



Universidad de Jaén

Escuela Politécnica Superior de Linares

Trabajo Fin de Grado

**APLICACIÓN DE ENERGÍA RADIANTE
PARA EL PROCESADO DE RESIDUOS
POLIMÉRICOS PARA SU
REUTILIZACIÓN COMO MATERIA
PRIMA.**

Alumno: Sergio Cruz Pedrajas

Tutor: **Prof. D. Antonio Ortiz Hernández**

Depto.: **Química Orgánica**



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Escuela Politécnica Superior de
Linares

***Grado en Ingeniería de
Recursos Energéticos***

Trabajo Fin de Grado

**APLICACIÓN DE ENERGÍA RADIANTE
PARA EL PROCESADO DE RESIDUOS
POLIMÉRICOS PARA SU REUTILIZACIÓN
COMO MATERIA PRIMA.**

D. Antonio Ortiz Hernández, tutor del Proyecto Fin de Carrera titulado: Aplicación de la Energía Radiante Para El Procesado de Residuos Poliméricos Para su Reutilización como materia Prima, autoriza su presentación para defensa y evaluación en la Escuela Politécnica Superior de Linares.

Linares, septiembre de 2016

El alumno:

Sergio Cruz Pedrajas

El tutor:

Antonio Ortiz Hernández

Tabla de contenido

1	Resumen	4
1.1	Summary	5
2	Introducción	6
2.1	Tipos de Plásticos	6
2.1.1	Termoplásticos	7
2.2	Importancia del Uso de materiales reciclados	8
2.3	Problemas medioambientales	11
2.4	Técnicas para el reciclaje de los materiales plásticos	12
2.5	Extracción con disolventes orgánicos	14
2.6	Efectos Ultrasonido	14
2.7	Efectos Radiación Infrarroja	15
2.8	Efectos radiación UV	15
2.9	Efectos microondas	16
3	Objetivos	17
4	Materiales y Métodos	18
4.1	Materiales	18
4.2	Métodos	19
4.2.1	Introducción	19
4.2.2	Ultrasonidos	19
4.2.3	Extracción con disolventes orgánicos	21
4.2.4	Ultravioleta	23
4.2.5	Microondas	23
4.2.6	Tratamiento con Ácidos y Bases	24
4.2.7	Infrarrojo	25
5	Discusión	28
6	Conclusiones	37
6.1	General	37
6.2	Solución técnica	38

7	Anexos.....	40
7.1	Resultados Masas.....	40
7.2	Resultados Cromatografía de Gases.....	41
8	Referencias bibliográficas.....	47

1 RESUMEN

El Principal objetivo de este estudio es dar una solución *eficaz* a un problema real ya que nos encontramos ante un residuo plástico heterogéneo el cual presenta unas cualidades organolépticas que no nos permiten reutilizarlo mediante extrusión o inyección térmica, Con *eficaz* queremos referirnos en este caso a un proceso económicamente rentable desde el punto de vista productivo, siendo el reciclaje de este residuo más barato que la fabricación de plástico virgen y además se contribuye a la reducción de residuos no biodegradables.

Para ello evitamos la utilización de disolventes u otros elementos químicos tales como ácidos o bases que incrementarían el coste del proceso y generarían vertidos, optando por afrontar el problema mediante técnicas físicas radiactivas tales como el ultrasonido, el infrarrojo, el microondas o el ultravioleta.

Teniendo en cuenta estas premisas realizaremos mediante la técnica SMPE Un análisis de nuestro material plástico e intentaremos identificar los diferentes contaminantes que se encuentran en su estructura, observando si conseguimos eliminar por completo o parte de estos con las técnicas radiactivas citadas anteriormente. Los resultados preliminares del proyecto serán transferidos a la empresa Flexia Films, ubicada en el término municipal de Alcalá La Real para su extrusión y estudio de la extensión industrial del proceso.

1.1 Summary

The main goal of this research consists on giving an effective solution to a real case; however, we have a heterogeneous plastic residue which has organoleptic characteristics that don't allow us to reuse it making techniques like extrusion or thermo injection.

Saying effective solution means, in that case, the process have to be profitable on the productive side, considering that the recycling of this residue is cheaper than its production and also it contributes to the reduction of non-biodegradable wastes.

To do that we avoid using thinners or any other chemical elements like acids or bases because they would increase the price of the process and generate spills. On the opposite, we will use physical radiative techniques like ultrasounds, infrared, microwave and ultraviolet radiation.

Considering these aspects we will do many analyses with this plastic waste using the SMPE technique and trying to recognize different pollutants that are in his chemical structure noting if we manage to remove them completely or one part of them with the above-mentioned radioactive techniques.

The preliminary results of the project will be transferred to the Flexia Film Company which is located in Alcalá la Real area (Andalucía, Spain) to study the industrial extension of the process.

2 INTRODUCCIÓN

2.1 Tipos de Plásticos

Para poder tratar nuestro material de estudio en primer lugar debemos de saber qué tipo de plástico es y qué características tiene.

A groso modo hay 3 grandes grupos de plásticos:

1. Termoplásticos:

Son polímeros que se pueden reblandecer (plastificar) de manera reiterada por acción de calor y endurecerse al enfriarse (siempre que no se alcance una temperatura determinada también denominada de descomposición). Presentan buenas propiedades mecánicas, son económicos, fáciles de procesar y reciclar.

2. Termoestables:

Materias poliméricas que bajo calentamiento o con adición de endurecedores, adquieren forma sólida y tras el proceso de endurecimiento o curado y al fundirse se descomponen químicamente

3. Elastómeros:

Sustancias formadas por macromoléculas lineales unidas entre sí de manera transversal. Son materiales muy resistentes a aceites y grasas, se caracterizan por su gran elasticidad y la conservan incluso a bajas temperaturas, presentan desventajas al igual que los termoestables en el coste de su proceso de fabricación y el tiempo de curado.

De los tres tipos de plásticos existentes solo los termoplásticos se pueden reciclar con lo que nuestro residuo plástico se encuentra en este grupo

2.1.1 Termoplásticos

Poliétileno: está fabricado a partir de etileno, todos los polímeros derivados del etileno tienen una gran resistencia a los productos químicos, ácidos, bases, grasas, disolventes... aunque su resistencia es moderada para hidrocarburos.

Poliétileno de baja densidad: (elaborado en unas condiciones de 170°C y 1400 atm) Se utiliza para fabricar bolsas flexibles, embalajes, techos de invernaderos o aislante de cables eléctricos.

Poliétileno de alta densidad: (elaborado a unas condiciones de 70°C y Presión Atmosférica) se utiliza para fabricar bolsas, botellas, tuberías, juguetes de plástico, su resistencia térmica permite utilizarlo en envases que necesiten ser esterilizados.

Polipropileno: Es un plástico que se obtiene al polimerizar el propileno (soporta bien temperaturas cercanas a 100 °C por lo que se usa para tuberías que usen fluidos calientes, piezas de automóviles, cajas de baterías, tapas, envases. Es muy sensible al frío y a la luz ultravioleta)

Poliestireno: se fabrica con etileno y benceno: (se usa en envases y cubiertos desechables, máquinas de afeitarse, aislantes térmicos y acústicos)

Cloruro de polivinilo: se produce a partir de gas natural y sal común, es necesario añadirle plastificantes y otros aditivos según el uso para el que se fabrique, se emplea en mangueras, envolturas de golosinas, papel decorativo, tableros de mesas u aparatos domésticos.

Policarbonato: material amorfo y transparente, aguanta una temperatura de trabajo de hasta 135°C, es mucho más resistente a los impactos que el vidrio, pesa poco, no propaga llama, aislante térmico, se utiliza en carcasas de protección, cuadros eléctricos, cristales irrompibles, señalización y letreros de neón.

En la siguiente ilustración se aprecian los identificativos de los diferentes termoplásticos más utilizados en embalajes



Ilustración 1(identificativos).

2.2 Importancia del Uso de materiales reciclados

En la actualidad el ritmo de consumo de la mayoría de países desarrollados o en vías de desarrollo es superior al que puede abordar nuestro planeta, las materias primas que normalmente utilizamos provienen de recursos naturales que se regeneran a un ritmo mucho menor al de su explotación.

Uno de los retos ambientales que mayor complejidad entraña en nuestros días es el aumento exponencial de los residuos generados por la sociedad, por ello la correcta gestión y la prevención son necesarias para evitar sus efectos negativos sobre los ecosistemas y la salud pública.

El concepto residuo y su aprovechamiento como recurso es un reto para nuestro sistema productivo. Y desde la Unión Europea fomenta este hecho incluso se implantan programas y objetivos que deben cumplirse en cortos plazos de tiempo, un ejemplo de esto es el horizonte 2020.

Por todo esto el sector de valorización de residuos y revalorización está en continuo crecimiento.

Las sociedades modernas cada vez están más concienciadas y se llega a percibir una responsabilidad individual sobre los residuos generados.

En las siguientes ilustraciones extraídas de un informe del ministerio de agricultura y medio ambiente podemos ver claramente como en la ilustración 2 se ha reducido la cantidad de residuos que produce nuestro país a lo largo de los últimos años.

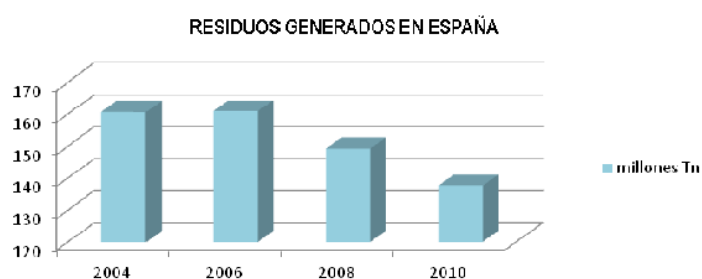


Ilustración 2(Residuos Generados)

También podemos apreciar en la ilustración 3 de qué sectores productivos provienen estos residuos y la gestión de estos en la ilustración 4 podemos observar que valorizamos un 65% de nuestros residuos por lo que estamos por encima de la media de la Unión Europea que es tan solo un 49% por ultimo en la ilustración 5 vemos el aumento del reciclado de plásticos y su valorización en España.

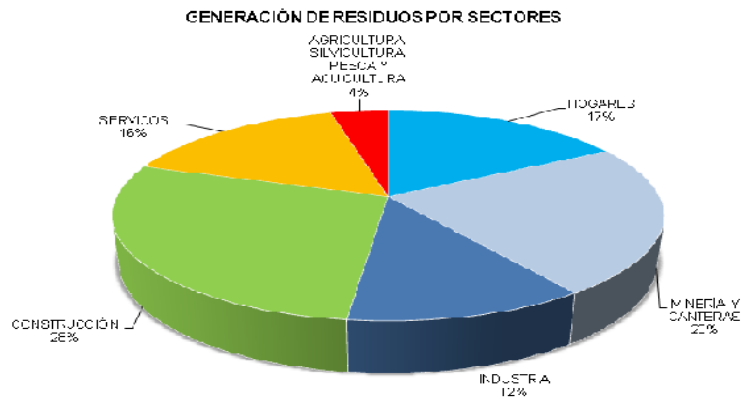


Ilustración 3(Residuos por sectores)

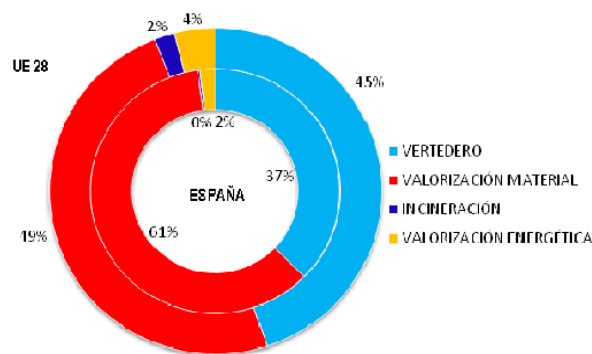


Ilustración 4(Gestión de Residuos)

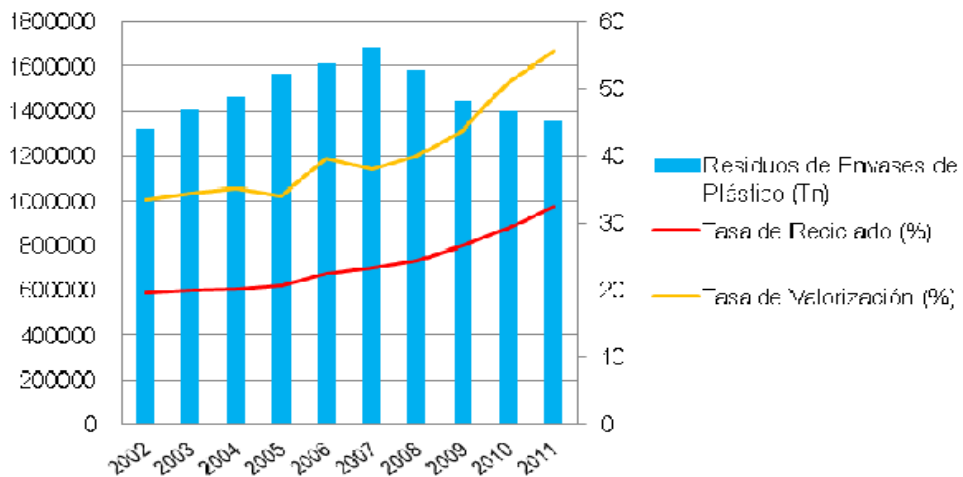


Ilustración 5(Envases de Plástico)

Según el INE (instituto nacional de estadística) en una publicación del 2014 cada español Generó de media cerca de 500 kg de basura en 2012.

En total 22,4 millones de toneladas de residuos de los cuales solo 4,1 fueron separados, en la ilustración 6 se puede apreciar que el reciclaje del plástico se incluiría

dentro de la categoría de envases mixtos y embalajes correspondiente al 15,7% con lo que solo habira un 2,6% del total de residuos plasticos en nuestra recogida de residuos urbanos , teniendo en cuenta que todo lo que utilizamos practicamente tiene plastico se debe concienciar en mayor medida ya que se recoge de manera separada un porcentaje no muy elevado en relacion a los demas residuos. En cambio en la industria la gran mayoría del plastico empleado se recicla.

Recogida de residuos urbanos de forma separada. Año 2012
Unidad: miles de toneladas (Tn)

Residuos de recogida separada	Cantidad	%sobre el total	% variación interanual
Total	4.080,7	100,0	-9,5
Papel y cartón	1.085,6	26,6	-14,3
Animales y vegetales	799,8	19,6	-14,0
Vidrio	735,5	18,0	0,3
Envases mixtos y embalajes mezclados	641,3	15,7	-1,9
Otros	497,1	12,2	-17,1
Madera	130,5	3,2	2,3
Plásticos	107,5	2,6	2,7
Metálicos	34,6	0,9	-20,2
Equipos eléctricos y electrónicos	32,2	0,8	9,7
Pilas y acumuladores	1,9	0,0	15,5

Ilustración 6

A nivel europeo según un informe de Eurostat publicado sobre el mismo intervalo de tiempo nos da cifras de 5000 kg por habitante la media de la unión europea de los 28 en este caso se incluyen la energía y la industria algunos países como Bulgaria tendrían 22,5 toneladas por habitante debida a la actividad industrial y metalúrgica y otros países como Croacia tendrían 750 kg de media con lo que este dato sería indicativo del nivel industrial del país por lo que debemos valorar tan solo los RSU. Si tenemos en cuenta solo los residuos sólidos urbanos estas cifras son más aproximadas a las del (INE). Este hecho se puede apreciar en la ilustración 7.

	1995	2000	2004	2008	2011	2014	change (%) 1995-2014
EU-28	521	511	520	496	475		
EU-27	473	523	513	521	497	475	0
Belgium	455	471	485	479	456	435	-4
Bulgaria	894	812	599	599	508	442	-36
Czech Republic	302	335	279	306	320	310	3
Denmark	521	610	620	741	781	759	46
Germany	623	642	587	589	614	618	-1
Estonia	371	453	445	392	301	357	-4
Ireland	512	599	737	718	617	586	14
Greece		412	436	458	503	510	
Spain	510	658	600	551	485	435	-15
France	475	514	519	541	538	511	8
Croatia		262	304	415	384	387	
Italy	454	509	540	552	529	488	7
Cyprus	595	628	684	728	683	626	5
Latvia	264	271	318	345	350	281	6
Lithuania	426	365	373	428	442	433	2
Luxembourg	587	654	679	697	666	616	5
Hungary	460	446	454	454	382	385	-16
Malta	395	546	623	674	589	600	52
Netherlands	539	598	599	600	568	527	-2
Austria	437	580	574	600	573	565	29
Poland	285	320	256	320	319	272	-5
Portugal	352	457	445	518	490	453	29
Romania	342	355	349	411	259	272	-20
Slovenia	596	513	485	542	415	432	-28
Slovakia	295	254	261	313	311	321	9
Finland	413	502	469	521	505	482	17
Sweden	386	428	460	483	449	438	13
United Kingdom	498	577	602	541	491	482	-3
Iceland	426	462	503	495	320	345	-19
Norway	624	613	414	487	485	423	-32
Switzerland	600	656	660	736	689	730	22
Montenegro						508	
The former Yugoslav Republic of Macedonia					357	370	
Serbia				347		302	
Turkey	441	465	440	400	416	405	-8
Bosnia and Herzegovina					340	349	

(.) not available

Ilustración 7

2.3 Problemas medioambientales

Uno de los principales problemas medioambientales con los materiales plásticos es la vida útil cercana a 500 años haciéndolos muy duraderos como residuos y la mala gestión que conlleva a tirar una gran cantidad de plásticos al mar, según la revista Science en un artículo de febrero del 2015 en función de la densidad de población y desarrollo económico de cada país se estima la cantidad de plástico que se desecha de esta manera siendo cerca de 275 millones de toneladas métricas la cantidad vertida por 192 países costeros en el año 2010, según el aumento de población y la industrialización de los países cercanos a la costa se estima que se aumente un orden de magnitud la cantidad de plástico destinada al mar.

Las consecuencias de este fenómeno son evidentes si nos paramos a pensar en la muerte de diversos animales marinos al verse atrapados por bolsas o embalajes, incluso la ingesta de este plástico por parte de grandes mamíferos marinos o algunas aves puede ser mortal pero estudios recientes según se hacen en varios medios de comunicación tales como la cadena británica BBC o el diario el mundo de otro estudio de la revista Science que nos relata la adicción al plástico de algunos peces, el estudio indica que las larvas de perca que son expuestas a altos niveles de poliestireno prefieren alimentarse de plástico a otras fuentes naturales este problema se produce debido a la degradación del plástico vertido produciendo micro partículas, el estudio continúa diciendo que las larvas que se criaron en agua limpia sobrevivieron más a los depredadores que las larvas que se criaron en el ambiente sucio y que los hábitos alimenticios cambiaron ya que creen que deben comer más plástico porque creen que se trata de una comida con alto contenido energético.

2.4 Técnicas para el reciclaje de los materiales plásticos

Es común encontrar diferentes plásticos mezclados en el proceso y este no suele ser rentable debido a que no se pueden mezclar entre sí al calentarse y cada resina requiere tratamientos y condiciones diferentes para procesarse. Por otro lado su precio se ve influenciado por el grado de pureza, pero para purificarlos debido a su origen y a que vienen mezclados con diferentes colores, olores, aditivos o incluso pesos moleculares diversos, afectan al producto final.

También debemos añadir que habrá contaminantes derivados de su uso o etiquetado u otros materiales que puedan estar integrados en él.

Lo más sencillo y eficiente en el proceso de separación para reciclar el plástico es la separación primaria o en fuente, esta separación es la que realiza el usuario antes de desechar sus residuos identificando los diferentes plásticos en función de su etiquetado aunque esta separación suele realizarse en mayor medida a escala industrial.

Por esto existen dos formas de recogerlos, en primer lugar encontramos la recolección selectiva (un proceso en el cual en distintos momentos se recogen los diferentes materiales por parte de la empresa interesada) o la segunda que implica la labor del usuario de acarrear con el material hasta un punto de depósito en el cual será recogido o a la propia empresa (en otros países incluso se recibe un pago simbólico por este gesto).

En el caso de que los residuos plásticos estén mezclados entre sí con otro tipo de materiales reciclables o con el resto de residuos es necesario llevarlos a plantas de separación

Los finos se eliminan en un cilindro rotatorio, los metales mediante magnetismo y el papel insuflando aire. Tras esto una vez solo se encuentran elementos plásticos se pueden separar manualmente o por densidad.

La separación por densidad se lleva a cabo en un tanque que tenga un líquido con una densidad determinada en la cual las poliolefinas flotan en el agua mientras que el PET o el PVC no lo harían los pigmentos, porosidad, tamaño o cargas de los polímeros pueden cambiar la flotabilidad.

Otra opción será la separación por medios ópticos esta técnica está fundamentada en la respuesta del material a la emisión infrarroja, UV o de radiación alfa. Según sus propiedades responden de manera diferente en función del tipo de plástico y de su tratamiento una serie de sensores registran la respuesta del material. Esta técnica

puede ser usada en un volumen contundente de material y es eficiente con PET y PVC incluso con diferentes tonalidades.

Los procesos de reciclaje van destinados a un uso determinado si el destino es la industria de fabricación se crean paquetes de residuos que vuelve más económico su tratamiento, mientras que si el destinatario es la industria alimentaria, embalajes etc. La separación se efectuaría de una manera más selectiva aunque de este tipo de pasticos se produce un mayor volumen.

De igual manera tenemos 2 tipos de productos de bajo ciclo (se fabrican artículos de menor valor añadido al original) es el más común ya que el plástico suele perder propiedades tras los tratamientos de reciclado o de alto ciclo (el valor añadido es mayor al del producto original

Tenemos 4 categorías para el proceso de revalorización:

- Re-extrusión
- Reciclaje mecánico
- Químico
- Valorización energética

La Re-Extrusión se efectúa directamente introduciendo los recortes de residuo de destino industrial en una extrusora para fabricar productos de material similar en nuestro caso este será el destino de nuestro residuo, nosotros intentamos eliminar una característica que lo hace inútil para su fin. (Esta técnica es común en las aunque en ocasiones de debe utilizar materia prima original al no ser suficiente el grado de pureza del residuo para no alterar las propiedades químicas del material).

El Reciclaje mecánico debe su nombre a los procesos físicos que se efectúan en él, sin alterar las propiedades químicas del material entre estos encontramos la molienda, el corte, enfriamiento, calentamiento, limpieza, extrusión y acopio hasta su venta.

El Reciclaje Químico se le conoce como despolimerización, altera las propiedades del material y cambia su estructura formando partículas diferentes o similares a los monómeros que le dieron forma. Consiguiendo materia prima para fabricar otros productos plásticos o combustibles. Se calientan los plásticos se administra el oxígeno y añaden catalizadores para fragmentar las moléculas.

La Valoración Energética se realiza tras el proceso de reciclaje químico tras fragmentar las moléculas se obtienen 3 fases una gaseosa un líquido y una fracción pesada, se debe tener cuidado de no realizar el proceso con plásticos clorados como el PVC por último se queman las fracciones líquidas y gaseosa con un alto poder calorífico.

2.5 Extracción con disolventes orgánicos

La técnica más utilizada para la separación de un compuesto a partir de una mezcla sólida o líquida, aprovechando la solubilidad de los componentes de la mezcla en un disolvente determinado.

En ocasiones se busca la preparación de un compuesto y es necesario separarlo de otros subproductos formados en la reacción, la separación de estos es tan importante como su propia síntesis, la extracción es una de las técnicas más útiles para realizarlo.

La separación se basa en la transferencia del compuesto de manera selectiva desde una mezcla sólida a una líquida (normalmente disolvente orgánico).

Este proceso se realiza con éxito cuando la solubilidad del compuesto que queremos es diferente.

2.6 Efectos Ultrasonido

El concepto de sonoquímica, engloba la aplicación de ultrasonidos a las reacciones químicas y procesos. El mecanismo que origina efectos de aceleración en los líquidos es el fenómeno de la cavitación acústica. El fenómeno de cavitación de líquidos implica la formación y el crecimiento implosivo/colapso de las burbujas en el seno de un líquido. El colapso cavitacional genera un intenso calentamiento local (~ 5000 K), altas presiones (~ 1000 atm), y tasas de enorme de calefacción y refrigeración (>10⁹ K/seg)" y corrientes en chorro líquidos (~ 400 km/h). (Suslick 1998)

El uso de ondas longitudinales que se propagan en el seno de un fluido producen fuerzas de tensión y comienzan a rasgar el fluido por muchos puntos produciendo pequeñas zonas de vacío que detonan liberando grandes fuerzas de impacto, al entrar en contacto con los objetos sumergidos la contaminación superficial existente se desprende y precipita en el fluido, La limpieza por ultrasonidos mediante el proceso de cavitación en ocasiones es imposible de lograr con otros métodos tradicionales.

Las burbujas que se generan en el fenómeno de la cavitación son burbujas de vacío. El vacío se genera por la presencia de una superficie de movimiento rápido a un lado y un líquido inerte en el otro. Las diferencias de presión resultantes sirven para superar la cohesión y las fuerzas de adhesión dentro del líquido. Existen en el mercado distintos sistemas que utilizan distintos modos de generar capaces de transformar energía de la entrada en fricción, turbulencias y/o ondas de cavitación. Principalmente se utilizan boquillas de alta presión, mecanismos de rotación de alta velocidad o transductores ultrasónicos Venturi (como es el caso de los ultrasonidos de laboratorio).

2.7 Efectos Radiación Infrarroja

Esta forma de transmitir energía se transmite a través de ondas electromagnéticas que se propagan sobre líneas rectas y no son absorbidas por el aire, es decir son absorbidas por cuerpos expuestos a esta radiación.

Al ser energía radiante sigue la ley de Stefan Boltzman

La energía infrarroja se divide en 3 longitudes de onda

1. Onda corta de 0,8 a 2 μm

Esta longitud de onda permite penetrar a través del cuerpo y calienta la parte interna del cuerpo y no la superficie

2. Onda media de 2 a 4 μm

Estas ondas alcanzan a los cuerpos tratando su capa superficial

3. Onda larga de 4 a 10 μm

Son poco penetrativas se usan para tratamientos superficiales en productos con elevada sensibilidad al calor

2.8 Efectos radiación UV

La radiación Ultravioleta es la energía electromagnética emitida a longitudes de onda menores de la visible a una longitud de onda de entre 100 y 400 nm la radiación es tan energética que su absorción por parte de las moléculas o átomos se ve reflejada en la ruptura de las uniones y la nueva creación de iones a este fenómeno se le denomina reacciones fotoquímicas.

Las longitudes de onda que subdividen el espectro UV serían tres:

- UV-A (onda larga)
- UV-B (onda media)
- UV-C (onda corta)

Radiación UV-A es la que incide sobre la superficie de la tierra penetra a través del cristal y plásticos transparentes y activa diversos procesos fotoquímicos su longitud de onda estaría situada entre los 400 y los 315 nm.

Radiación UV-B es la llamada onda media se usa en tratamientos terapéuticos y es más ionizante que la anterior esta radiación es menos penetrativa un cristal es capaz de pararla estas ondas estarían en un rango entre los 315 y los 280nm.

Radiación UV-C es la más energética, mas ionizante y menos penetrativa de las tres comprende la mayor parte del rango de radiación UV disminuye de manera significativa al alejarse de la fuente suele utilizarse como esterilizante y ocupa la longitud de onda entre 280 y 100 nm.

Se utiliza para la desinfección y eliminación de desinfectantes químicos tales como el cloro, el ozono o el peróxido de hidrogeno.

Se eliminan microorganismos, compuestos orgánicos tales como las cloramidas , pesticidas, cianuros y subproductos de la industria farmacéutica

2.9 Efectos microondas

Mediante el componente eléctrico de la radiación electromagnética se produce el calentamiento siguiendo dos mecanismos en primer lugar la rotación dipolar que es una interacción de las moléculas polares al intentar alinearse sobre si al oscilar el campo eléctrico de la radiación de microondas y la conducción iónica en segundo lugar que se realiza cuando hay especies iónicas libres en la disolución al verse afectadas por el campo eléctrico intentan orientarse en la misma dirección de la rotación y como resultado se produce un calentamiento localizado de manera instantánea

El proceso de calentamiento comienza con la radiación incidente sobre las moléculas del interior del medio produciéndose un calentamiento interno que produce una subida inmediata de temperatura de las partículas internas expandiéndose hacia el exterior del material al contrario que con un calentamiento convencional el calor va de dentro a fuera.

3 OBJETIVOS

Uso de Diferentes métodos Radiactivos Para la reutilización del residuo:

Ultrasonidos

Microondas

Ultravioleta

Infrarrojo

Inyección del material plástico tratado en la Empresa

Estudio Técnico del proceso industrial.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

- Vasos de precipitado 1l , 250ml y 500ml
- Embudo cónico
- Embudo decantación
- Matraz redondo
- Matraz Erlenmeyer
- Septum
- Pipetas 1ml y 10 ml
- Balanza de precisión
- Centrifuga
- Soportes, nueces , aros y pinzas
- Agitador magnético
- Baño ultrasonidos
- Baño caliente
- Jeringa de absorción SPME
- PH metro
- Microondas 700W
- Lámpara UV frecuencias 255 y 366
- Papel de filtro
- Rota vapor
- Placa di Petri

Compuestos:

Hexano (HPLC 95%), Hexano (Panreac),
NaOH, (panreac), Ácido acético Glacial (Panreac)
NaHCO₃ (Panreac), NaClO (Panreac)

4.2 Métodos

4.2.1 Introducción

El mecanismo de transporte de gases a través de polímeros es complejo y gracias a este hoy día se está mejorando el uso de plásticos en recubrimientos alimenticios pero gracias a este comportamiento el plástico es capaz de repeler o absorber diversos elementos organolépticos para poder eliminar de su estructura molecular el compuesto se debe de jugar con la temperatura, presión y concentración de forma que estas características propicien un flujo de algunos componentes presentes en la atmosfera a la que se somete el plástico o viceversa se trata como una filtración como las membranas poliméricas todo depende del tamaño de poro , en caso de ser una membrana densa como un plástico poco permeable, nuestro caso tendremos en cuenta la difusividad de los materiales al igual que se haría con un metal con una atmosfera de carbono debemos basándonos en esto debemos intentar aplicar medios que consigan extraer del poro del plástico las sustancias volátiles que han difundido en el provocando que sea un residuo con poco o ningún valor añadido.

4.2.2 Ultrasonidos

Tomamos la primera muestra de spme (del material original) a una Tª cte. de 50°C durante 45 min



Ilustración 8 (Recogida de Volátiles Mediante SPME)

Para realizar este proceso como se ve en la ilustración 8 lo colocamos en un matraz Erlenmeyer de 500 ml con un septum



Ilustración 9 (Baño Ultrasonidos)

Llenamos un vaso de precipitado de 500 ml con el material original añadiendo agua destilada hasta cubrir la muestra quedando está en suspensión como se puede observar en la ilustración 9.

Se introduce el vaso de precipitado en un baño de ultrasonidos durante 15 min, agitación manual con una barra de cristal para que el ultrasonido se aplique en toda la superficie del material plástico.

Realizo un filtro de pliegues, tomo un embudo cónico, un pie y una nuez (filtramos el material para eliminar el agua del lavado con ultrasonidos).

Separamos la muestra tras el secado en 2 partes iguales (que pasaran a ser muestra 1 y muestra 2).

La muestra 1 se coloca en un horno desde las 14:00 hasta las 9:00 en total 19 h a una temperatura cte. de 50°C, La muestra 2 la dejamos secando a temperatura ambiente el mismo intervalo de tiempo).

Realizamos el método SPME en la muestra 1 en las mismas condiciones que el día anterior con la muestra original.

Realizamos método SPME muestra 2 en las mismas condiciones que las anteriores.

Tomamos la muestra original para realizar el mismo proceso del día anterior en el baño de ultrasonidos pero esta vez aumentaremos el tiempo de residencia de la muestra en el baño, en lugar de 15 min en esta ocasión la mantendremos hasta 60 min. Para poder estimar si aumentando el tiempo del baño conseguimos eliminar más volátiles.

Una vez ha pasado por el ultrasonido 60 min filtramos de la misma manera que el día anterior.

Separamos la muestra tras el lavado y el filtrado en 2 muestras de nuevo (muestra 3 la introducimos en el horno) (muestra 4 a temperatura ambiente) desde las 13:40 hasta las 9:20(19h).

4.2.3 Extracción con disolventes orgánicos

Realizamos una extracción el hexano industrial en soxhlet de 10 g de muestra para comprobar si los compuestos volátiles son solubles en disolventes orgánicos o por el contrario no lo son.



Ilustración 10(montaje extracción soxhlet)

Tenemos la muestra en extracción con hexano como mostramos en la Ilustración 10 durante 2horas. Dejamos el material original tratado en hexano secar y lo llamamos muestra 5. Usamos un rotavapor como vemos en la figura 11 para eliminar el hexano de la extracción y de esta manera quedarnos solo con el residuo seco.



Ilustración 11(montaje rotavapor)

Este residuo seco que queda en el rotavapor como muestra la ilustración 12 lo disolvemos con 3 ml de hexano de HPLC de mayor calidad que el anterior, medidos con una pipeta y así conseguimos disolver prácticamente en su totalidad el residuo de matraz redondo

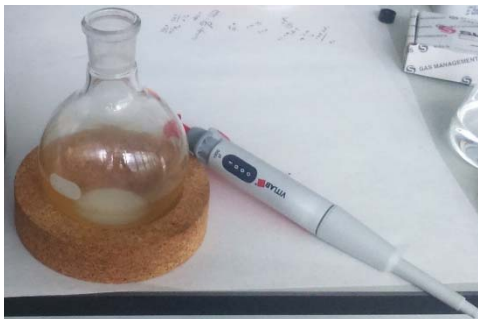


Ilustración 12(residuo rotavapor)

Se introduce en un vial y decanta un polvo blanquecino

Se prepara el líquido de la extracción con hexano HPLC para realizar una inyección en el cromatografo, al no ser todo líquido, necesitamos una agitación en una centrifuga para esto igualamos los pesos de nuestra muestra en un vial cónico y lo igualamos con agua (1 ml agua, 2,5ml de hexano con muestra)

La extracción de hexano de los volátiles del shoxler de la muestra original tiene un peso de 50 g y 0,22 g son de residuo como vemos en la ilustración 13



Ilustración 13 (residuo tras agitación en centrifuga)

Realizamos la cromatografia de la extracción liquida cambiando los parámetros de splitless (este término hace referencia al tiempo transcurrido hasta que empieza a medir la maquina desde la inyección)

Observamos que la concentración es muy baja por lo que hay que aumentarla ya que habíamos introducido 3 microlitros de extracción en 1ml de hexano. Como se ve en la ilustración 14.

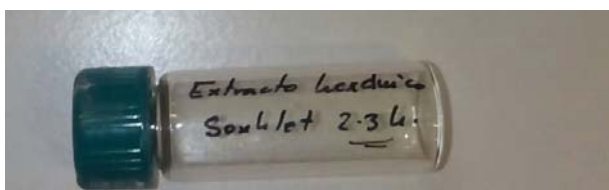


Ilustración 14(extracción residuo hexano)

4.2.4 Ultravioleta

Situamos una muestra en la lámpara ultravioleta como se ve en la ilustración 15 de 50g de material original durante 68h bajo radiación ultravioleta a una longitud de onda de 366 nanómetros una muestra de la materia original



Ilustración 15(Lámpara UV)

Introducimos una muestra en UV durante 14h a 255 nanómetros de longitud de onda el tiempo de residencia es menor debido a que esta radiación es más ionizante

4.2.5 Microondas

Introducimos una muestra de 50g de material original en una placa de Petri a 700W durante 20 min en un microondas convencional

4.2.6 Tratamiento con Ácidos y Bases

Realizo 4 disoluciones 5% peso cada una (5g de compuesto puro cada 100ml)

- NaOH de pureza 98% solida (realizo una disolución de 250ml) por cada 100ml son 5 gramos por lo que para 250 serian 12,5g al tener un 98% de pureza debemos multiplicar por 1,02 por lo que empleamos 12,75g de NaOH
- Ácido acético HAc tiene una densidad de 1,05 por lo que para una masa

de

12,5g necesitamos 11,9ml

- Para NaHCO₃ tiene una pureza del 100% usamos 12,5g ya que es polvo
- NaClO al 14% debíamos reducirlo al 5% con lo que si para 250ml

utilizamos

90ml

Todas las disoluciones las mantenemos en agitación sin calentamiento en un vaso de precipitado con una relación del 10% peso volumen por lo que tome 10g para cada una de las disoluciones e introducimos 100 ml

Tras 2h en agitación lavamos las muestras y las dejamos secar a 50grados en el horno 12h

Medimos PH extracción con las muestras que aparentemente huelen menos
Que en este caso son HAc y NaOH

En el primer caso la muestra de HAc tras un lavado con 1 litro de agua destilada alcanza un PH de 7.01 medido en el PH metro

La muestra de NAOH nos da un pH muy básico con lo que al lavarla con 1l de agua destilada tenemos un PH de 8,62

Tras 2 litros de agua de lavado el PH baja a 8,56 como es apreciable desciende muy levemente

Se le aplica una agitación en 1l de agua durante 2h y lo lavamos. Del agua de lavado tomamos 200ml y medimos su PH que se mantiene básico 8,18 por lo que desistimos

4.2.7 Infrarrojo

Utilizamos una lámpara de infrarrojo, como se muestra en la ilustración 16, de 150W de potencia y obtenemos una muestra una en una exposición de 4h a una altura de 30 cm.



Ilustración 16(montaje infrarrojo)

Una vez tenemos todas las cromatografías de gases de las muestras citadas anteriormente empezamos a realizar los espectros en el espectrómetro de masas con el que determinaremos los compuestos volátiles presentes en nuestra granza reciclada y lo que hemos conseguido eliminar en cada uno de los procesos citados anteriormente.

De la muestra 3 y 4 identificamos los compuestos que han pasado al agua, mediante una extracción líquida. Con el embudo de decantación como se aprecia en la ilustración 17 separamos en 4 lavados con 12ml de dimetileter los 250 ml de agua procedente del lavado de la granza original en ultrasonidos 1h

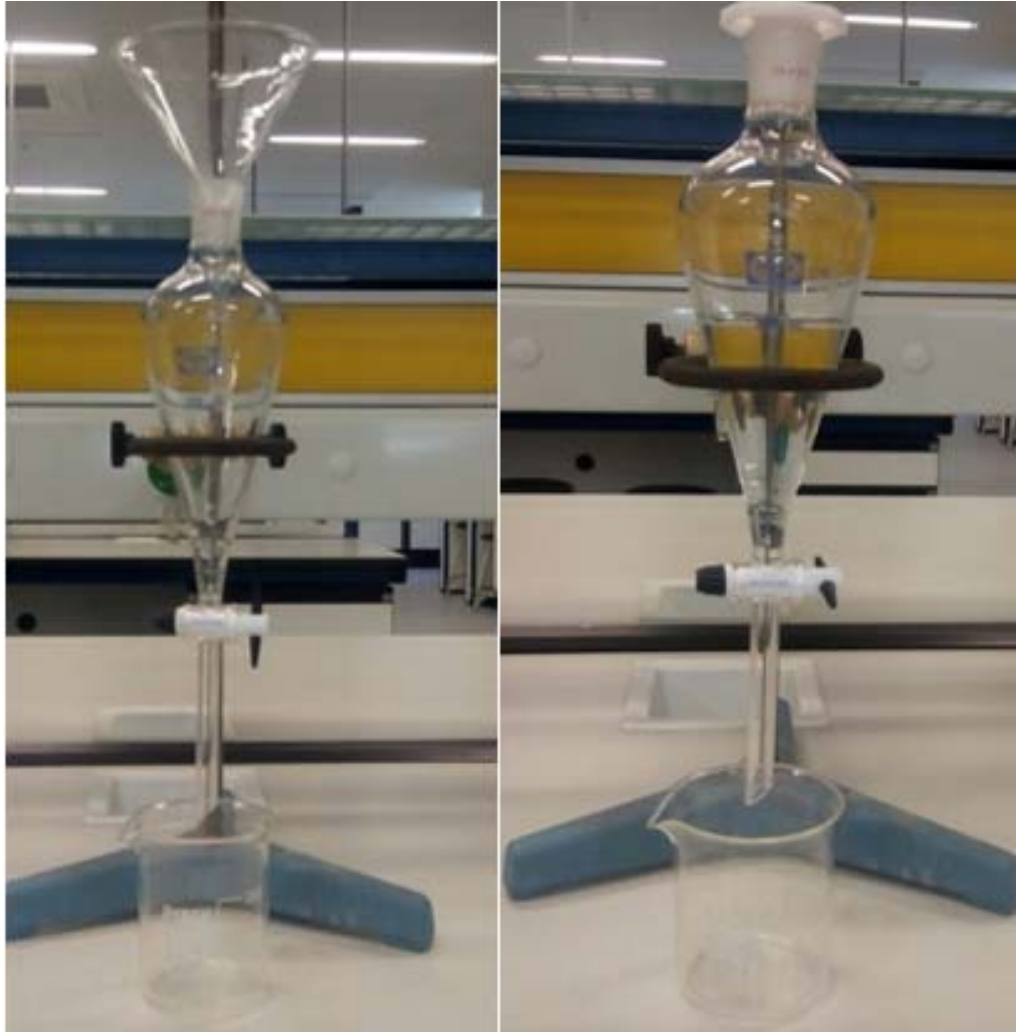


Ilustración 17 (montaje Extracción Líquido -Líquido)

Tomamos MgSO_4 hasta colmatar para eliminar todo el agua presente en la disolución del residuo en el dimetileter, tras esto filtramos en un filtro de pliegues, introducimos en el rotavapor el éter filtrado.

Para recoger el residuo del rotavapor lo disolvemos en 1 ml de hexano HPLC
En proporción 1:10

Inyectamos el residuo 0,01 g en el masa para ver los compuestos que encontramos en el agua.

Por ultimo colocamos muestras de 100g de material original en ultrasonidos 15min hasta conseguir 1kg de muestra para la empresa, esta muestra es enviada para su inyección.

Se realizó una cromatografía de gases y un Masas a cada una de las muestras.



Ilustración 18(inyección en el cromatografo de gases)

*A todas las muestras se les recogieron los volátiles siguiendo el mismo método de la muestra 1 y en las mismas condiciones la inyección el masas y en el cromatografo se realizó de la misma manera como se ve en la ilustración 18 a los 3 minutos se retiraba la jeringa y se esperaba a que terminara el ciclo de 45 minutos para recoger la lectura.

5 DISCUSIÓN

A continuación en la tabla 1 podemos ver un resumen de las muestras que tenemos para poder identificarlas con mayor facilidad, nuestro estudio se centrara en las muestras que mejores propiedades organolépticas resultaron tener la muestra número 2 y la muestra número 10.

Nº Muestra	Descripción del tratamiento
Original	Material sin tratar
Nº 1	Tratamiento ultrasonidos 15 min (secado horno 19h)
Nº 2	Tratamiento ultrasonidos 15 min (secado T ^a ambiente 19h)
Nº 3	Tratamiento ultrasonidos 1h (secado horno 19h)
Nº 4	Tratamiento ultrasonidos 1h (secado T ^a ambiente 19h)
Nº 5	Extracción Hexano
Nº 6	Tratamiento UV 366 µm (68h)
Nº 7	Microondas 700w (20 min)
Nº 8	Tratamiento NaOH 5% (2h)
Nº 9	Tratamiento NaClO 5% (2h)
Nº 10	Tratamiento HAc 5% (2h)
Nº 11	Tratamiento 5% (2h)
Nº 12	UV 255 µm (14h)
Nº 13	Exposición IR (4h)
–	Extracto shotlex
–	Extracto agua residual ultrasonidos 15 min

Tabla 1 (total muestras)

Area %	Name	Probability	RSI	TR	SI	Detergente inicial	15 min ultrasonidos Homo	15 min ultrasonidos Ta	1h ultrasonidos Homo	1h ultrasonidos Ta	UV366	Microondas 700W	NaOH	NaClO	Detergente acético	NaHCO3	UV255	IR 4horas	volátiles agua ultrasonidos
17.41	Glycine, N-[4-(trimethylsilyloxy)phenyl]-, methyl ester (CAS)	40.42		739 5.33	623		X												
16.78	Butanoic acid, 4-hydroxy-	49.54		933 5.35	852	X													
2.66	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)- (CAS)	22.34		618 5.76	618														X
25.72	4-Terpinyl acetate	16.96		917 7.92	902	X		X							X				
2.98	DHYDROMYRCENOL	46.94		941 9.00	896			X											
7.19	N-ethyl-1,3-dithioindole	55.36		753 9.02	745	X	X		X	X									
12.02	3-Octanol, 3,6-dimethyl- (CAS)	14.82		745 9.73	710	X		X						X	X				
7.66	2-(2-Pyridyl)-3-(trimethylsilyl)-5,6,7,8-tetrahydroquinoline	45.02		867 10.58	779	X													
8.72	Dodecane (CAS)	46.26		895 12.43	816			X							X		X		
3.26	8-Acetoxy-5b-methylperhydrocyclobuta[phenanthrene-11-of-23-dione-2a-propanoic acid lactone	17.24		621 13.13	606		X												
6.19	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	36.06		827 13.15	779														X
2.88	7-Chloro-1,2,3,4,9,10-hexahydro-10-hydroxy-1,9-dioxo-3-phenyl-2-(ethoxycarbonyl)acridine	7.01		594 13.16	506				X	X									
22.43	Z,Z-2,5-Pentadecadien-1-ol	28.90		703 13.17	574						X	X	X						
14.93	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	42.63		818 14.95	791	X	X	X						X	X	X			
3.86	Dodecanoic acid, 1a,2,5,5a,6,9,10,10b-octahydro-5,5a-dihydroxy-4-(hydroxymethyl)-1,1,7,9-tetramethyl-11-oxo-1H-2,8a-methanocyclopenta[a]cyclopropa[cyclohexen-6-yl] ester, [1a], [2a], [5a], [6a], [8a], [9a], [10a]]-	29.44		573 15.21	573							X							
0.85	Okic acid, 3-(octadecyloxy)propyl ester (CAS)	23.94		628 15.22	567						X								
0.94	ETHYL ISO-ALLOCHOLATE	36.97		611 15.23	603								X						
3.26	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl- (CAS)	54.44		935 15.70	897	X		X				X	X		X				
2.39	1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8,8-trimethyl-19-methylene-, [1S-], [1a,3a], [4a], [8a]]-	17.16		842 16.24	775														X
3.11	4-tert-Butylcyclohexyl acetate	69.93		927 17.00	907	X		X							X				
6.92	Tetradecane (CAS)	44.55		948 17.76	933			X							X				
5.45	1-methyl-6-chloronaphtho[2,1-b]quinoline	35.37		703 18.94	529														X
14.56	2-Hexen-1-ol, acetate, (E)- (CAS)	4.32		821 18.97	551											X			
9.96	Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)- (CAS)	40.07		597 18.98	597									X					
4.13	Mercaptoacetic acid, bis(trimethylsilyl)-	7.15		742 19.66	557				X	X						X			
0.88	ACETIC ACID 3-HYDROXY-4,4,10,13-TETRAMETHYL-7-OXO-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15-	13.41		546 20.80	541						X								
4.86	Docosane (CAS)	28.69		646 20.81	596							X							X
7.79	5,16,20-Pregnatriene-3beta,20-diol diacetate	47.26		553 21.85	544														X
1.04	8-Acetoxy-5b-methylperhydrocyclobuta[phenanthrene-11-of-23-dione-2a-propanoic acid lactone	27.55		600 21.95	587				X	X									
X	1-Pentanol, 2-ethyl-4-methyl- (CAS)	6.21		782 21.96	590							X				X			
1.92	Colchifoleine	29.43		643 21.96	608						X			X					
1.59	5-(7A-ISOPROPENYL-4,5-DIMETHYL-OCTAHYDRO-INDEN-4-YL)-3-METHYL-PENT-2-EN-1-OL	8.44		746 22.15	696														X
5.85	SILICATE ANION TETRAMER	17.39		826 23.16	617		X				X		X						
7.10	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1-methylpropyl)-	52.29		878 23.20	878	X													
3.78	GLUCOSAMINE, N-ACETYL-, O-METHYLOXIME, TETRAKIS-O-(TRIMETHYLSILYL)-	23.94		572 23.56	535														X
3.35	Methyl 2-(4-(E)-2'-Nitroethenylphenyl)ethyl pentanedioate	48.69		938 23.59	681	X		X							X				
3.15	1,1-Cyclobutanedicarboximide, 2-phenyl-N,N'-bis(1-phenylethyl)-	23.40		569 25.25	554						X								
6.97	6-Aminohexanamide, N-methyl-N-[4-(1-pyrrolidinyl)-2-butanyl]-N-[2-aminobutanoyl]-	14.20		621 25.27	549							X							
2.87	01297107001 TETRANURIN - A - DIOL	13.55		645 25.70	567							X							
10.52	SILICATE ANION TETRAMER	50.11		827 26.35	723		X		X		X	X							X
10.04	Docosane (CAS)	51.10		714 26.81	678											X			X
4.27	10-ACETOXY-2-HYDROXY-1,2,6A,6B,9,9,12A-HEPTAMETHYL-1,3,4,5,6,6A,6B,7,8,8A,9,10,11-	15.49		544 26.84	544									X					
8.42	4H-Cyclopropa[5,6]benz[1,2:7,8]azuleno[5,6-b]páren-4-one, 8-(acetyloxy)-1,1a,1b,1c,2a,3,3a,6a,6b,7,8,8a-dodecahydro-3a,6b,8a-trihydroxy-2a-(hydroxymethyl)-1,1,5,7-tetramethyl-, [1a], [1b], [1c], [2a], [3a], [6a], [6b], [7a], [8a], [8a]]-	61.62		623 27.98	623									X					
70.81	Hexadecanoic acid (CAS)	40.29		894 28.73	806						X		X						
6.24	SILICONE	8.50		751 29.28	573							X							
6.72	17-VALERATEBETAMETHASONE	37.22		592 29.61	588														X
19.69	2-Myristinoyl pantethene	15.49		686 31.75	569											X			
12.71	Benzoic acid, 2-hydroxy-, 3,3,5-trimethylcyclohexyl ester (CAS)	12.63		765 31.76	577														X
13.23	QUERCETIN 7,3',4'-TRIMETHOXY	34.68		595 32.84	589		X		X	X	X		X	X		X	X		X
11.29	Docosane (CAS)	37.65		689 34.14	648														X
2.32	Hexadecadienoic acid, methyl ester (CAS)	14.71		656 34.42	595						X								X
18.66	SILICATE ANION TETRAMER	63.52		832 35.16	741		X		X	X			X	X		X			
12.79	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	49.76		918 38.29	914														X
0.70	Dotriacontane (CAS)	13.82		807 39.30	797														X
2.15	3-Carboethoxy-4-(4-chloro-2,5-dimethoxyphenyl)-4-methyl-3-butenic acid	81.94		948 40.14	948														X
4.55	12-Methyl-EE-2,13-octadecadien-1-ol	11.68		840 41.07	821														X
4.29	Ethanol, 2-(9-octadecenyl)-, (Z)- (CAS)	12.91		840 42.15	833														X
9.58	9-Octadecenoic acid (Z)- (CAS)	14.00		840 43.51	830														X
6.52	2,2-DIDEBUTERO OCTADECANAL	9.13		840 43.30	829														X
0.48	Z,E-2,13-Octadecadien-1-ol	6.75		828 44.59	806														X

Tabla 2 (compuestos presentes en las muestras)

En la Tabla 2 se muestran los compuestos más representativos siguiendo el mismo método esquemático presente en el artículo *“Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes”* publicado en la revista *“Journal of Chromatography A”*. Para ello se utiliza una tabla que recoge tras un exhaustivo proceso de cribado los compuestos y las muestras en las que se encuentran presentes cada uno de ellos, en este caso debo de decir que para un mismo tiempo de retención podemos tener varios compuestos que probablemente se encuentren en la muestra ya que el método de integración busca asemejarse a compuestos identificados previamente en un banco de datos una vez dicho esto los picos presentes en los resultados proceden de la propia columna es decir de la maquinaria y no deben tenerse en cuenta a la hora de su identificación. Respecto a los colores de la tabla los compuestos en naranja del final se refieren a la muestra de extracción del residuo seco del agua de ultrasonidos con estos datos podemos observar compuestos que pasan del plástico al agua al realizar el proceso de lavado los tiempos de retención son diferentes ya que el método utilizado no es el mismo que en los anteriores esta muestra fue inyectada en líquido y no con una muestra de extracción spme (gases).

Las Muestras coloreadas de azul son muestras que representan picos representativos en los diagramas de masas con los cuales podemos hacernos una idea de la cantidad de impurezas que fuimos capaces de eliminar del plástico de manera eficaz y no solo debida a una impresión organoléptica.

La columna TR nos deja ver el tiempo de retención del compuesto en la columna o lo que es lo mismo el tiempo que tarda en salir el compuesto siendo más volátiles los que salen a inicios de esta tabla y menos volátiles los que salen al final (teniendo en cuenta que los compuestos en naranja se inyectaron en fase líquida en disolución con hexano).

Esta es una lista de los compuestos que se repiten en más de 3 de las muestras tomadas:

- á-Terpinyl acetate (sustancia empleada como base en aromatizantes tales como fabricación de colonias)
- N-ethyl-1,3-dithioisindoline (sustancia propia de la plastificación pero presente en detergentes orgánicos con propiedades según el tratamiento de fluorescencia o coloración)
- Dodecane (CAS) (hidrocarburo debido a la degradación del plástico)
- Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl- (CAS) (disolvente orgánico procedente de la plastificación)
- 4-tert-Butylcyclohexyl acetate (ingrediente añadido a las fragancias en base de acetilcelusosa)
- Mercaptoacetic acid, bis(trimethylsilyl) (procedente de la plastificación)
- SILICATE ANION TETRAMER (residuo del aparato de medida)
- Methyl 2-(4'-[(E)-2"-Nitroethenyl]pHenyloxy)ethyl pentanedioate (es un catalizador que se utiliza para la limpieza)
- QUERCETIN 7,3',4'-TRIMETHOXY (antioxidante utilizado en recubrimientos como conservante)

Algunos de estos compuestos se repiten en varios tiempos de retención.

Esto no significa que los demás compuestos que presenta la tabla no estén en las muestras sino que hay en un área mayor una para una mayor variedad de compuestos.

Una vez expuesto todo esto nos ceñiremos a las muestras 10 (ácido acético) y 2 (15 min ultrasonidos secado a Ta ambiente) las cuales serán comparadas con la muestra original y entre ellas para esclarecer que proceso capaz de eliminar mayor número de volátiles.

En primer lugar compararemos la muestra 2 con la muestra de material original para esto tomamos el espectro resultante del masas el cual nos revela la abundancia en la muestra de cada uno de los compuestos en función del tiempo de retención. En estos gráficos apreciamos picos pero si ampliamos esos picos en realidad no están formados por un único punto ,por lo que un pico puede estar compuesto por uno o varios compuestos , otra aclaración que debemos hacer es que el método de integración utilizado comienza a tomar valores como se ve en la tabla 2 a partir de los 5 minutos por tanto perderemos la información de los compuestos con tiempo de retención menor a ese filtro ,dicho esto no significa que esos compuestos no los tengamos en cuenta al analizar que una muestra presente en mayor o menor medida los compuestos desconocidos correspondientes a esos picos ya que significa que hemos sido capaces de eliminarlos.

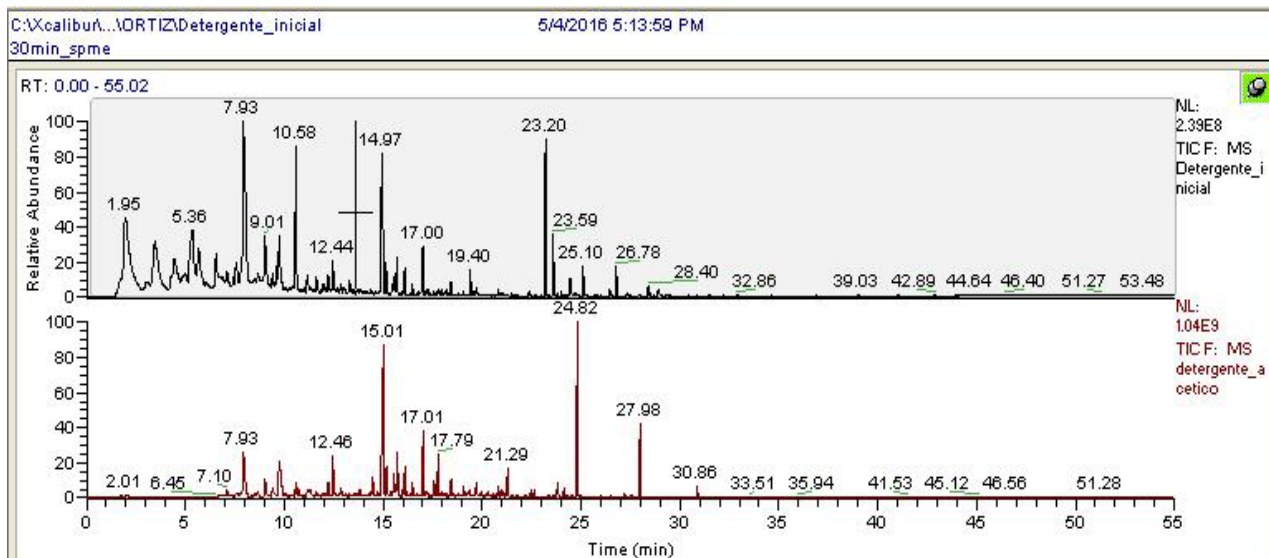


Ilustración 19 (Comparativa muestra 10 con material original)

En la ilustración 19 podemos apreciar la abundancia en la muestra de diversos compuestos y se ve que en general la muestra limpiada con acético tiene menor cantidad de compuestos en la parte inicial hasta los 5 minutos viendo como picos correspondientes al tiempo de retención de 7,9 al 9 o al de 10,58 se reducen a más de la mitad incluso llegando a no ser algunos de ellos representativos en el método de integración por su baja abundancia en la muestra vemos como algunos picos permanecen intactos como el de 15 y algunos que aumentan como el de 24 este aumento se debe a que en general se han disminuido la mayoría de compuestos y este compuesto ha quedado inalterado con lo cual en abundancia se encuentra en mayor medida en relación a los demás compuestos y a su abundancia habitual, también se ha reducido el ruido es decir los pequeños picos que teníamos entre los representativos. Para poder evaluarlo mejor nos hacemos valer de la cromatografía de gases

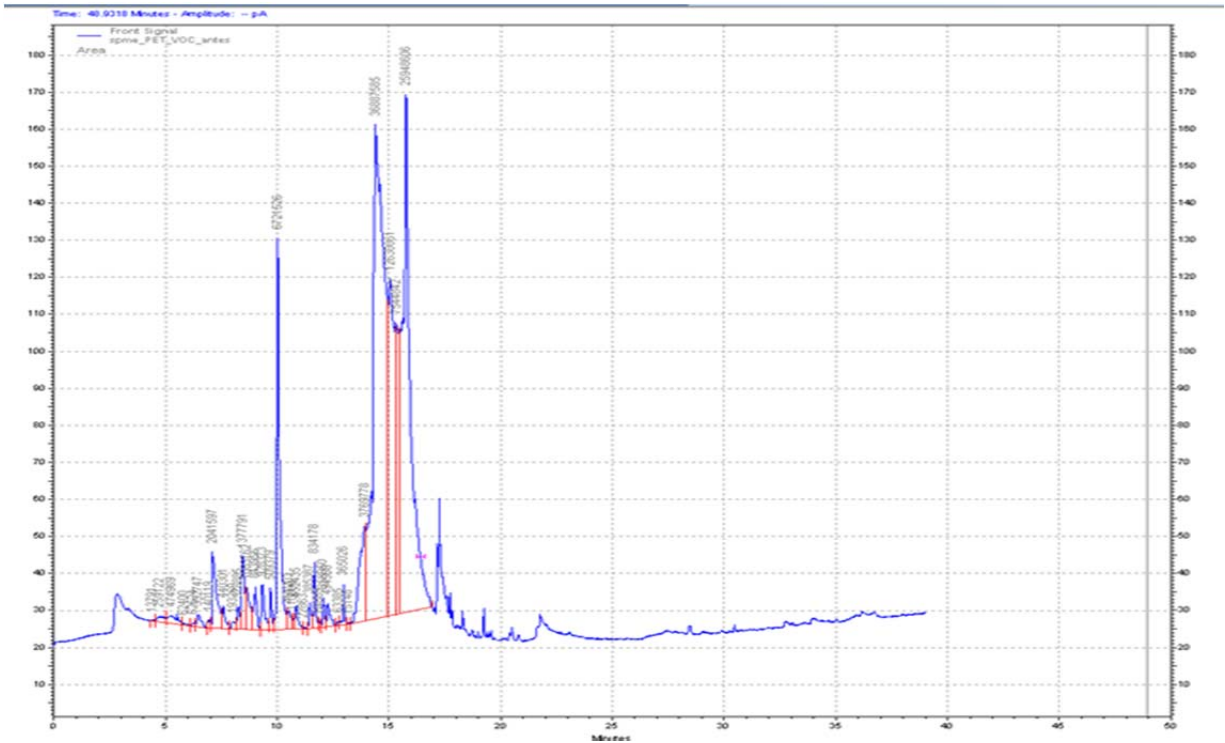


Ilustración 20 (Cromatografía Muestra Original)

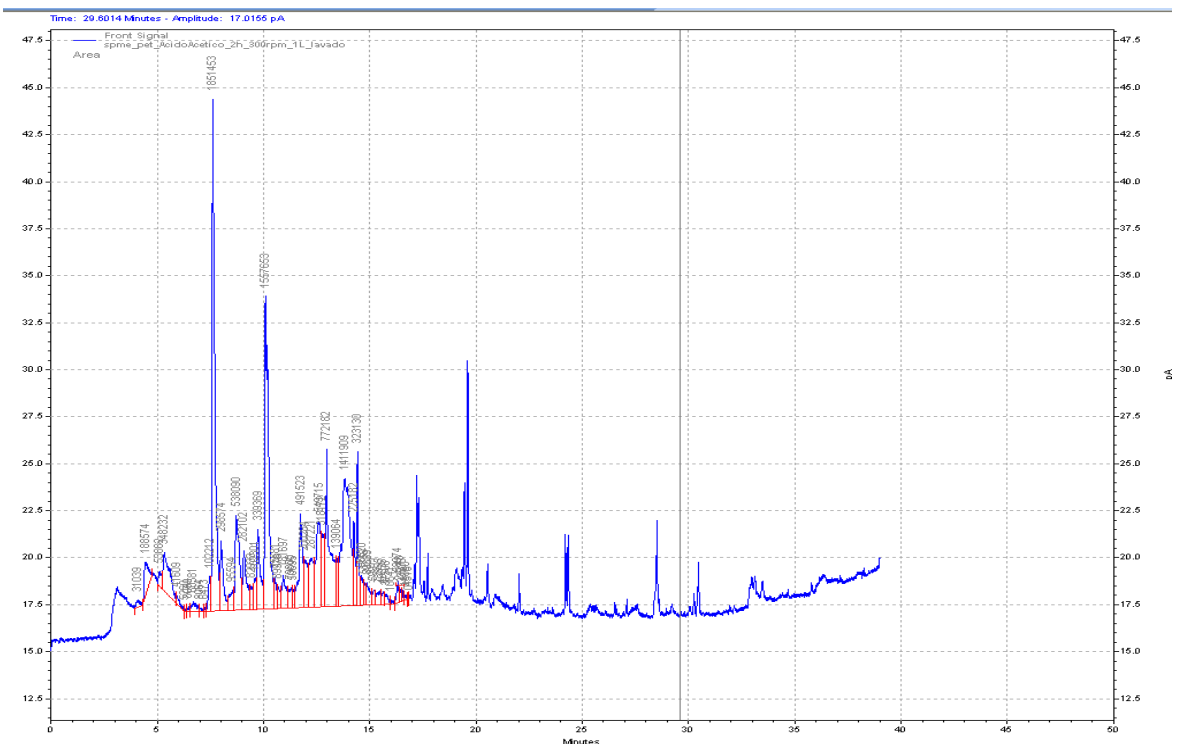


Ilustración 21 (Cromatografía Muestra Acético)

A simple vista el esquema es totalmente diferente, el enorme pico de los 15 minutos se ve reducido a múltiples y pequeños picos pero lo más destacable es la escala este equipo

mide en unidades por área y se ha reducido el orden de magnitud mostrado en la ilustración 20 de 170 unidades por área hasta 46 unidades por área claramente apreciable en la ilustración 21 aquí es donde realmente podemos observar que la muestra ha eliminado mediante este proceso gran parte de los volátiles.

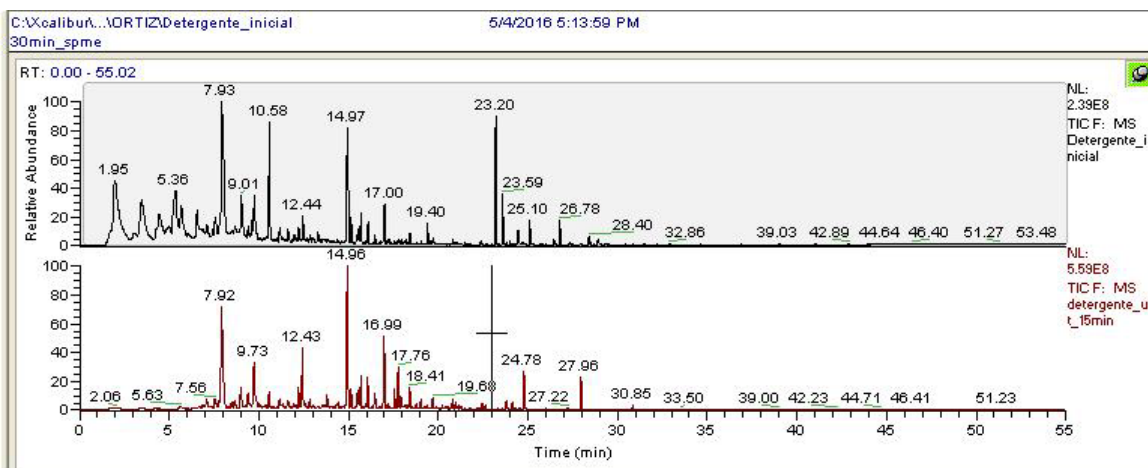


Ilustración 22(Comparativa muestra 2 con material original)

En esta ilustración 22 al igual que la ilustración 19 nos permite ver que los compuestos previos a los 5 minutos prácticamente son inexistentes en la muestra una vez tratada en este caso con ultrasonidos durante 15 minutos los picos de 7,9 de 23,20 de 9,01 de 10,58 y de 23,20 prácticamente desaparecen en cambio aparecen picos nuevos como es el de 9,73 o aumenta en abundancia el pico de 12,43 al igual que el 14,96^o aumenta el pico de 17 todo esto se debe al igual que antes a la reducción de la abundancia de los picos altos de la muestra original dejando compuestos que antes no eran abundantes como abundantes ya que el tratamiento ha logrado eliminar o reducir otros compuestos pero esos que destacan no, con lo que estaban en la muestra original pero su abundancia en relación a los demás los hacia pasar desapercibidos. Al igual que en el caso anterior recurriremos a la cromatografía de gases para ver la magnitud de este tratamiento.

en las tablas 4 y 7 que la muestra de acético reduce en mayor medida la escala y el pico de los 15 minutos.

Por último debemos hacer alusión a los efluentes en cada una de los tratamientos

En el caso del agua de ultrasonidos el plástico emite pequeñas cantidades de los compuestos que tiene en su estructura.

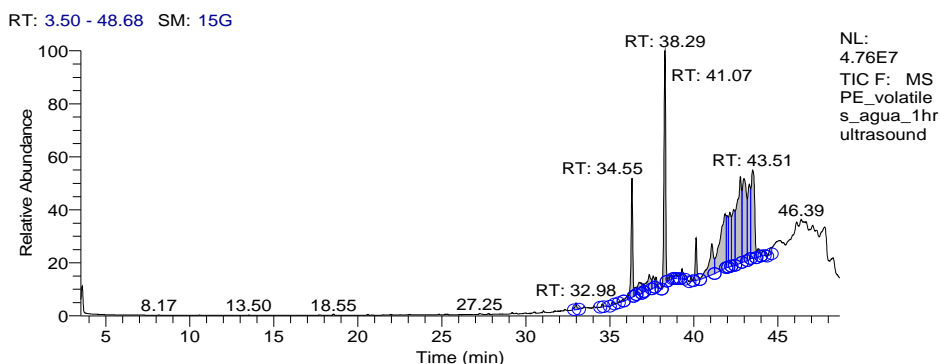


Ilustración 25(Compuestos volátiles en el agua de sonicación)

Estos son los volátiles más representativos de la ilustración 25.

- QUERCETIN 7,3',4'-TRIMETHOXY
- 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester
- Dotriacontane (CAS)
- 3-Carboethoxy-4-(4-chloro-2,5-dimethoxyphenyl)-4-methyl-3-butenoic acid
- 12-Methyl-E,E-2,13-octadecadien-1-ol
- Ethanol, 2-(9-octadecenyl)-, (Z)- (CAS)
- 9-Octadecenoic acid (Z)- (CAS)
- 2,2-DIDEUTERO OCTADECANAL
- Z,E-2,13-Octadecadien-1-ol

Y en el caso del tratamiento con acético había que utilizar una gran cantidad de agua para su lavado y conseguir un PH neutro. En el agua de lavado es más al intentar reproducir el proceso en laboratorio con mayor cantidad de materia prima, disolución acida y agua cambiamos de filtro repetidas veces y aun así no se consiguió estabilizar el PH del agua por lo que desistimos al ser una gran cantidad de agua la destinada a este lavado.

6 CONCLUSIONES

6.1 General

En primer lugar debemos tener en cuenta que este proyecto busca una solución eficaz y económica a nuestro problema no siempre la solución más eficaz es la técnicamente más viable por lo que aunque veamos ante los datos que el tratamiento más ventajoso parece ser el tratamiento con ácido acético las propiedades organolépticas de ambos eran similares incluso podríamos decir que el olor del tratamiento de ultrasonidos era más débil que el olor del tratamiento acético y tras el filtrado no fructífero de la muestra de 300 gramos de acético que preparamos en laboratorio para enviarla a la Flexi Film le enviamos una muestra de un kilogramo y estamos a la espera de los resultados de la inyección.

Para abordar este problema debemos saber que fabricar una tonelada de plástico cuesta unos 200 euros y que nuestra granza plástica tiene un valor simbólico de 2 céntimos la tonelada al ser un residuo por lo que ese sería el margen de maniobra que tendríamos con lo que la extracción mediante hexano no era viable debido al coste de este disolvente y las modificaciones que necesitaría la planta para introducir un proceso con un consumo de disolvente superior a 1 Tm al año. El tratamiento con ultravioleta daba un olor bastante malo al plástico y se volvía mate aunque los espectros no eran malos se veía que el plástico perdía calidad y seguía teniendo ese olor del que intentamos deshacernos. Mediante infrarrojo y microondas conseguimos que los pequeños trocitos de plástico se fundieran en ocasiones por las puntas entre sí por el calor y seguían oliendo igual. Y de las disoluciones con ácidos y bases la de NaOH perdió bastante olor pero era imposible estabilizar el pH y la de acético ya la hemos comentado con anterioridad.

Por todos estos motivos decidimos que industrialmente la solución más eficiente sería el tratamiento con ultrasonidos y la duración que deberíamos utilizar para este tratamiento sería de tan solo 15 minutos ya que no había una diferencia apreciable entre la sonicación durante 15 o 60 minutos a continuación siguiendo esta elección buscaremos hacer posible a escala industrial nuestro estudio.

6.2 Solución técnica

Aunque la empresa Flexia Films aun no nos ha proporcionado datos de la posible implantación de una instalación basada en la limpieza mediante ultrasonidos y a expensas de que nos den los resultados de la inyección de la muestra que le fue enviada es relevante para nuestro trabajo conocer cómo podría llevarse a cabo a escala industrial este método aplicado previamente en laboratorio.

Teniendo en cuenta que la relación masa de plástico y volumen de agua seria 1:10 como en todas las muestras, debemos buscar una maquinaria industrial capaz de abastecer a una extrusora de un gran volumen. Dadas las referencias la empresa Flexia Film se suelen emplear unas 12 toneladas de material diarias en una extrusora plástica Alpine EXT0190 utilizada para PHD Y PE-LD indiferentemente.

Conocido esto buscamos en diversos fabricantes de sonicadores a escala industrial dando con una maquinaria que satisficiera nuestras necesidades, esta pertenece a la marca Terratech Ultrasonic Cleaning Systems. En la Ilustracion 26 se recojen los modelos mas comunes que comercializa esta casa. En nuestro caso utilizaremos el tope de gama por las necesidades tecnicas que precisamos.

Tabla de equipos y especificaciones Equipos Estándar

Equipo	Volumen	Medidas Internas (mm.)	Potencia de Ultrasonidos	Frecuencia	Calentamiento	Potencia Neumática Carga Útil (Kg)	Medidas de Cesta y Plataforma (mm.)	Waterflow System
TT-6030	30L	550 x 300 x 250	600 W (1200 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	700 W	—	500 x 250 x 210	—
TT-7050	50L	600 x 300 x 300	700 W (1500 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	700 W	—	550 x 260 x 225	—
TT-7075	75L	700 x 350 x 400	800 W (1600 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	900 W	—	680 x 330 x 290	—
TT-75N	75L	652 x 420 x 468	800 W (1600 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	2250 W	30 kg	620 x 325	✓
TT-150N	150L	700 x 510 x 540	1700 W (3400 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	3500 W/3750W	60 kg	670 x 415	✓
TT-300N	300L	900 x 650 x 640	3000 W (6000 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	7000 W	250 kg	850 x 495	✓
TT-400N	400L	1100 x 650 x 690	3400 W (6800 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	7000 W	250 kg	1050 x 495	✓
TT-600N	600L	1300 x 800 x 690	5100 W (10200 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	9000 W	350 kg	1240 x 636	✓
TT-1000N	1000L	1500 x 900 x 860	6800 W (13600 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	12000 W	750 kg	1400 x 720	✓
TT-2000N	2000L	1750 x 1100 x 1080	10200 W (20400 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	18000 W	1000 kg	1650 x 910	✓
TT-3000N	3000L	2050 x 1200 x 1240	13600 W (27200 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	24000 W	1500 kg	1930 x 990	✓
TT-4000N	4000L	2400 x 1500 x 1260	20400 W (40800 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	30000 W	2000 kg	2340 x 1320	✓
TT-8000	8000L	3000 x 2160 x 1500	34000 W (68000 p-p)	40 KHz (sweep sys. ±2%)	60000 W	*	—	✓

Todos los equipos y características son susceptibles de cambios en catálogo.

*Sistema de elevación hidráulico 2000kg - 7000kg.

Ilustración 26 (tabla sonicadores estándar Fabricante Terratech)

Si utilizamos la maquinaria de sonicación TT-(8000) (ilustración 27) con un volumen de 8000 litros tendríamos por cada 15 minutos 800 kg de materia prima para su uso con lo que con 4 horas tendríamos muestra suficiente para la extrusión diaria de 12 toneladas que podríamos efectuar con la maquinaria citada anteriormente por la empresa.

TT-8000 - 8000 litros



Capacidad: 8000 litros.
Medidas internas: 3000 x 2160 x 1500 mm.
Medidas útiles: 2900 x 1900 x 1180 mm.
Medidas externas : 3833 x 2435 x 1800 mm.
Alimentación: 400V.
Resistencia de calentamiento: 60000W.
Potencia de ultrasonidos: 34000W. (68000W. p-p).
10 generadores de ultrasonidos con una potencia de salida de 34000W. (68000W. p-p).
20 emisores sumergibles con una potencia de 1700W. cada uno / 34000W. (68000W. p-p) Cada emisor contiene 34 transductores piezoeléctricos en IBL, acero titanio de alto rendimiento.
Frecuencia de trabajo: 40 kHz. con sistema de barrido de frecuencia (sweep system $\pm 2\%$).
Cuba construida en acero INOX AISI 304 de 3 mm.
Opcional: sistema de filtrado para residuos y lodos.
Peso: 3500 kg.

Ilustración 27 (TT-(8000 Ficha técnica)

7.2 Resultados Cromatografía de Gases

En el siguiente grupo de ilustraciones desde la 29 hasta la 39 tenemos la totalidad de las muestras del cromatógrafo .

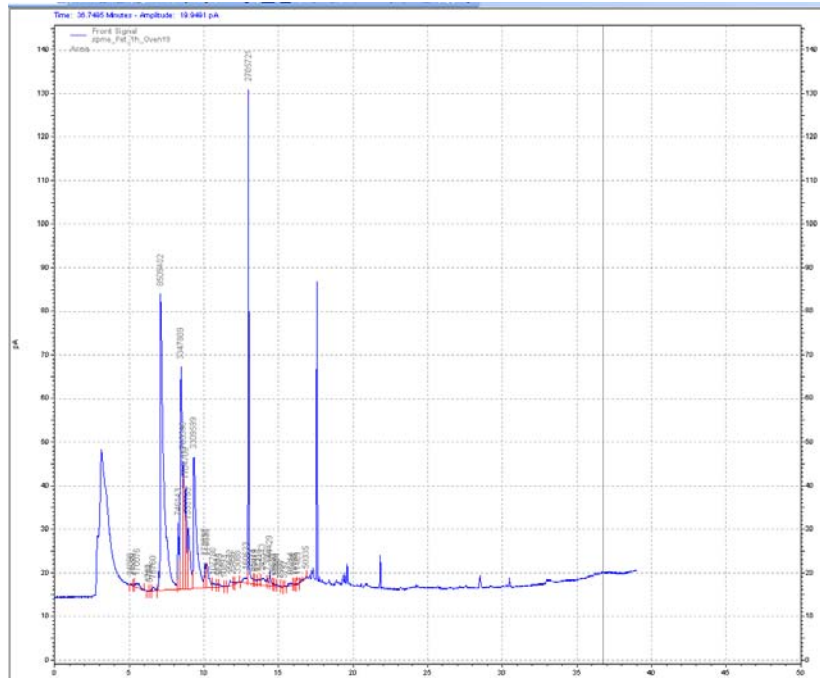


Ilustración 29(Cromatografía Muestra Ultrasonidos 60 min)

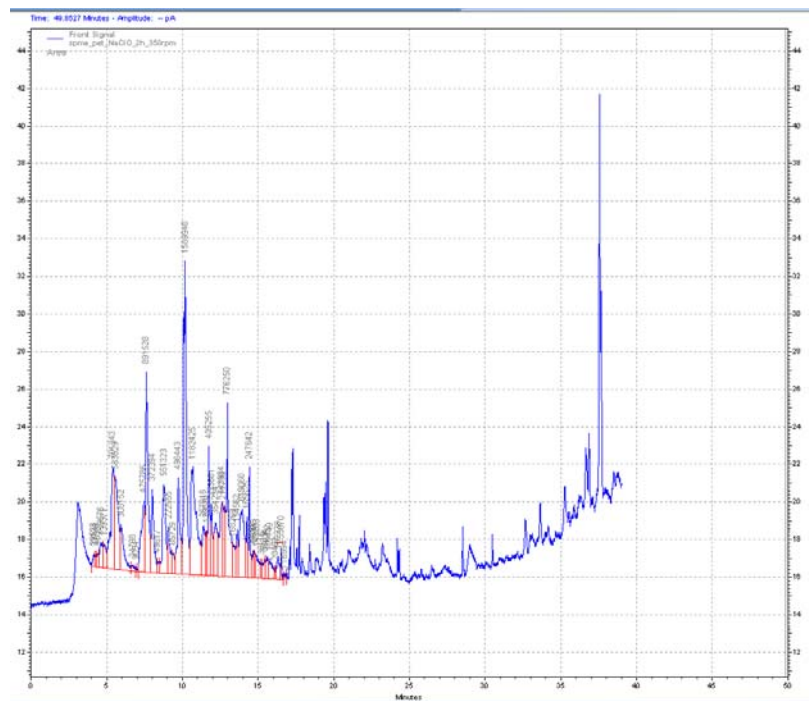


Ilustración 30(Cromatografía Muestra NaClO)

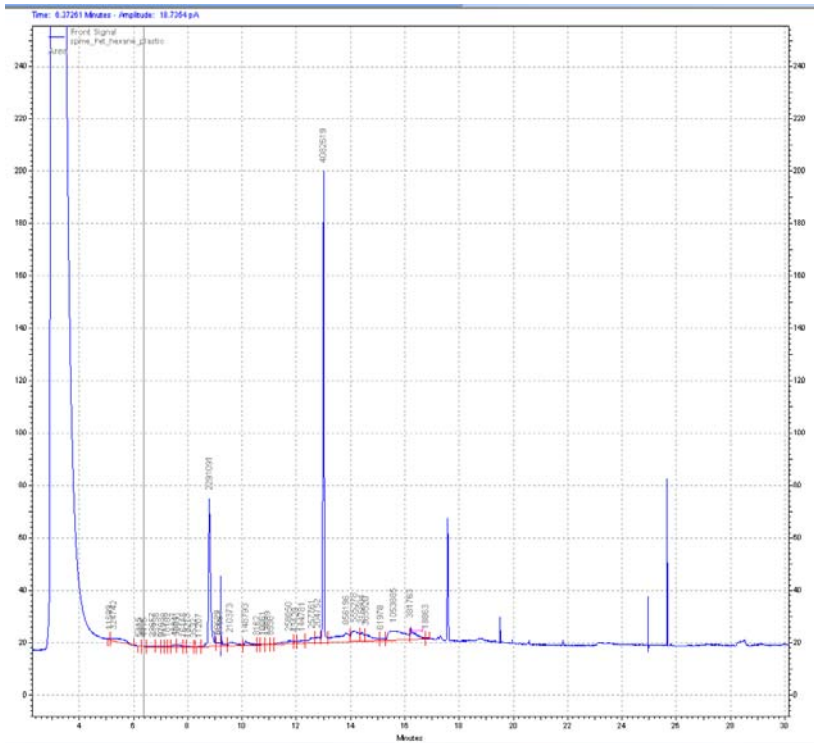
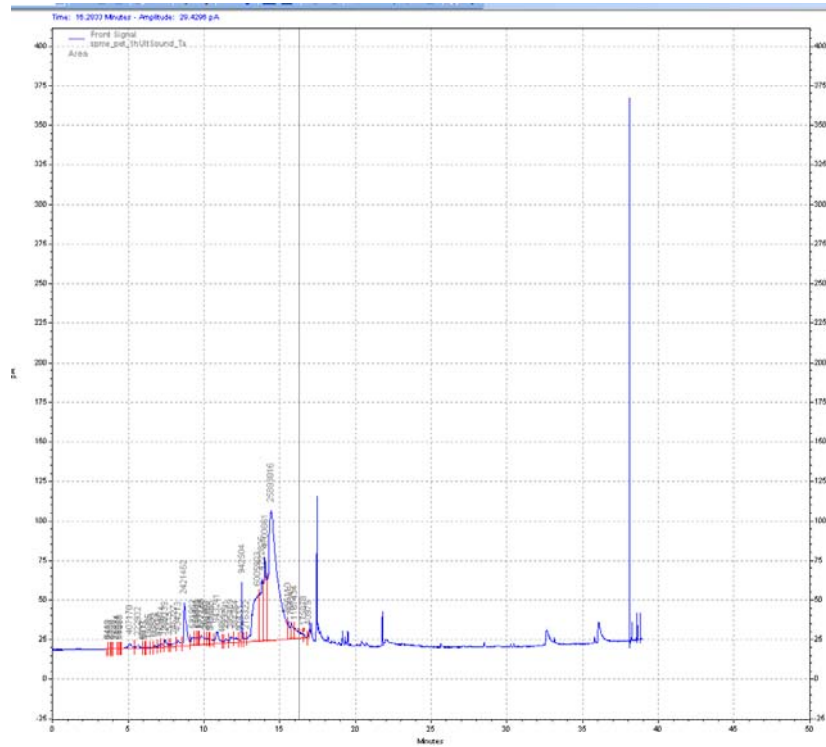


Ilustración 31(Cromatografía Muestra Hexano)



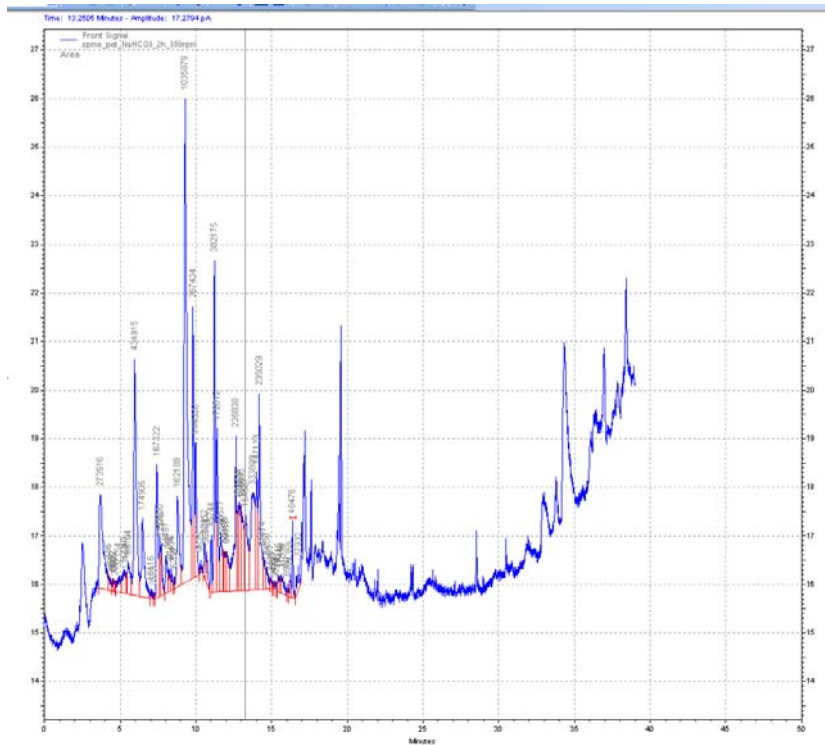


Ilustración 33(Cromatografía Muestra NaHCO_3)

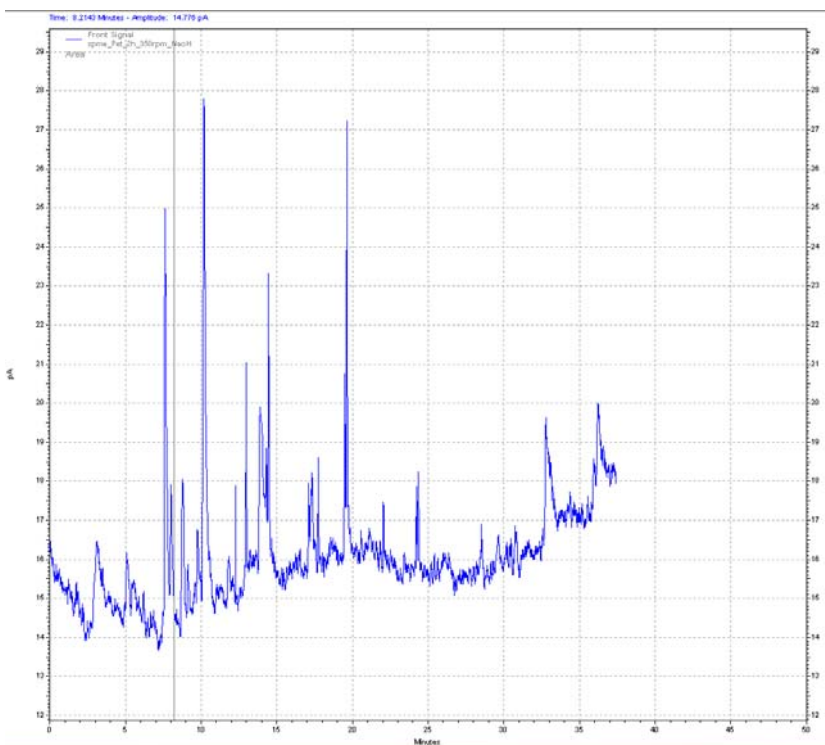


Ilustración 34(Cromatografía Muestra NaOH)

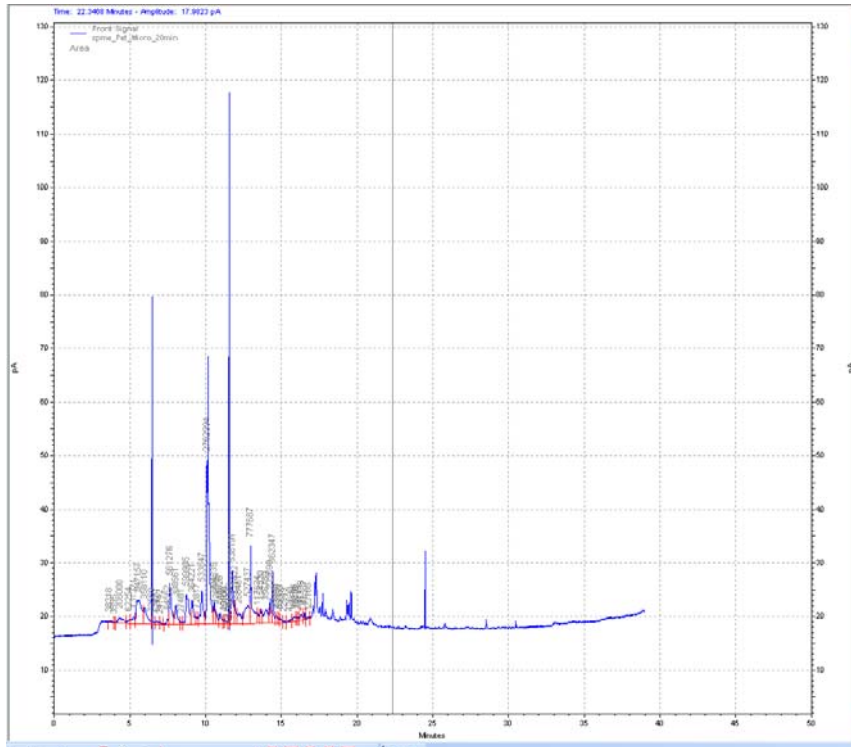
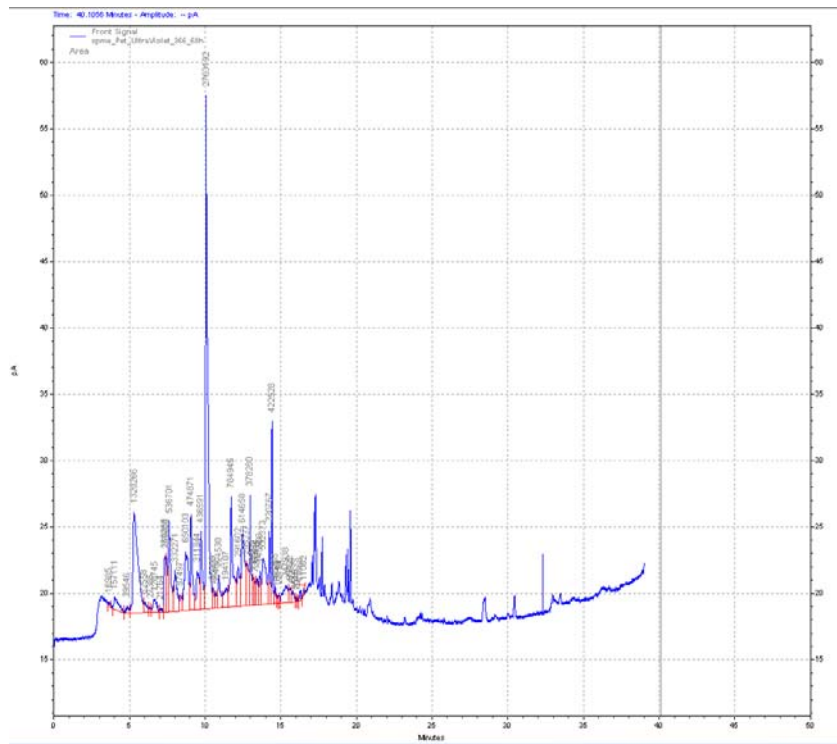


Ilustración 35(Cromatografía Muestra Microondas)



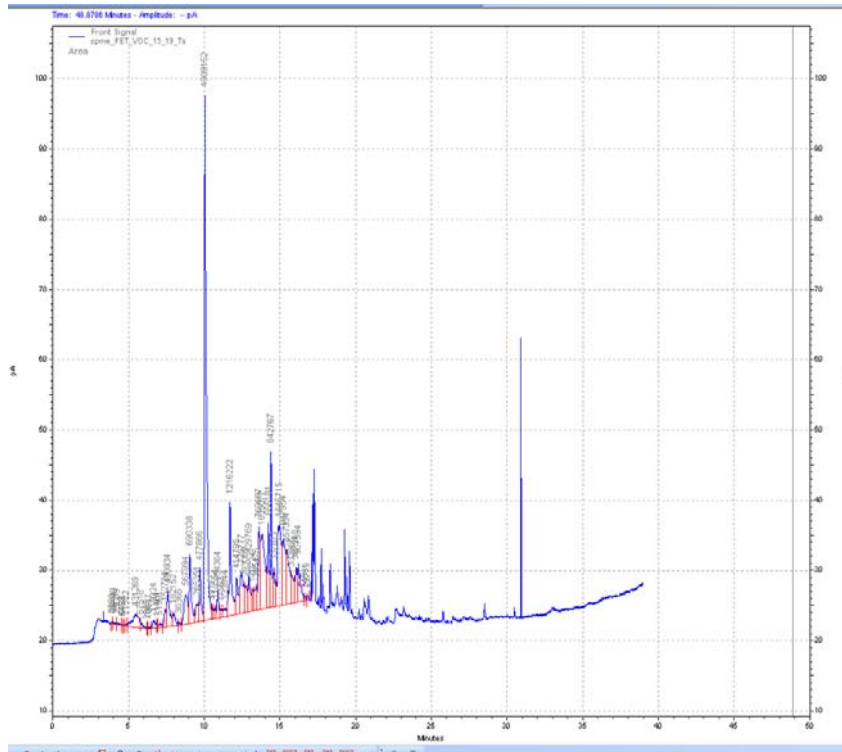


Ilustración 37(Cromatografía Muestra 1 Ultrasonidos 15 min)

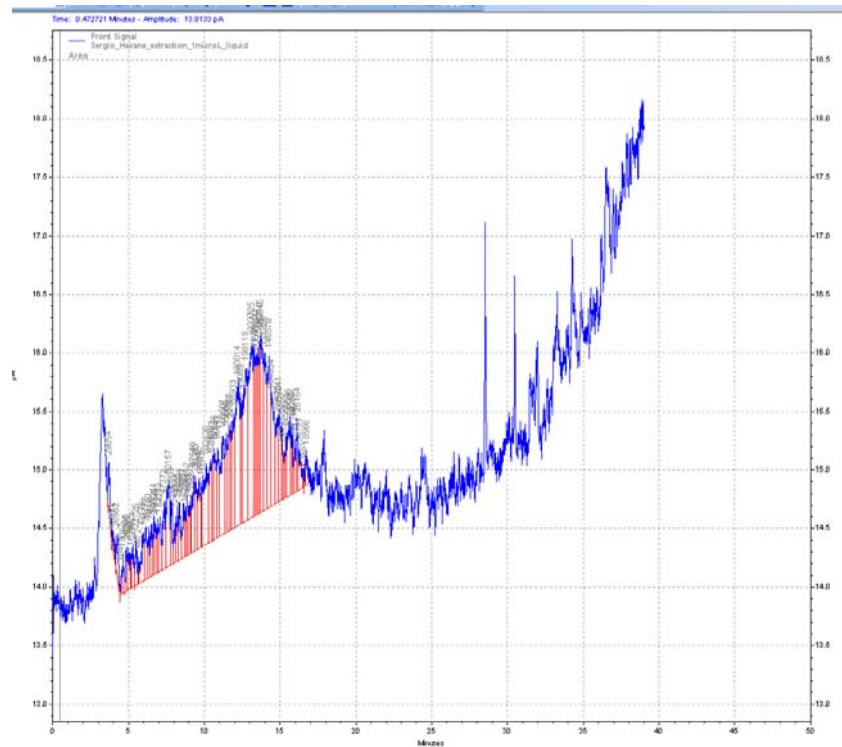


Ilustración 38(disolución hexano extracción soxhlet)

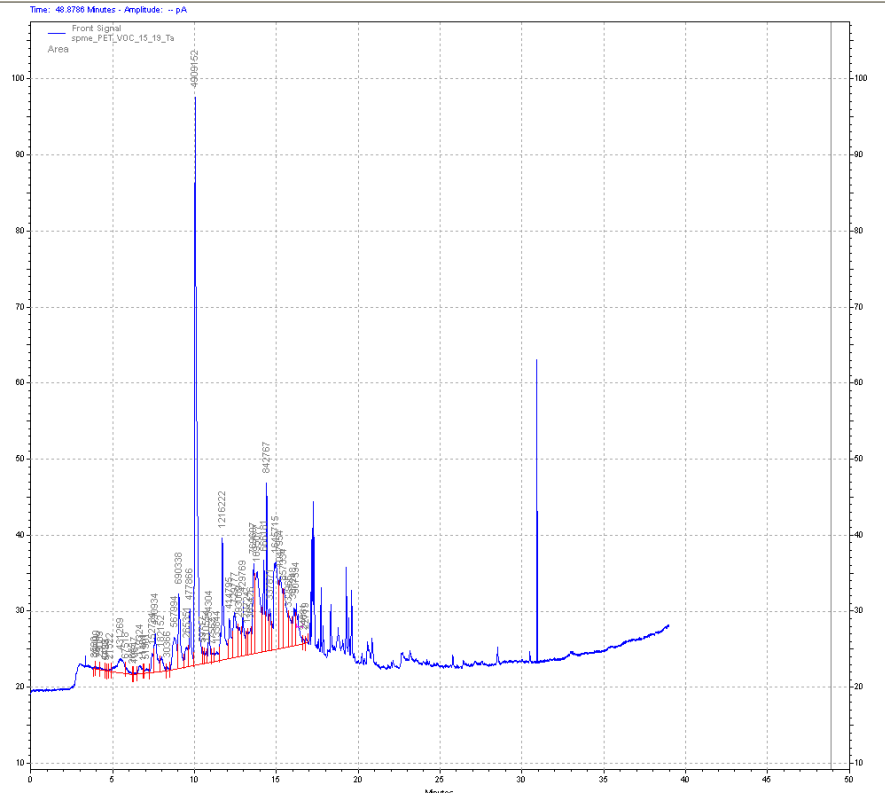


Ilustración 39(Cromatografía Muestra UV 255)

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referencias web

<http://www.ine.es/prensa/np866.pdf>

http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics/es

<http://ocw.usal.es/eduCommons/enseanzas-tecnicas/materiales-ii/contenidos/PLASTICOS.pdf>

http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/extraccio_fona.html

<http://science.sciencemag.org/content/347/6223/768>

<http://www.elmundo.es/ciencia/2016/06/02/57503212268e3e33658b463d.html>

<http://www.infragas.com/es/tecnologia/energia-infrarroja.pHp>

<http://www.limpiezaporultrasonidos.es/ultrasonidos>

<http://www.anipac.com/reciclajeplasticosuam.pdf>

<http://www.teqma.com/ultravioleta/desinfeccion-ultravioleta>

https://www.ncsu.edu/chemistry/msf/pdf/Contaminants_PositiveMode_MS.pdf

<http://www.sterilair.com/es/competencia/competencia/basicos-uv.html>

https://www.ncsu.edu/chemistry/msf/pdf/Contaminants_PositiveMode_MS.pdf

Artículos.

Journal of ChromatographHy A,1218 (2011) 1319–1330

Libros:

Javier Areizaga , Polímeros (66 POL) 628 (biblioteca universidad de Jaén)

M^a Angeles Martinez Grau Tecnicas experimentales en síntesis organica. 547

MAR tec 1bsc (biblioteca universidad de Jaén)

Kenneth S. Suslick et al., 1999. Acoustic cavitation and its chemical consequences

Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 357 , 335{353