2013.02.nciset315
18. Batool, M.; Shah, A. T.; Din, M. I.; Li, B. 2016. Catalytic Pyrolysis of Low Density Polyethylene Using Cetyltrimethyl Ammonium Encapsulated Monovacant Keggin Units $(C_{19}H_{42}N)_4H_3(PW_{11}O_{39})$ y ZSM-5. *Journal of Chemistry*, DOI: 10.1155/2016/2857162.
19. Sonawane, Y. B.; Shindikar, M. R.; Khaladkar, M. Y. 2016. Transforming Low Density Polyethylene Waste into Diesel Grade Fuel by Catalytic Pyrolysis. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, ISSN: 2248-9649.
20. Panda, A.K.; Singh, R. K. 2014. Thermo-catalytic degradation of low density polyethylene to liquid fuel over kaolin catalyst, *International Journal of Environment and Waste Management*, 13 (1), pp. 104-114, DOI: 10.15104/IJEWM.2014.058803

21. Panda, A. K.; Murugan, S.; Singh, R. K. 2016. Performance and emission characteristics of diesel fuel produced from waste plastic oil obtained by catalytic pyrolysis of waste polypropylene, *Energy Sources, Part A: Recovery Utilization, and Environmental Effects*, 38 (4), pp. 568-576, DOI: 10.1080/15567036.2013.800924

22. Ratnasari, D. K.; Nahil, M. A.; Williams P. T. 2017. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, pp. 631-637, ISSN: 0165-2370

23. Argentina. Resolución N° 407/2019, de 18 de Octubre, de Manejo Ambientalmente Racional de los Plásticos en todo su Ciclo de Vida. *Boletín Oficial del Estado*, 21 de Octubre de 2019, núm. 34222, p. 33.

24. Argentina. Resolución N° 290/2021, de 8 de Septiembre, de Creación del Programa Nacional de Fortalecimiento de la Economía Circular, Inclusiva, Comunitaria y Local PRECICLO. *Boletín Oficial del Estado*, 13 de Septiembre de 2021, núm. 34746, p. 25

25. Argentina. Resolución Conjunta N° 3/2019, de 12 de Noviembre, de Valorización de Residuos-Procedimiento para Importación. *Boletín Oficial del Estado*, de 13 de Noviembre de 2019, núm. 34239, p. 39

26. Argentina, San Juan. Ley Provincial N° 1114-L/2014, de 19 de Noviembre, de Sistema de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos (RSU). *Boletín Oficial Provincial*, 16 de Marzo de 2015.
27. Argentina, Santa Fe. Ley Provincial N° 13055/2009, de 26 de Noviembre, de Tratamiento de Residuos-Contaminación Atmosférica- Gestión Sanitaria de Residuos. *Boletín Oficial Provincial*, 30 de Diciembre de 2009.
28. Argentina, Entre Ríos. Ley Provincial N° 10311/2014, de 3 de Junio, de Residuos Sólidos Urbanos. *Boletín Oficial Provincial*, de 23 de Junio de 2014.
29. Argentina, Mendoza. Ley Provincial N° 5970/1992, de 23 de Diciembre, de Recolección de Residuos Domiciliarios-Residuos Industriales-Protección del Medio Ambiente-Terreno Baldío. *Boletín Oficial Provincial*, de 17 de Febrero de 1993.
30. Argentina, Chubut. Ley Provincial N° 50/2010, de 9 de Septiembre, de Recolección de Residuos Domiciliarios-Residuos Sólidos Urbanos. *Boletín Oficial Provincial*, de 21 de Septiembre de 2010.
31. Argentina, Córdoba. Ley Provincial N° 9088/2003, de 26 de Febrero, de Residuos Tóxicos-Tratamiento de Residuos- Plantas de Tratamiento de Desechos Peligrosos. *Boletín Oficial Provincial*, de 13 de Marzo de 2003.

32. Argentina, Rio Negro. Ley Provincial N° 5491, de 4 de Diciembre, de Residuos Sólidos Urbanos-Protección del Medio Ambiente. *Boletín Oficial Provincial*, de 30 de Diciembre de 2020.
33. Argentina, Catamarca. Ley Provincial N° 5681, de 9 de Diciembre, de Residuos Sólidos Urbanos. *Boletín Oficial Provincial*, de 9 de Marzo de 2021.
34. Argentina, Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Ley Provincial N° 1854 L, de 24 de Noviembre, de Tratamiento de Residuos- Impacto Ambiental. *Boletín Oficial Provincial*, de 12 de Enero de 2006.
35. Argentina, Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Ley Provincial N° 5966, de 3 de Mayo, de Protección del Medio Ambiente. *Boletín Oficial Provincial*, de 3 de Mayo de 2018.
36. Argentina, Chaco. Ley Provincial N° 7034, de 1 de Agosto, de Residuos Domiciliarios-Recolección de Residuos Domiciliarios-Residuos Sólidos Urbanos. *Boletín Oficial Provincial*, de 5 de Septiembre de 2012.
37. Argentina, Santa Cruz. Ley Provincial N° 2829, de 24 de Noviembre, de Tratamiento de Residuos-Vertimiento de Residuos-Impacto Ambiental-Municipalidad-Recolección de Residuos Domiciliarios. *Boletín Oficial Provincial*, de 29 de Diciembre de 2005

38. Ministerio de Salud y Ambiente, “Estrategia Nacional para la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos” [Publicación en línea]. Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable (2005) [Consulta: 15-8-22]
39. Barriga Salamanca, A. (Agosto de 2006) “Crece la industria del reciclaje de plásticos en Argentina”. Tecnología del Plástico. Recuperado de <https://www.plastico.com/temas/crece-la-industria-del-reciclaje-de-plastico-en-Argentina+3049411>
40. Schejtman, L.; Irurita, N. (2012) *Diagnóstico sobre la gestión de los residuos sólidos urbanos en municipios de la Argentina* (Informe de Investigación N° 103) Recuperado del sitio de Internet Centro de Implementación de Políticas Públicas para la Equidad y el Crecimiento (CIPPEC) <https://www.cippec.org/wp-content/uploads/2017/03/1552.pdf>
41. De Vincenzi, A. (2 de Marzo de 2018) “Producción de basura: Cual es la realidad en Argentina y que se podría hacer”. El Cronista. Recuperado de <https://www.cronista.com/amp/responsabilidad/Produccion-de-basura-cual-es-la-realidad-en-Argentina-y-que-se-podria-hacer-20180302-0075.html>
42. Buenos Aires Ciudad, Compromisos de la Ciudad (2019). *Duplicar la capacidad de reciclado de basura*. Recuperado de <https://www.buenosaires.gob.ar/compromisos/duplicar-la-capacidad-de-reciclado-de-basura>

43. Rocha, L. (14 de Junio de 2017) “Reciclado: Solo se recupera el 6% de los residuos que produce la Ciudad”. La Nación. Recuperado de <https://www.lanacion.com.ar/buenos-aires/reciclado-solo-se-recupera-el-6-de-los-residuos-que-produce-la-ciudad-nid2033330/?outputType=amp>
44. Rocha, L. (17 de Junio de 2018) “Residuos: El 13% de la basura que se genera en la Ciudad son plásticos y apenas se recicla una cuarta parte”. Infobae. Recuperado de <https://www.infobae.com/sociedad/2018/06/17/residuos-el-13-de-la-basura-que-se-genera-en-la-ciudad-son-plasticos-y- apenas-se-recicla-una-cuarta-parte/?outputType=amp-type>
45. (2018) “Presentan índice de reciclado de plásticos en Argentina”. Reciclar S.A. Recuperado de <http://reciclarsa.com.ar/presentan-indice-de-reciclado-de-plasticos-en-argentina/>
46. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Nación. (2019). “Informe del estado del ambiente” (1° ed. Volumen combinado). Recuperado de https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/informe-final_ia_2019-ultimo_0.pdf
47. Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. (2020). “Residuos Plásticos en Argentina. Su impacto ambiental y en el desafío de la economía circular” (Informe de Investigación N°16). Recuperado de

<https://cairplas.org.ar/2016/wp-content/uploads/2020/12/Residuos-plasticos-final-1.pdf>

48. Antón, M. (26 de Agosto de 2021). “Sorprendentes cifras del reciclado de plásticos en Argentina”. IProfesional. Recuperado de <https://www.iprofesional.com/economia/346201-sorprendentes-cifras-del-reciclado-de-plasticos-en-argentina>

ANEXO I



PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS. POSIBILIDADES TÉCNICAS DE APLICACIÓN EN LA REPÚBLICA ARGENTINA

AUTORA: Benítez Damonte, Paula Eugenia

TESIS / TRABAJO FINAL presentado para la obtención del TÍTULO de MAGÍSTER en GESTIÓN AMBIENTAL

Buenos Aires
Primer Cuatrimestre, 2023



LA PROBLEMÁTICA DE LOS PLÁSTICOS

- SON UNOS DE LOS **COMPONENTES MÁS ABUNDANTES DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)**.
- LAS BOLSAS DE PLÁSTICO TIENEN **DOS GRANDES DESVENTAJAS: SER DE UN SOLO USO Y SU ALTA RESISTENCIA A LA DEGRADACIÓN A LO LARGO DEL TIEMPO**.
- CADA OBJETO DE PLÁSTICO **CONTIENE UNA COMPOSICIÓN DIFERENTE, LO QUE DIFICULTA SU RECICLADO**.
- LOS DAÑOS AL AMBIENTE COSTERO, MARINO Y A LA VIDA ACUÁTICA SE DEBEN A LAS 10 MILLONES DE Tn DE BASURA, MAYORMENTE PLÁSTICOS, QUE TERMINAN EN LOS MARES Y OCEANOS ANUALMENTE.
- LOS PLÁSTICOS CONVENCIONALES **CONTIENEN UN GRAN NÚMERO Y, EN OCASIONES, UNA GRAN PROPORCIÓN DE ADITIVOS QUÍMICOS**.

¿CUÁL ES LA SITUACIÓN EN ARGENTINA?

DURANTE EL AÑO 2018...

- EN LA ARGENTINA SE RECICLABAN 225000 Tn DE PLÁSTICOS POR AÑO.
- SEGÚN ECOPLAS EN ESE MOMENTO LA CAPACIDAD PROPIA DE LA INDUSTRIA FUNCIONABA A UN 54%.
- EN EL ANÁLISIS REALIZADO POR LA FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UBA (FIUBA), SE HABÍA OBSERVADO QUE DENTRO DE LOS COMPONENTES DE LOS RESIDUOS, **LOS PLÁSTICOS PRESENTABAN UN CRECIMIENTO SOSTENIDO DURANTE ESOS ÚLTIMOS 35 AÑOS.**
- LA CAPACIDAD OCIOSA DE LA INDUSTRIA PLÁSTICA RECICLADORA ERA DE UN 60%.
- LA CIUDAD AUTÓNOMA DE BUENOS AIRES (CABA) ERA LA ÚNICA CIUDAD DEL PAÍS QUE DISPONÍA DE UN COMPLEJO PARA EL RECICLADO.

2

¿CUÁL ES LA SITUACIÓN EN ARGENTINA?

EN EL 2019...

- LOS PLÁSTICOS HABÍAN SUFRIDO UN INCREMENTO EN EL PORCENTAJE EN QUE SE ENCONTRABAN PRESENTES DENTRO DE LOS RSU.
- UNAS 250000 Tn DE MATERIALES PLÁSTICOS ERAN VALORIZADOS EN EL PAÍS.
- LA CÁMARA DE LA INDUSTRIA DE RECICLADOS PLASTICOS (CAIRPLAS) CONTABA CON 16 INDUSTRIAS SOCIAS. MIENTRAS QUE UN RELEVAMIENTO REALIZADO POR ECOPLAS IDENTIFICABA 40 RECICLADORES A LO LARGO DE TODO EL PAÍS.
- LA ARGENTINA ERA UNO DE LOS PAÍSES CON MAYOR CONSUMO DE PLÁSTICO POR HÁBITANTE DE LATINOAMÉRICA (42 KG/HAB.), SEGÚN DATOS PROVISTOS POR LA CÁMARA ARGENTINA DE LA INDUSTRIA PLÁSTICA (CAIP).
- EL RECICLADO DE PLÁSTICO EN EL PAÍS HABÍA TENIDO UN CRECIMIENTO EN LOS ÚLTIMOS 15 AÑOS.

3

¿CUÁL ES LA SITUACIÓN EN ARGENTINA?

DURANTE EL PERIODO 2020-2021...

- **HUBO UN AUMENTO DEL USO DE PLÁSTICO COMO MATERIA PRIMA, SUMADO A LA DEVALUACIÓN DE LA MONEDA LOCAL. SIGNIFICÓ QUE MUCHO PROVEEDORES DE DICHO MATERIAL NO QUISIERAN ENTREGAR LOS PEDIDOS. PRODUCIENDO QUE EL RECICLAJE RECOBRASE VALOR.**
- **EN EL AÑO 2021 HUBO 5 VECES MÁS PLÁSTICOS RECICLADOS QUE EN 2003. EN EL AÑO 2020 SE RECUPERARON 282 MIL Tn DE PLÁSTICOS.**

4

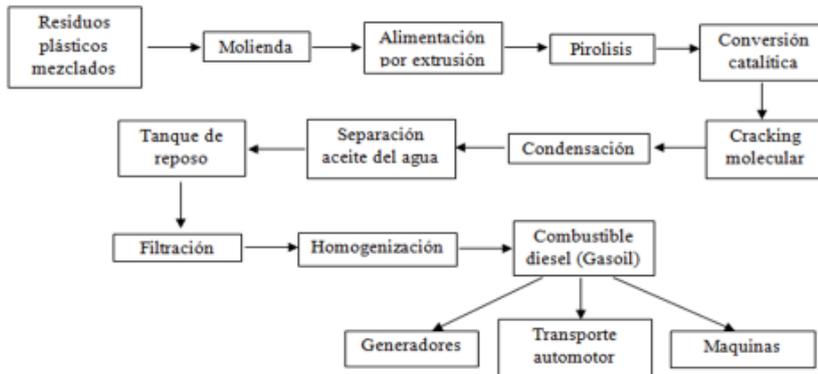
¿QUÉ OBJETIVO SE PROPONE EL PRESENTE TRABAJO?

SE PROPONE COMO OBJETIVO GENERAL **EL ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE UN MÉTODO** PARA AYUDAR A SEGUIR DISMINUYENDO LA PRESENCIA DE RESIDUOS PLÁSTICOS Y LAS CONSECUENCIAS AMBIENTALES QUE ESTOS TIENEN, **MEDIANTE LA GENERACIÓN DE COMBUSTIBLE** (CON LAS PROPIEDADES DE COMBUSTIBLES FÓSILES), **A TRAVÉS DE UN PROCESO DE CRAQUEO TERMO-CATALÍTICO, EN DONDE EL CATALIZADOR A UTILIZAR ES EL CARBÓN ACTIVADO DE TRES MANERAS DIFERENTES: SOLO, CON CARBÓN GRANULADO Y CON ÓXIDO DE CALCIO, TENIENDO A LOS PLÁSTICOS MIXTOS COMO MATERIA PRIMA.**

5

¿QUÉ MÉTODO SE PROPONE PARA VALORIZAR LOS RESIDUOS PLÁSTICOS?

SE PROPONE LA GENERACIÓN DE COMBUSTIBLE A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE PLÁSTICOS MIXTOS A TRVÉS DE UN PROCESO DE CRAQUEO TERMO-CATALÍTICO

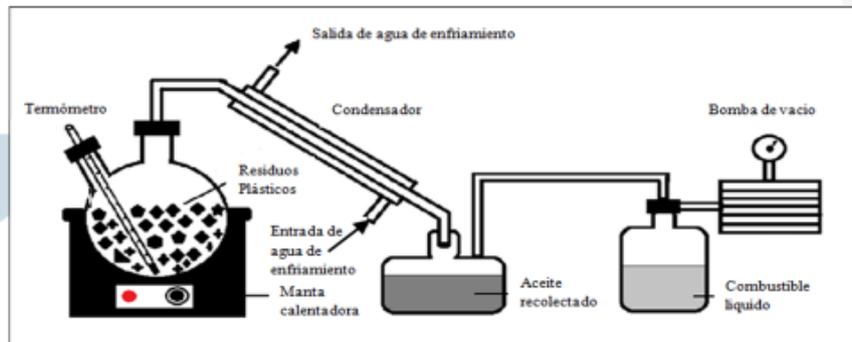


Fuente: Recuperación energética de los residuos plásticos. Plástivida. Boletín Técnico Informativo N°52. Año 2009

6

¿QUÉ MÉTODO SE PROPONE PARA VALORIZAR LOS RESIDUOS PLÁSTICOS?

EN EL PRESENTE TRABAJO SE ANALIZO LA CONVERSIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS MIXTOS EN COMBUSTIBLES A TRAVÉS DEL PROCESO DE CRAQUEO TERMO-CATALÍTICO. UTILIZANDO COMO CATALIZADOR EL CARBÓN EN TRES MANERAS DISTINTAS



Fuente: Senthil Kumar, P.; Bharathikumar, M.; Prabhakaran, C.; Vijayan, S.; Ramakrishnan, K. 2017. Conversion of waste plastics into low-emissive hydrocarbon fuels through catalytic depolymerization in a new laboratory scale batch reactor.

7

¿QUÉ MÉTODO SE PROPONE PARA VALORIZAR LOS RESIDUOS PLÁSTICOS?- ASPECTOS IMPORTANTES

- **SE USO COMO MATERIA PRIMA RESIDUOS PLÁSTICOS MIXTOS.** LOS CUALES FUERON DISGREGADOS DE DOS MANERAS DISTINTAS: POR UN LADO, COMO PLÁSTICOS DE ÚNICO TIPO, Y POR EL OTRO, COMO UNA MEZCLA DE DISTINTOS PLÁSTICOS.
- **SE UTILIZO COMO CATALIZADOR EL CARBÓN ACTIVADO DE TRES MANERAS DIFERENTES:** SOLO, DE FORMA GRANULADA Y CON ÓXIDO DE CALCIO.
- **LA TEMPERATURA DE REACCIÓN FUE DE 240 °C**
- **LOS RENDIMIENTOS DEL PRODUCTO LÍQUIDO** OBTENIDO FUERON DE UN **82,43%** CUANDO SE UTILIZO EL **CARBÓN ACTIVADO** COMO CATALIZADOR. DEL **95,54%** EN EL CASO DEL USO DEL **CARBÓN EN FORMA GRANULADA**. Y DEL **75,5%** CUANDO SE **COMBINARON EL ÓXIDO DE CALCIO CON EL CARBÓN ACTIVADO**.
- **EL ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE PIROLISIS SUGIERE QUE PUEDEN SER USADOS COMO UNA ALTERNATIVA VIABLE EN LOS MOTORES FUEL.**

8

¿QUIÉNES PUEDEN PROVEER LOS REACTIVOS Y MATERIALES NECESARIOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO?

ALGUNOS PROVEEDORES QUE PUEDEN UTILIZARSE PARA OBTENER LOS REACTIVOS Y MATERIALES NECESARIOS PARA EL PROCESO DESCRIPTO EN LA PRESENTE EXPOSICIÓN SON LOS SIGUIENTES:

- | | |
|--|--------------------------|
| • CENTAURO ALPHA S.R.L. | • CIENTÍFICA NACIONAL |
| • BIOPACK- MARCA DE SISTEMAS ANALÍTICOS S.A. | • ONELAB |
| • REFIL | • IANUS S.A. |
| • MERCK MILLIPORE | • RIETBEL |
| • OMNILAB S.R.L. | • CICARELLI LABORATORIOS |
| • LABMED | • QUÍMICA CÓRDOBA S.A. |
| • INTERCHEMISTRY | • CHEMICAL CENTER |

9

¿QUÉ MARCO LEGAL EXISTE EN LA ARGENTINA CON RELACIÓN AL SISTEMA PROPUESTO A IMPLEMENTAR?

• RESOLUCIÓN N° 407/2019 DE LA SECRETARÍA DE GOBIERNO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SUSTENTABLE: EN DONDE SE ESTABLECE LOS LINEAMIENTOS DEL MANEJO AMBIENTALMENTE RACIONAL DE LOS PLÁSTICOS EN TODO SU CICLO DE VIDA.

• RESOLUCIÓN N° 290/2021 DEL MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE: SE ESTABLECE LA CREACIÓN DEL PROGRAMA NACIONAL DE FORTALECIMIENTO DE LA ECONOMÍA CIRCULAR, INCLUSIVA, COMUNITARIA Y LOCAL PRECICLO.

• RESOLUCIÓN CONJUNTA N° 3/2019 DE LA SECRETARÍA DE GOBIERNO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SUSTENTABLE Y MINISTERIO DE PRODUCCIÓN Y TRABAJO: EN DONDE SE ESTABLECE LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS- PROCEDIMIENTO PARA IMPORTACIÓN.

• LEY PROVINCIAL N° 1114-L DE SAN JUAN: EN DONDE SE ESTABLECE LA ADHESIÓN DE LA PROVINCIA DE SAN JUAN A LA LEY NACIONAL N° 25916, SOBRE GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS DOMICILIARIOS.

• LEY PROVINCIAL N° 13055 DE SANTA FE: EN DONDE SE ESTABLECE EL CONCEPTO DE "BASURA CERO" COMO PRINCIPIO FUNDAMENTAL PARA LA GESTIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

• LEY PROVINCIAL N° 10311 DE ENTRE RÍOS: EN DONDE SE ESTABLECE LA LEY DE GESTIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

• LEY PROVINCIAL N° 5970 DE MENDOZA: EN DONDE SE ESTABLECE LA ERRADICACIÓN DE BASURALES A CIELO ABIERTO EN TERRENOS MUNICIPALES.

• LEY PROVINCIAL XI N° 50 DE CHUBUT: EN DONDE SE ESTABLECE LAS EXIGENCIAS BÁSICAS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL PARA LA GESTIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

10

¿QUÉ MARCO LEGAL EXISTE EN LA ARGENTINA CON RELACIÓN AL SISTEMA PROPUESTO A IMPLEMENTAR?

• LEY PROVINCIAL N° 9088 DE CÓRDOBA: EN DONDE SE ESTABLECE LA GESTIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) Y RESIDUOS ASIMILABLES A LOS (RSU).

• LEY PROVINCIAL N° 5491 DE RIO NEGRO: SE ESTABLECEN LOS OBJETIVOS Y PROCEDIMIENTOS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL APLICABLES A LA GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS (GIRSU).

• LEY PROVINCIAL N° 5681 DE CATAMARCA: ESTABLECE LA CREACIÓN DE LA AGENCIA DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS DE CATAMARCA.

• LEY PROVINCIAL N° 1854 DE LA CIUDAD AUTÓNOMA DE BUENOS AIRES (CABA): SE ESTABLECE LA GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

• LEY PROVINCIAL N° 5966 DE LA CIUDAD AUTÓNOMA DE BUENOS AIRES (CABA): SE ESTABLECE LA GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

• LEY PROVINCIAL N° 7034 DE CHACO: ESTABLECE LOS PROCEDIMIENTOS DE GESTIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

• LEY PROVINCIAL N° 2829 DE SANTA CRUZ: DONDE SE ESTABLECE EL TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN FINAL DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

11

CONCLUSIONES

- **ES FACTIBLE TÉCNICAMENTE REALIZAR EL PROCESO** BASADO EN UNA PIROLISIS TERMO-CATALÍTICA.
- **VARIAS PROVINCIAS** (SAN JUAN, ENTRE RÍOS, MENDOZA, RIO NEGRO, CATAMARCA, CHACO Y SANTA CRUZ, ENTRE LAS QUE SE PUEDEN MENCIONAR) **PERMITEN REALIZAR EL TIPO DE PROCEDIMIENTO ANALIZADO.**
- **CONTRIBUYE A MEJORAR LA GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS.**
- **EN EL PAÍS SE CUENTAN CON VARIOS PROVEEDORES DE REACTIVOS Y MATERIALES NECESARIOS PARA LLEVAR A CABO LA TÉCNICA PROPUESTA.**
- **ES UN PROCEDIMIENTO CON UNA TEMPERATURA DE REACCIÓN RELATIVAMENTE BAJA.**
- **LA ESCALA EN LA QUE ESTÁ HECHO EL ESTUDIO ES A ESCALA LABORATORIO**

12