

Utilización de Zeolitas Microporosas ZSM en el Reciclado Químico de Residuos Plásticos

Mariano J. Gariglio^{1*}, María S. Renzini^{1,2} y Liliana B. Pierella^{1,2}

1: Grupo Zeolitas-CITeQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esquina Cruz Roja Argentina S/N (5016), Córdoba, Argentina.

2: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Argentina.

*e-mail: mgariglio@gmail.com

Resumen. Una adecuada estrategia de gestión y tratamiento de residuos plásticos, es un aspecto importante a tener en cuenta en relación al mejoramiento de la calidad ambiental y el desarrollo sostenible. Por tal motivo, se ha adoptado como alternativa dentro del «reciclado químico», el craqueo termo-catalítico para la transformación de los residuos plásticos (polietileno de baja densidad) a hidrocarburos líquidos y gaseosos.

Para el tratamiento termo-catalítico se prepararon dos catalizadores zeolíticos del tipo ZSM-11 modificados con Zn^{2+} y H^+ . Los sólidos fueron caracterizados por DRX, FTIR, AA y área superficial por el método BET.

Los resultados obtenidos demuestran que es factible el craqueo térmico y catalítico para el tratamiento de residuos plásticos utilizando zeolitas ZSM-11 modificadas con Zn^{2+} y H^+ . El uso de las zeolitas permitió obtener una importante disminución de los residuos sólidos y una distribución de productos más selectiva en comparación con la degradación térmica.

Palabras clave: residuos plásticos, craqueo termo-catalítico, zeolitas.

Utilization of Microporous Zeolites ZSM in the Chemical Recycling of Waste Plastics

Abstract. An appropriate management strategy and waste plastics is an important aspect to consider in relation to improving environmental quality and sustainable development. Therefore, an alternative is to adopt the «chemical recycling» and among the options it presents, there is select the thermal cracking and thermo-catalytic transformation of plastic waste bags (low density polyethylene) to liquid and gaseous hydrocarbons.

For the thermo-catalytic treatment two catalysts were prepared ZSM-11 zeolite modified with Zn^{2+} and H^+ . The solids were characterized by XRD, FTIR, AA and surface area by BET method.

The results demonstrate the feasibility of the thermal and catalytic cracking using ZSM-11 zeolites modified with Zn^{2+} and H^+ . LDPE (plastic waste). The use of zeolites ZSM-11 yielded a significant reduction in solid waste and a more selective product distribution compared to thermal degradation.

Keywords: plastic waste, thermo-catalytic cracking, zeolites.

INTRODUCCIÓN

Hoy vivimos inmersos en una cultura consumista, relacionada con las fluctuaciones de la economía y por lo tanto con la generación de residuos de los productos de consumo. Para la mayoría de nosotros, el problema de la basura termina cuando pasa por nuestro hogar el camión recolector, siendo la prioridad deshacernos de los residuos de la manera más fácil y al menor costo posible.

La falta de información e interés nos hace mantenernos alejados del hábito de la separación y el reciclaje de los desechos que generamos.

Otro grave problema que tienen planteadas las sociedades modernas es el aumento en el consumo de plásticos, que se estima crece un 4% anualmente y se ha producido en paralelo con el desarrollo tecnológico de estos materiales, cuyo uso se ha extendido además de en el campo ya convencional de los envases, en la fabricación de componentes para la industria de la automoción, vivienda, vestido y todo tipo de bien de consumo. Sin embargo, el éxito en el desarrollo tecnológico no ha llevado emparejada la previsión de reciclado de los productos, política de reciente actualidad y que condiciona a la propia

filosofía de fabricación. Se estima que se recupera o recicla menos del 15% de los materiales plásticos residuales. Los plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos (RSU) son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP) (alrededor del 60%) y, en menor proporción, están el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polietilentereftalato (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), polimetacrilato de metilo (PMMA), etc. (Arandes et al., 2004).

Dentro de los RSU los plásticos tienen una importancia relevante como consecuencia de su baja densidad y gran volumen, lo cual los convierte en muy visibles. Sumado a esto su escasa biodegradabilidad y la posible valorización de este residuo, justifican que el depósito en vertederos sea una alternativa inaceptable, al menos en las cantidades manejadas en la actualidad. En este sentido, la valorización energética y el reciclado se perfilan como soluciones preferibles, mientras que la reutilización de los residuos presenta una aplicabilidad bastante limitada.

A continuación se describen las diferentes opciones de disposición final y tratamientos de los residuos plásticos.

1. Vertedero Controlado (método de disposición de los RSU dentro de los cuales se encuentran los residuos plásticos): consiste en una depresión (fosa) donde se depositan residuos, los cuales son recubiertos todos los días con una delgada capa de tierra para dificultar la proliferación de roedores y malos olores como así también disminuir el riesgo de incendios. En estas fosas se instalan sofisticados sistemas de drenaje para canalizar tanto los líquidos lixiviados como así también los gases (metano) que se producen. Los líquidos lixiviados se tratan en plantas depuradoras, antes de ser vertidos a ríos o al mar y los gases que se recogen se aprovechan en pequeñas plantas generadoras de energía que sirven para abastecer necesidades propias.

Cuando el vertedero se llena se debe recubrir adecuadamente y dejar el terreno lo más integrado posible al paisaje.

2. Incineración (tratamiento de los RSU dentro de los cuales se encuentran los residuos plásticos): consiste en la oxidación térmica a alta temperatura, en la cual los residuos son convertidos, en presencia de oxígeno, en gases y sólidos residuales incombustibles. Los gases generados son emitidos a la atmósfera previa limpieza de los mismos y los residuos sólidos son depositados en un relleno de seguridad.

Presenta como ventaja principal la reducción del

volumen de vertidos (cenizas) y entre las desventajas se pueden mencionar la producción de gases contaminantes, algunos potencialmente peligrosos para la salud humana, como las dioxinas.

3. Reciclado Mecánico: consiste en la fusión de los residuos plásticos, obteniendo grana de plástico reciclado que posteriormente es moldeada para obtener nuevos productos.

Este método tiene una serie de limitaciones importantes además de la dificultosa separación previa. Por un lado, exige fundir y remoldear el plástico, con lo cual sólo se puede aplicar a termoplásticos. Existe a su vez un límite por parte del mercado en cuanto a la cantidad de plástico reciclado que pueden admitir los procesos. Por otra parte, tras varios ciclos, el material pierde calidad progresivamente hasta que es inviable cualquier aplicación.

4. Reciclado Químico: también denominado reciclado terciario. Desde un punto de vista general, consiste en la transformación de residuos de naturaleza polimérica en productos químicos de interés industrial, que pueden ser los monómeros de partida o mezclas de compuestos con posibles aplicaciones como combustibles o materias primas de la industria química.

En este último método, los residuos plásticos son degradados térmica o catalíticamente a hidrocarburos gaseosos y líquidos, los cuales se pueden utilizar como combustibles o compuestos químicos de interés industrial (por ej.: solventes orgánicos). La degradación térmica ha sido extensamente estudiada, pero los hidrocarburos líquidos (HCL) obtenidos muestran un amplio rango de distribución de número de átomos de carbono, conteniendo una amplia fracción de olefinas (Mordi et al., 1994). En contraste, los HCL producidos por la degradación catalítica contienen una distribución relativamente más estrecha de hidrocarburos, y por ejemplo una mayor cantidad de compuestos aromáticos comparados a los HCL de la degradación térmica.

El craqueo catalítico consiste en promover la degradación de los plásticos mediante un catalizador, normalmente un sólido con propiedades ácidas (zeolitas, sílice alúminas, etc.). Este procedimiento presenta una serie de ventajas sobre el craqueo exclusivamente térmico. Por un lado, permite trabajar a menor temperatura ya que transcurre con mayor velocidad. Por otra parte, es posible controlar la distribución de productos mediante una adecuada selección del catalizador pudiendo orientarla hacia com-

puestos de mayor valor económico como olefinas ligeras, aromáticos, etc. Los “materiales amorfos”, como por ejemplo sílice-alúmina, fueron los primeros catalizadores utilizados en los procesos de craqueo de plásticos. La utilización de estos materiales permitió conseguir mayores rendimientos y menores temperaturas de trabajo que en la descomposición puramente térmica (Ohkita et al., 1993); pero pronto se demostró que la actividad de estos catalizadores era mucho menor y los productos del craqueo tenían menor valor agregado que los obtenidos cuando se trabajaba con otros materiales catalíticos como zeolitas o materiales mesoporosos (Agudo et al., 1997).

También se han empleado otros catalizadores como por ejemplo borosilicato en su forma protonada (Takuma et al., 2001; Uemichi and Suzuki, 1999), arcillas pilareadas (Manos et al., 2002) y catalizadores de FCC desactivados (Ali et al., 2002).

Actualmente la mayor parte de los catalizadores empleados para el craqueo catalítico de polímeros son las zeolitas y los materiales mesoporosos (Manos et al., 2000; Liu et al., 2004; Renzini and Pierella, 2009).

El objetivo general del presente trabajo es seleccionar dentro de las opciones de reciclado químico, el craqueo térmico y termo-catalítico para la transformación de los residuos plásticos, bolsas de polietileno de baja densidad (LDPE), a hidrocarburos líquidos y gaseosos sobre catalizadores zeolíticos del tipo ZSM-11 modificados con Zn^{2+} y H^+ .

EXPERIMENTAL

Preparación y adecuación de los catalizadores

La zeolita ZSM-11(Si/Al=17) fue sintetizada por el método de cristalización hidrotérmica, usando Hidróxido de Tetrautilamonio como agente director, siguiendo métodos conocidos (Anunziata and Pierella, 1993).

Las matrices zeolíticas se modificaron mediante diferentes tratamientos físico-químicos y térmicos, con el objeto de conferirle determinados tipos de sitios activos para orientar y mejorar la actividad catalítica, haciéndola más activa y selectiva para este proceso.

La forma H-Zeolita se obtuvo por intercambio iónico de la forma Na-Zeolita con una solución de cloruro de amonio 1M alrededor de 40 h, a 80°C y con agitación mecánica.

La forma Zn-Zeolita se obtuvo por intercambio iónico de la forma NH_4 -Zeolita con una solución

acuosa de nitrato de zinc 0.05 M en exceso, a reflujo con agitación, en varios periodos consecutivos hasta conseguir la incorporación del contenido de zinc deseado en la matriz, en función de los iones NH_4^+ extraídos y reemplazados por cationes Zn^{2+} .

Finalmente las muestras fueron secadas a 110°C y calcinadas a 500°C en corriente de N_2 y luego bajo atmósfera oxidante por 12 horas.

Caracterización de los catalizadores

Las matrices zeolíticas ZSM-11 y sus expresiones modificadas fueron caracterizadas a través de diversas técnicas. AA en un equipo Perkin Elmer A.Analyst 600. DRX difractómetro Phillips PW-1700 con contador de centelleo, ($I=25mA$, $V=40kv$), radiación monocromática $CuK\alpha$ de 1.54 Å de longitud de onda, barriendo desde 5 a 60 grados (2θ) con un ancho de paso de 0.2 grados. La determinación del área superficial se realizó por el método BET utilizando un instrumento Micromeritics ASAP 2000. Análisis IR en un espectrómetro JASCO 5300. A los fines de confirmar estructura por FTIR se prepararon pastillas al 0.05 % de zeolita en KBr, barriendo en la región de vibración de la red zeolítica ($400-1800\text{ cm}^{-1}$). Por otra parte se efectuaron análisis de determinación de acidez por adsorción de piridina al vacío a temperatura ambiente y desorción a 400 °C y 10^{-4} Torr, empleando una celda termostatazada con una ventana de CaF_2 conectada a una línea de vacío, a los efectos de identificar y cuantificar los sitios ácidos de los materiales catalíticos.

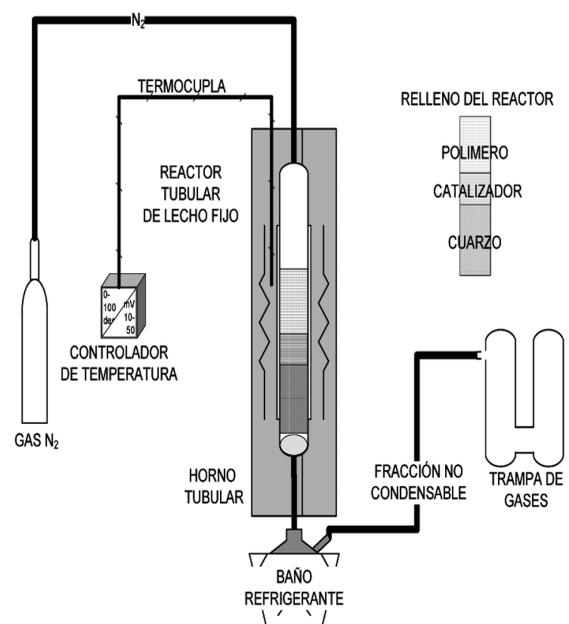


Figura 1: Sistema catalítico.

Sistema catalítico

En la Figura 1 se muestra el sistema catalítico utilizado. El mismo consiste en un reactor tubular de vidrio de 9 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud, que opera a flujo pistón y presión atmosférica, a 500 °C, con nitrógeno como gas portador. El reactor fue completado 2/3 partes de su altura con partículas de cuarzo. Sobre estas partículas se depositó el catalizador y encima de éste las bolsas de LDPE finamente divididas. La relación LDPE/Zeolita utilizada fue de 1,4 y el tiempo de reacción de 20 min.

Caracterización de los productos de reacción

Los productos de reacción, tanto líquidos como gaseosos, se analizaron por cromatografía en fase gaseosa y detector FID, utilizando un Cromatógrafo HP 5890 provisto de una columna capilar de HP-1 de 30 m de longitud y un diámetro interno $3,2 \times 10^{-4}$ m.

RESULTADOS

Caracterización de los catalizadores

En la Tabla I se muestra la caracterización fisicoquímica de los materiales zeolíticos utilizados en los ensayos de actividad catalítica.

Como se puede observar en la Figura 2 los materiales continúan conservando su estructura y cristalinidad luego de los tratamientos químicos y térmicos realizados sobre los mismos. En el difractograma se pueden ver las señales características de la matriz ZSM-11: $2\theta = 23$ y 24 grados y $2\theta = 7$ y 9 grados, apareciendo inalterables luego de la incorporación de los cationes Zn^{2+} y H^+ .

H-Z		Catalizador	
		Zn-Z	
M [%p/p]	AA	-	2.83
Área Superficial [m ² /g]	BET	392	378
Cristalinidad [%]	DRX	100	>98.50
	FTIR ^a	>99	>97
L/B [mmol/g]	FTIR ^b	0.14	2.64

^a FTIR en la zona de huella dactilar de los materiales (400-1200 cm⁻¹). ^b Relación de sitios ácidos Lewis/Brønsted calculado por FTIR de piridina (mmol/g) retenida a 400°C y 10⁻⁴ Torr

Tabla I: Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

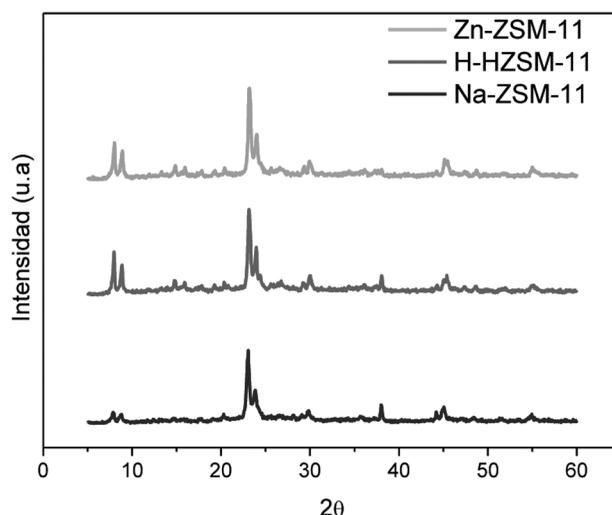


Figura 2: Patrones de DRX de la matriz ZSM-11 y sus expresiones modificadas.

Actividad catalítica

La Tabla II muestra los resultados obtenidos de la degradación térmica y termo-catalítica de residuos plásticos de LDPE. Los niveles de conversión alcanzados en todos los ensayos fueron cercanos al 100%.

Productos [%p/p]	Térmica	H-Z	Zn-Z
Gaseosos	13,19	58,25	64,08
Líquidos	7,29	40,70	34,47
Residuos sólidos	79,51	1,05	1,46

Tabla II: Degradación térmica y termo-catalítica de residuos plásticos de LDPE a 500°C.

Se puede observar que la presencia de las zeolitas H-ZSM-11 y Zn-ZSM-11 favorece la producción de hidrocarburos gaseosos y líquidos en detrimento de los residuos sólidos, respecto de la reacción puramente térmica. La elevada producción de residuos sólidos observada en la degradación térmica consistió principalmente de ceras adheridas a las paredes del reactor; mientras que en la transformación catalítica del LDPE, los residuos sólidos consistieron exclusivamente de coque. Por otra parte, el craqueo térmico de los residuos de LDPE produjo rendimientos muy similares a los observados en la transformación térmica de LDPE virgen (Productos gaseosos: 6.36 %p/p; Productos líquidos: 7.29 %p/p y Residuos sólidos: 79.51%p/p). En cuanto a la descomposición catalítica del residuo polimérico sobre ambas zeolitas, se observa una distribución de productos con elevado

rendimiento hacia la fracción C1-C5 (~ 60-65 %p/p) y C6-C9 aromáticos (~25-28 %p/p), mientras que en la degradación puramente térmica se obtuvo una amplia distribución de productos con altos rendimientos hacia la fracción C11-C16.

CONCLUSIONES

Los resultados reportados en este trabajo demuestran que es factible el craqueo térmico y catalítico utilizando zeolitas ZSM-11 modificadas con Zn^{2+} y H^+ , de bolsas de LDPE (residuos plásticos). El uso de los materiales catalíticos permite obtener una importante disminución de los residuos sólidos con el consecuente incremento de los productos líquidos y gaseosos y una distribución de productos más selectiva en comparación con la degradación térmica.

AGRADECIMIENTOS

FONCYT-ANPCyT-PICT N° 2007-003D3, Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Pcia. de Córdoba-PID N° 93 y UTN-PID 25E129. L. B. Pierella (Investigadores), M. S. Renzini (becaria Post-Doctoral) y L. C. Lerici (Becaria Doctoral) agradecen al CONICET.

REFERENCIAS

Aguado, J., Sotelo, J. L., Serrano, D. P., Calles, J. A. and Escola, J. M. (1997). "Catalytic Conversion of Polyolefins into Liquid Fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and Amorphous $SiO_2-Al_2O_3$ ", *Energy & Fuels*; 11, 1225-1231.

Ali, S., Garforth, A., Harris, D. H., Rawlence, D. J. and Uemichi, Y. (2002). "Polymer waste recycling over used catalysts", *Catal. Tod.*; 75, 247-255.

Anunziata, O. and Pierella, L. (1993). "Selective conversion of light gasoline into aromatic hydrocarbons over shape selective zeolites, II. Effect of the re-

action condition and time on stream"; *React. Kinet. Catal. Lett.*; 49, 319-325.

Arandes, J. M., Bilbao, J. and López Valério, D., (2004). "Reciclado de residuos plásticos", *Revista Iberoamericana de Polímeros*; 5, 28-45.

Liu, C., Deng, Y., Pan, Y., Gu, Y., Qiao, B. and Gao, X. (2004). "Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst", *J. Mol. Catal. A: Chem.*; 215, 195-199.

Manos, G., Garforth, A. and Dwyer, J. (2000). "Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures", *Ind. Eng. Chem. Res.*; 39, 1198-1202.

Manos, G., Yusof, I. Y., Gangas, N. H. and Papayannakos, N. (2002). "Tertiary Recycling of Polyethylene to Hydrocarbon Fuel by Catalytic Cracking over Aluminum Pillared Clays", *Energy Fuels.*; 16, 485-489.

Mordi, R. C., Fiels, R. and Dwyer, J. (1994). "Analytical and Applied Pyrolysis", *Anal. J.*; 29, 45-55.

Ohkita, H., Nishiyama, R., Tochiyama, Y., Mizushima, T. and Kakuta, N., (1993). "Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene", *Ind. Eng. Chem. Res.*; 32(12), 3112-3116.

Renzini, M. and Pierella, L. (2009). "H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11 zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE" *J. Anal. Appl. Pyrol.*; 86, 215-220.

Takuma, K., Uemichi, Y., Sugioka, M. and Ayame, A. (2001). "A Novel Technology for Chemical Recycling of Low-Density Polyethylene by Selective Degradation into Lower Olefins Using H-Borosilicate as a Catalyst", *Chem. Lett.*; 288-289.

Uemichi, Y. and Suzuki, T. (1999). "H-Gallosilicate-Catalyzed Degradation of Polyethylene into Aromatic Hydrocarbons Using Different Types of Reactors", *Chem. Lett.*; 1137-1138.