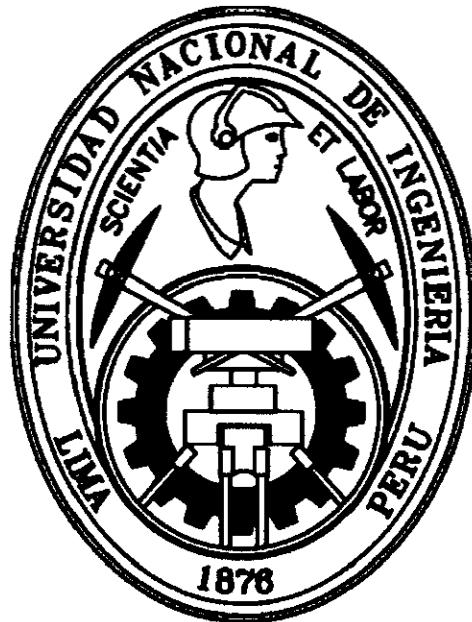


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA  
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y TEXTIL**



**“RECICLAJE DE LA ESPUMA DE POLIESTIRENO MEDIANTE EL  
USO DE d-LIMONENO”**

**TESIS PARA OPTAR EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO**

**PRESENTADO POR:**

**ORLANDO CARLOS TORRES RISI**

**LIMA - PERU**

**2004**

## INDICE

<b>INTRODUCCIÓN.</b> .....	4
<b>CAPITULO I LOS CÍTRICOS COMO FUENTE NATURAL DE d-LIMONENO</b> .....	5
1.1 Variedad de cítricos naturales en el Perú.....	5
1.2 Regiones productoras de cítricos en el Perú.....	5
1.3 Potencial de la naranja como proveedora de d-limoneno.....	6
1.4 Estructura de la naranja.....	15
<b>CAPITULO II OBTENCIÓN DEL d-LIMONENO A PARTIR DE RECURSOS NATURALES.</b> .....	16
2.1 Naturaleza química del d-limoneno.....	17
2.2 Propiedades del d-limoneno.....	18
a) Propiedades fisico-químicas, físicas y químicas del d-limoneno.....	19
b) Apariencia y olor.....	19
c) Usos y aplicaciones.....	19
2.3 Proceso de extracción del d-limoneno.....	21
2.3.1 Desarrollo experimental en laboratorio.....	22
2.3.2 Proceso experimental en planta piloto.....	24
2.4 Observaciones.....	27
<b>CAPITULO III APLICACIÓN DEL d-LIMONENO EN EL RECICLADO DE ESPUMA DE POLIESTIRENO.</b> .....	30
3.1 El Poliestireno.....	30
- Estructura y propiedades.....	31
3.2 Poliestireno expandido.....	32
3.3 Consumo de poliestireno en el Perú.....	35
3.4 Proceso de reciclado de espuma de poliestireno.....	36
3.4.1 Precipitación con alcohol etílico.....	37
3.4.1.1 Desarrollo experimental en laboratorio.....	37
3.4.1.2 Proceso experimental en planta piloto.....	45
3.4.1.3 Observaciones.....	49

3.4.2 Secado por Aspersión.....	51
3.4.2.1 Desarrollo experimental en laboratorio.....	51
3.4.2.2 Proceso experimental en planta piloto.....	56
3.4.2.3 Observaciones.....	58
3.4.3 Resumen de costos de procesamiento de reciclaje.....	60
<b>CAPITULO IV CARACTERIZACION.....</b>	<b>61</b>
4.1 Procedimiento de evaluación.....	63
4.2 Resultados.....	65
4.3 Conclusiones.....	71
4.4 Observaciones.....	71
<b>CAPITULO V CONSUMO DE POLIESTIRENO Y SU IMPACTO AMBIENTAL.....</b>	<b>73</b>
5.1 ¿Porque reciclar?.....	73
5.2 Nuestra realidad.....	75
5.3 Reciclaje en el mundo.....	77
<b>CAPITULO VI CONCLUSIONES.....</b>	<b>82</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>84</b>
<b>APENDICE I COSTOS DE SEPARACION DEL d-LIMONENO DESDE LA NARANJA.....</b>	<b>86</b>
<b>APENDICE II COSTOS PARA LA PRECIPITACION DEL EPS CON ALCOHOL ETILICO.....</b>	<b>88</b>
<b>APENDICE III COSTOS PARA EL SECADO POR ASPERSION.....</b>	<b>93</b>
<b>GLOSARIO.....</b>	<b>97</b>

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la contaminación del medio ambiente es uno de los problemas que mayor preocupación causa a nivel mundial, cada vez disminuyen los espacios donde tirar la basura, se ve como la emanación de gases y residuos tóxicos, por parte de la industria manufacturera, afectan al medio ambiente.

A fin de impedir que la contaminación vaya en aumento, una de las soluciones es evitar generar más contaminantes mediante el reciclaje de los productos ya existentes. Lo que no necesariamente evita la contaminación, ya que es necesario el uso, en lo posible, de métodos “ecológicos” y el empleo de material químico que no dañe el medio ambiente para lograr este reciclaje.

La finalidad de este trabajo de investigación es el de emplear materias primas naturales para poder reciclar el poliestireno expandido (EPS). Si bien es cierto que normalmente se recicla el EPS, el problema radica en que éste se hace a partir del uso de derivados del petróleo como el tolueno, benceno y otros, que son bastante dañinos para la salud, los que permanecen en pequeñas concentraciones en el PS una vez reciclado. Para evitar el uso de estos químicos es que se presenta una alternativa de emplear un solvente natural muy efectivo y no tóxico, éste es el **d-limoneno**, el cual se encuentra en todas las frutas cítricas.

La investigación tecnológica tiene como propósito reciclar los residuos de EPS provenientes de los envases de comida, tales como vasos y platos, así como también los que provienen de los embalajes de distinto tipo, como televisores, computadoras, etc.

La investigación tecnológica consta de dos procesos independientes, el primero de ellos enfoca la obtención del d-limoneno de la cáscara de naranja empleando el proceso de arrastre de vapor, y el segundo proceso es el tratamiento de los desechos de espuma de poliestireno para la obtención del PS en pellets mediante el uso del d-limoneno.

El d-Limoneno es un monoterpeneo que se encuentra presente en el flavedo o epicarpio de los cítricos y su porcentaje varía de acuerdo al fruto, grado de maduración, época del año, etc.

## CAPITULO I

### LOS CÍTRICOS COMO FUENTE NATURAL DE d-LIMONENO

#### 1.1 VARIEDAD DE CÍTRICOS EN EL PERÚ.

En el Perú, el cítrico más importante actualmente bajo cultivo es el naranjo dulce (*Citrus sinensis*) con sus variedades “Washington navel” y “Valencia” (naranja para jugo). Le siguen al naranjo en orden descendente el limón sutil o lima ácida (*Citrus aurantifolia*), importante no sólo porque se consume fresco sino también porque es la base de la industria de los aceites esenciales. También se tiene la mandarina, la lima, el limón dulce, el tangelo, etc, que son cultivadas en menor escala.

#### 1.2 REGIONES PRODUCTORAS DE CÍTRICOS NATURALES EN EL PERÚ.

La naranja es el cítrico que más se produce en el Perú; el año 2001 se obtuvo la mayor producción de los últimos años, con un volumen de 278 540 toneladas y un rendimiento de 12,9 toneladas por hectárea, aunque el mayor rendimiento corresponde a 14,50 t/ha en el año 1970, el cual ha ido decreciendo en los años siguientes llegando a 7,40 en 1992, pero se ha ido recuperando (**cuadros 1.1 y 1.3**).

La región que mayor producción tiene de naranja es la región Avelino Cáceres con 110 803 ton y rendimiento de 13,62 ton/ha.

Mientras que el limón el mismo año (2001) llegó a un volumen de producción de 194 510 toneladas y un rendimiento de 9,82 toneladas por hectárea. Siendo el año más bajo el de 1983 en cuanto a rendimiento con 6,3 ton/ha. La región con mayor producción en el año 1998, es la región Grau con 118 979 ton (**cuadros 1.2 y 1.4**).

En cuanto a los otros cítricos como el limón dulce y la lima, su producción es mucho menor que naranja. En el año 1998 su producción fue de 2 477 ton y 9 830 ton, respectivamente (**cuadros 1.5 y 1.6**).

Además de lo ya expuesto, el precio de la naranja es menor que la de el limón. Por lo tanto la naranja es el cítrico que más se adecua para la extracción del d-limoneno.

En las **figuras 1.1 y 1.2** se ve las curvas del volumen de producción, el rendimiento y la superficie cosechada de la naranja y el limón respectivamente, para los años 1970 al 2001.

### 1.3 POTENCIAL DE LA NARANJA COMO PROVEEDORA DE d-LIMONENO.

El contenido de d-limoneno en la naranja es 0,594 %. Si esto lo aplicamos a la producción de dicho cítrico al año 2001, que fue de 278 540 TM, se tiene que se podía producir 1 654,53 TM de limoneno.

Como se verá más adelante en cada ciclo de recuperación de poliestireno (PS) se recicla un 99 % de d-limoneno, se tiene que una misma cantidad "a" de éste puede ser empleada:

$$a + a * 0,99 + a * 0,99 * 0,99 + \dots + a * 0,99^{n-2} + a * 0,99^{n-1}$$

esto equivale a:

$$a \sum_{i=1}^{n=\infty} (0,99)^{(n-1)} = \frac{a (1 - r^n)}{(1 - r)} \quad (1.1)$$

Si  $-1 < r < 1$  y  $r \neq 0$  entonces, la ecuación 1.1 se convierte en:

$$\frac{a}{1 - r}$$

donde “a” es la cantidad inicial de material y “r” es la fracción que queda después de cada ciclo de recuperación.

Es decir, que si se tiene 1 654,53 TM de limoneno, al reciclarlo sería como emplear por vez:

$$\frac{1\ 654,53}{1 - 0,99} = 165\ 453\ \text{TM}$$

Teniendo en cuenta que la relación de PS:limoneno es 1:5, entonces con éste limoneno se podría reciclar:

$$\frac{165\ 453}{5} = 33\ 090,75\ \text{TM}$$

de PS por año. Mientras que para el mismo año la producción de productos de poliestireno en general en el Perú sólo llegó a 2 219,4 toneladas (esto se presenta en el cuadro 3.4), con lo que se tendría un gran excedente de d-limoneno que podría ser exportado.

**Cuadro 1.1 Datos de producción de naranja 1970-2001.**

<b>AÑO</b>	<b>S.COSECHADA (ha)</b>	<b>PRODUCCION (t)</b>	<b>RENDIMIENTO (t/ha)</b>
1970	16740	243445	14,50
1971	17541	236442	13,50
1972	16874	212948	12,60
1973	17033	208844	12,30
1974	17313	212155	12,30
1975	15552	177472	11,40
1976	15280	172114	11,30
1977	14196	157156	11,10
1978	14007	151688	10,80
1979	13935	144334	10,40
1980	14723	125576	8,50
1981	14536	139273	9,60
1982	14838	137548	9,30
1983	14844	128006	8,60
1984	14978	156125	10,40
1985	13829	145438	10,50
1986	14154	155762	11,00
1987	16367	184208	11,30
1988	16469	192172	11,70
1989	16836	190745	11,30
1990	17138	162624	9,50
1991	17050	173732	10,20
1992	16484	121317	7,40
1993	17083	151737	8,90
1994	18460	204168	11,10
1995	19298	229400	11,90
1996	18933	223460	11,80
1997	20087	216960	10,80
1998	21698	233800	10,78
1999	23106	257420	11,14
2000	23353	270670	11,59
2001	21595	278540	12,90

Fuente: INEI, Ministerio de Agricultura.

**Cuadro 1.2 Datos de producción de limón 1970-2001.**

<b>AÑO</b>	<b>S, COSECHADA</b> (ha)	<b>PRODUCCION</b> (t)	<b>RENDIMIENTO</b> (t/ha)
1970	6111	77721	12,70
1971	5469	57368	10,50
1972	5792	64560	11,10
1973	6186	68867	11,10
1974	6475	72570	11,20
1975	6646	66954	10,10
1976	6621	65960	10,00
1977	7740	87636	11,30
1978	7592	87217	11,50
1979	7872	74522	9,50
1980	8109	71465	8,80
1981	8470	77873	9,20
1982	8749	73539	8,40
1983	8122	50822	6,30
1984	10020	90605	9,00
1985	9985	90711	9,10
1986	11287	115761	10,30
1987	12721	138264	10,90
1988	15237	111880	7,30
1989	15143	206236	13,60
1990	17232	189145	11,00
1991	17258	224343	13,00
1992	17766	203164	11,40
1993	15847	162141	12,10
1994	19759	223689	11,30
1995	21151	250710	11,90
1996	21158	265428	12,50
1997	21328	325692	15,30
1998	22910	208520	9,10
1999	22016	226870	10,30
2000	22131	228600	10,33
2001	19817	194510	9,82

Fuente: INEI, Ministerio de Agricultura.

Figura 1.1 Producción de la naranja 1970-2001.

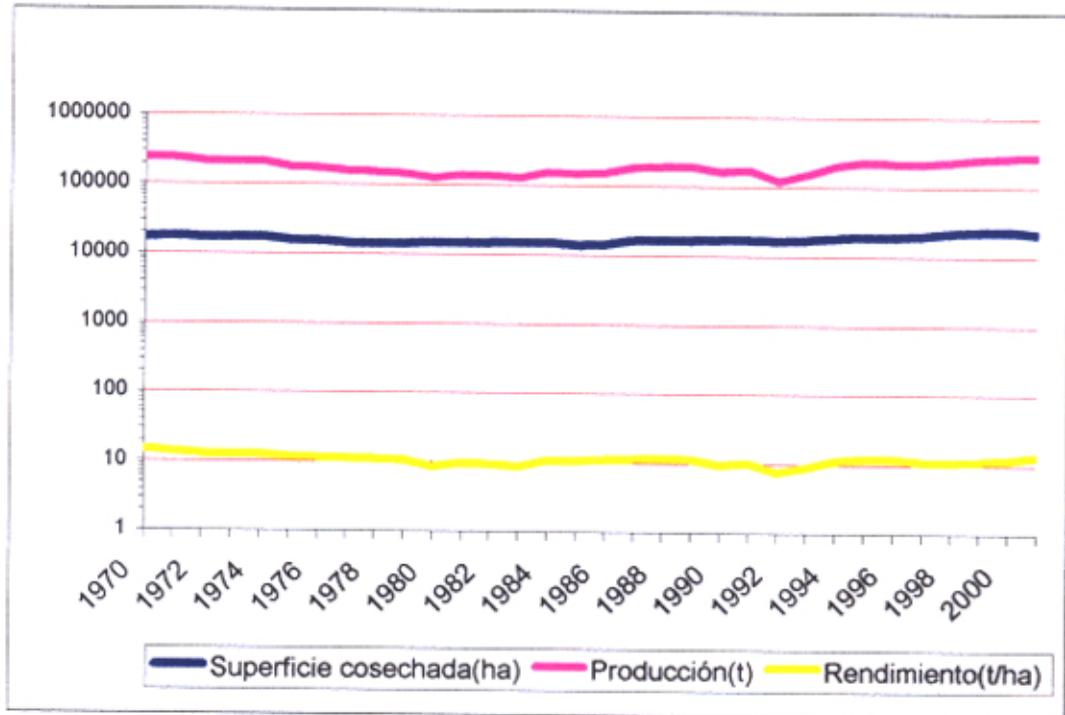
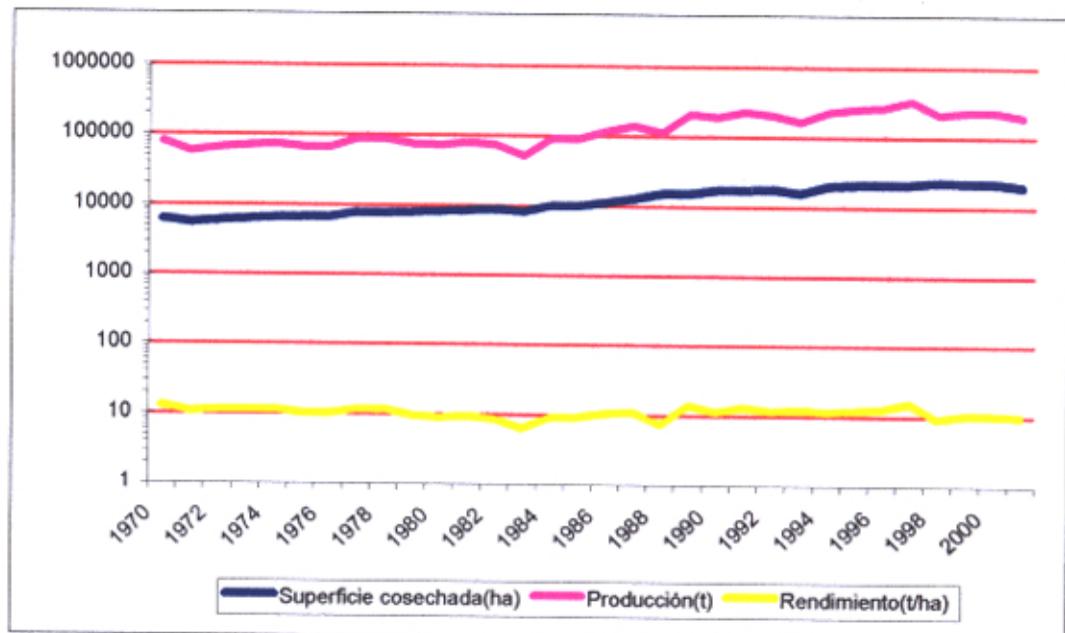


Figura 1.2 Producción del limón 1970-2001.



**Cuadro 1.3 Datos de producción de la naranja 1998.**

<b>Región</b>	<b>Subregión</b>	<b>S.COSECHADA (t)</b>	<b>PRODUCCION (t)</b>	<b>RENDIMIENTO (t/ha)</b>	<b>PRECIO (prom. S/kg en chacra)</b>
<b>Graú</b>		<b>417</b>	<b>1667</b>	<b>4,00</b>	<b>0,80</b>
	Tumbes	5	16	<b>3,20</b>	0,29
	Piura	412	1651	<b>4,01</b>	0,80
<b>NorOriental</b>		<b>1624</b>	<b>10717</b>	<b>6,60</b>	<b>0,47</b>
	Lambayeque	474	2706	<b>5,71</b>	0,61
	Cajamarca	41	382	<b>9,32</b>	0,34
	Amazonas	203	1449	<b>7,14</b>	0,43
	Chota	483	1826	<b>3,78</b>	0,52
	Jaén	423	4354	<b>10,29</b>	0,40
<b>La Libertad</b>		<b>798</b>	<b>6225</b>	<b>7,80</b>	<b>0,44</b>
<b>Chavín</b>		<b>417</b>	<b>4053</b>	<b>9,72</b>	<b>0,96</b>
<b>Lima</b>		<b>2413</b>	<b>28319</b>	<b>11,74</b>	<b>0,63</b>
<b>Libertadores</b>		<b>1481</b>	<b>16349</b>	<b>11,04</b>	<b>1,07</b>
	Ica	930	12515	<b>13,46</b>	1,18
	Huancavelica	83	577	<b>6,95</b>	0,99
	Ayacucho	443	3124	<b>7,05</b>	0,67
	Andahuaylas	25	133	<b>5,32</b>	0,85
<b>Arequipa</b>		<b>19</b>	<b>96</b>	<b>5,05</b>	<b>0,65</b>
<b>Mariátegui</b>		<b>1956</b>	<b>19770</b>	<b>10,11</b>	<b>0,29</b>
	Puno	1938	19648	<b>10,14</b>	0,29
	Moquegua	18	122	<b>6,78</b>	0,91
	Tacna	=	=	=	=
<b>Inca</b>		<b>949</b>	<b>6724</b>	<b>7,09</b>	<b>0,62</b>
	Cusco	831	5798	<b>6,98</b>	0,61
	Madre d Dios	96	816	<b>8,50</b>	0,70
	Abancay	22	110	<b>5,00</b>	0,78
<b>Ucayali</b>		<b>2494</b>	<b>20146</b>	<b>8,08</b>	<b>0,40</b>
<b>A,Cáceres</b>		<b>8133</b>	<b>110803</b>	<b>13,62</b>	<b>0,31</b>
	Huánuco	656	8319	<b>12,68</b>	0,31
	Pasco	359	3936	<b>10,96</b>	0,56
	Junín	7118	98548	<b>13,85</b>	0,30
<b>San Martín</b>		<b>831</b>	<b>7920</b>	<b>9,53</b>	<b>0,38</b>
<b>Loreto</b>		<b>166</b>	<b>1010</b>	<b>6,08</b>	<b>0,78</b>
				<b>0,00</b>	
<b>Nacional</b>		<b>21698</b>	<b>233799</b>	<b>10,78</b>	<b>0,45</b>

Fuente: Oficina de Información Agraria, Ministerio de Agricultura, Producción Hortofrutícola 1998, pag. 347.

**Cuadro 1.4 Datos de producción de limón 1998.**

<b>Región</b>	<b>Subregión</b>	<b>S.COSECHADA (t)</b>	<b>PRODUCCION (t)</b>	<b>RENDIMIENTO (t/ha)</b>	<b>PRECIO (prom.S/kg en chacra)</b>
<b>Grau</b>		<b>12937</b>	<b>118979</b>	<b>9,20</b>	<b>0,59</b>
	Tumbes	159	669	4,21	0,61
	Piura	12778	118310	9,26	0,59
<b>NorOriental</b>		<b>4861</b>	<b>55681</b>	<b>11,46</b>	<b>0,99</b>
	Lambayeque	4160	50170	12,06	0,97
	Cajamarca	95	594	6,25	0,67
	Amazonas	66	635	9,62	1,10
	Chota	36	142	3,94	0,81
	Jaén	504	4140	8,21	1,22
<b>La Libertad</b>		<b>229</b>	<b>2017</b>	<b>8,81</b>	<b>1,22</b>
<b>Chavín</b>		<b>53</b>	<b>443</b>	<b>8,36</b>	<b>1,38</b>
<b>Lima</b>		<b>23</b>	<b>101</b>	<b>4,39</b>	<b>1,70</b>
<b>Libertadores</b>		<b>145</b>	<b>1144</b>	<b>7,89</b>	<b>2,17</b>
	Ica	16	281	17,56	3,80
	Huancavelica	57	381	6,68	1,56
	Ayacucho	57	364	6,39	1,48
	Andahuaylas	15	118	7,87	2,41
<b>Arequipa</b>		<b>20</b>	<b>67</b>	<b>3,35</b>	<b>1,04</b>
<b>Mariátegui</b>		<b>67</b>	<b>539</b>	<b>8,05</b>	<b>0,97</b>
	Puno	42	357	8,50	0,47
	Moquegua	23	175	7,61	1,98
	Tacna	2	7	3,50	1,57
<b>Inca</b>		<b>105</b>	<b>775</b>	<b>7,38</b>	<b>1,49</b>
	Cusco	33	224	6,79	0,93
	Madre d Dios	52	451	8,67	1,64
	Abancay	20	100	5,00	2,04
<b>Ucayali</b>		<b>2865</b>	<b>17832</b>	<b>6,22</b>	<b>0,29</b>
<b>A,Cáceres</b>		<b>309</b>	<b>1764</b>	<b>5,71</b>	<b>0,92</b>
	Huánuco	61	434	7,16	1,26
	Pasco	12	107	8,92	1,22
	Junín	236	1223	5,18	0,77
<b>San Martín</b>		<b>275</b>	<b>2838</b>	<b>10,32</b>	<b>0,68</b>
<b>Loreto</b>		<b>1021</b>	<b>6339</b>	<b>6,21</b>	<b>0,93</b>
				<b>0,00</b>	
<b>Nacional</b>		<b>22910</b>	<b>208519</b>	<b>9,10</b>	<b>0,70</b>

Fuente: Oficina de Información Agraria, Ministerio de Agricultura, Producción Hortofrutícola 1998, pag. 346.

**Cuadro 1.5 Datos de producción de lima 1998.**

Región	Subregión	S.COSECHADA (t)	PRODUCCION (t)	RENDIMIENTO (t/ha)	PRECIO (prom.S/kg en chacra)
<b>Grau</b>		<b>17</b>	<b>43</b>	<b>2,53</b>	<b>0,50</b>
	Tumbes	=	=	=	=
	Piura	17	43	2,53	0,50
<b>NorOriental</b>		<b>550</b>	<b>4375</b>	<b>7,96</b>	<b>0,59</b>
	Lambayeque	35	492	14,06	0,82
	Cajamarca	228	1305	5,72	0,80
	Amazonas	108	1032	9,56	0,49
	Chota	64	283	4,42	0,61
	Jaén	115	1263	10,98	0,36
<b>La Libertad</b>		<b>117</b>	<b>2132</b>	<b>12,32</b>	<b>0,41</b>
<b>Chavín</b>		<b>80</b>	<b>647</b>	<b>8,09</b>	<b>0,71</b>
<b>Lima</b>		<b>12</b>	<b>130</b>	<b>10,83</b>	<b>0,55</b>
<b>Libertadores</b>		<b>34</b>	<b>214</b>	<b>6,29</b>	<b>0,81</b>
	Ica	4	22	5,50	1,00
	Huancavelica	=	=	=	=
	Ayacucho	30	192	6,40	0,78
	Andahuaylas	=	=	=	=
<b>Arequipa</b>		<b>4</b>	<b>27</b>	<b>6,75</b>	<b>0,80</b>
<b>Mariátegui</b>		<b>91</b>	<b>806</b>	<b>8,86</b>	<b>0,46</b>
	Puno	70	658	9,40	0,27
	Moquegua	21	148	7,05	1,32
	Tacna	=	=	=	=
<b>Inca</b>		<b>166</b>	<b>866</b>	<b>5,22</b>	<b>0,47</b>
	Cusco	122	504	4,13	0,23
	Madre d Dios	44	362	8,23	0,81
	Abancay	=	=	=	=
<b>Ucayali</b>		<b>26</b>	<b>163</b>	<b>6,27</b>	<b>0,31</b>
<b>A,Cáceres</b>		<b>50</b>	<b>396</b>	<b>7,92</b>	<b>0,30</b>
	Huánuco	8	63	7,88	0,63
	Pasco	2	12	6,00	0,82
	Junín	40	321	8,03	0,22
<b>San Martín</b>		<b>2</b>	<b>17</b>	<b>8,50</b>	<b>0,35</b>
<b>Loreto</b>		<b>2</b>	<b>14</b>	<b>7,00</b>	<b>0,35</b>
				<b>0,00</b>	
<b>Nacional</b>		<b>1207</b>	<b>9830</b>	<b>8,14</b>	<b>0,53</b>

Fuente: Oficina de Información Agraria, Ministerio de Agricultura, Producción Hortofrutícola 1998, pag. 343.

**Cuadro 1.6 Datos de producción de limón dulce 1998.**

Región	Subregión	S.COSECHADA (t)	PRODUCCION (t)	RENDIMIENTO (t/ha)	PRECIO (prom.S/kg en chacra)
<b>Grau</b>		<b>5</b>	<b>43</b>	<b>8,60</b>	<b>0,42</b>
	Tumbes	=	=	=	=
	Piura	5	43	8,60	0,42
<b>NorOriental</b>		<b>139</b>	<b>953</b>	<b>6,86</b>	<b>0,51</b>
	Lambayeque	14	142	10,14	0,45
	Cajamarca	=	=	=	=
	Amazonas	40	275	6,88	0,51
	Chota	39	151	3,87	0,91
	Jaén	46	385	8,37	0,37
<b>La Libertad</b>		=	=	=	=
<b>Chavín</b>		<b>26</b>	<b>230</b>	<b>8,85</b>	<b>0,64</b>
<b>Lima</b>		=	=	=	=
<b>Libertadores</b>		<b>20</b>	<b>100</b>	<b>5,00</b>	<b>0,90</b>
	Ica	=	=	=	=
	Huancavelica	20	100	5,00	0,90
	Ayacucho	=	=	=	=
	Andahuaylas	=	=	=	=
<b>Arequipa</b>		=	=	=	=
<b>Mariátegui</b>		=	=	=	=
	Puno	=	=	=	=
	Moquegua	=	=	=	=
	Tacna	=	=	=	=
<b>Inca</b>		=	=	=	=
	Cusco	=	=	=	=
	Madre d Dios	=	=	=	=
	Abancay	=	=	=	=
<b>Ucayali</b>		=	=	=	=
<b>A,Cáceres</b>		<b>146</b>	<b>1046</b>	<b>7,16</b>	<b>0,29</b>
	Huánuco	=	=	=	=
	Pasco	=	=	=	=
	Junín	146	1046	7,16	0,29
<b>San Martín</b>		<b>7</b>	<b>68</b>	<b>9,71</b>	<b>0,36</b>
<b>Loreto</b>		<b>6</b>	<b>37</b>	<b>6,17</b>	<b>0,82</b>
				<b>0,00</b>	
<b>Nacional</b>		<b>349</b>	<b>2477</b>	<b>7,10</b>	<b>0,44</b>

Fuente: Oficina de Información Agraria, Ministerio de Agricultura, Producción Hortofrutícola 1998, pag. 349.

#### **1.4 ESTRUCTURA DE LA NARANJA.**

En la naranja se puede encontrar las siguientes partes:

**Flavedo ó epicarpio:**

Es la parte externa de la naranja que le da el color característico, en esta parte se encuentran los pigmentos carotenoides, vitaminas y los aceites esenciales. Vale decir que solo acá es donde se encuentra el **d-limoneno**.

**Albedo ó mesocarpio:**

Es la parte blanca de la “cáscara”, en esta zona se encuentra la pectina, protopectina, flavonoides, aminoácidos, vitaminas, celulosas, carbohidratos solubles.

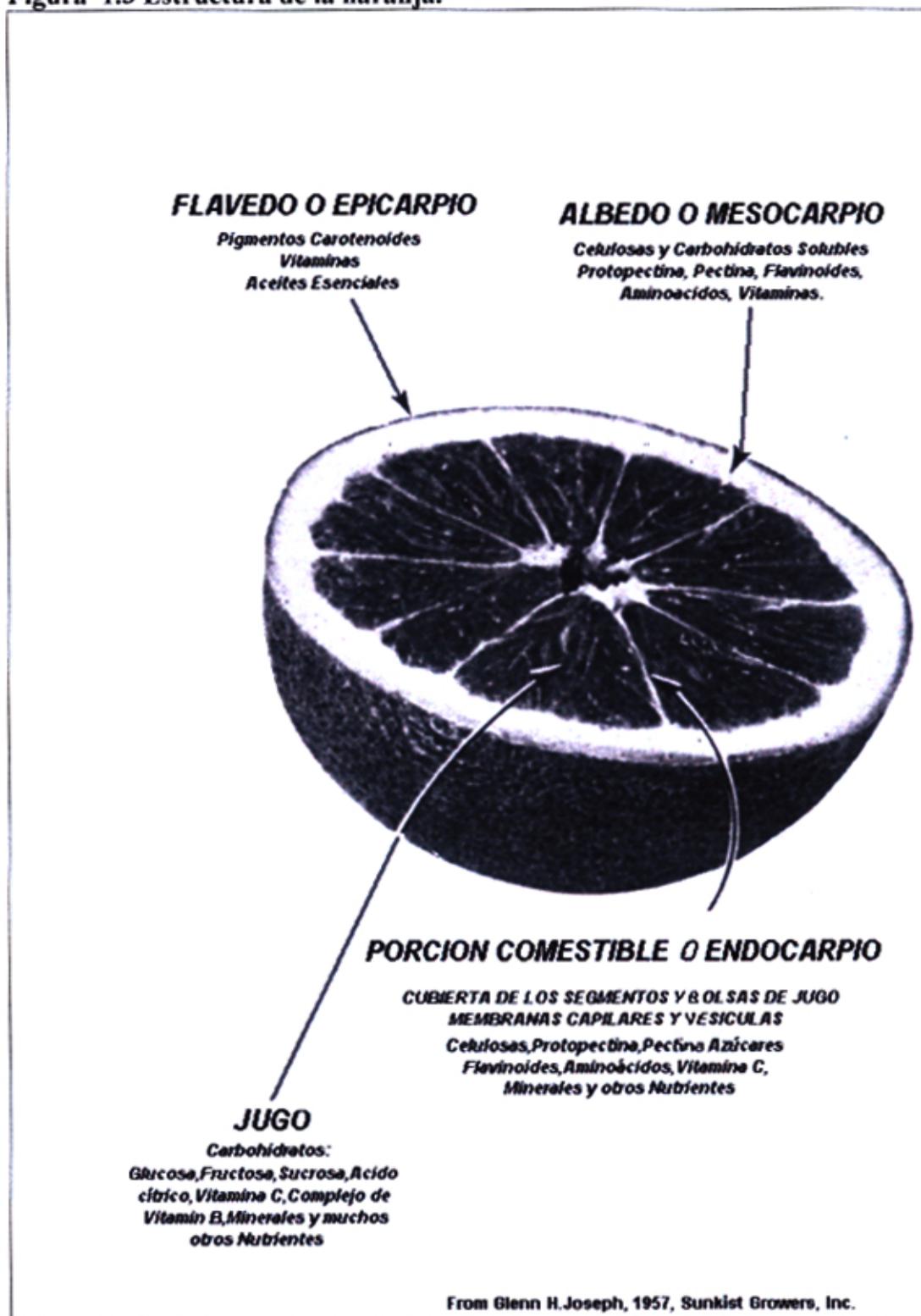
**Endocarpio:**

Es la parte comestible de la naranja, cubierta de los segmentos y bolsas de jugo, membranas capilares y vesículas. Acá también se encuentra celulosas, protopectina, pectina, azúcares, flavonoides, aminoácidos, vitaminas C, minerales y otros nutrientes.

En el jugo de la naranja se encuentra glucosa, fructosa, sucrosa, ácido cítrico, vitamina C, complejo de vitamina B, minerales y muchos otros nutrientes.

En la **figura 1.3** se puede observar las distintas partes de la naranja, así como también sus principales constituyentes. La parte que contiene el d-limoneno es la superficie coloreada de la cáscara.

Figura 1.3 Estructura de la naranja.



Fuente: Sinclair Walton B., The Orange Its Biochemistry and Fisiology, 1961, pag. II.

## CAPITULO II

### OBTENCION DE d-LIMONENO A PARTIR DE

#### RECURSOS NATURALES

Como se ve los cítricos son la fuente natural de d-limoneno, su extracción requiere de un proceso sencillo.

La especie cítrica de mayor importancia como fuente de d-limoneno a nivel mundial y nacional es la naranja. El d-limoneno se puede obtener a partir de ésta.

Al igual que otros cítricos, como el limón sutil, y de acuerdo al proceso de extracción que se utilice, se obtienen diferentes productos y subproductos.

En el Perú el aceite esencial de la naranja se obtiene como un producto secundario en la industria de jugos y néctares, al igual que las mermeladas y jaleas.

#### 2.1 NATURALEZA QUÍMICA DEL d-LIMONENO.

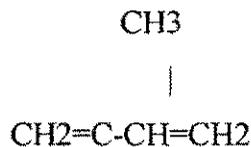
Desde tiempos muy remotos el hombre ha aislado compuestos orgánicos de las plantas. Al calentar ligeramente algunos materiales vegetales y sometiéndolos posteriormente a destilación con vapor, es posible obtener mezclas de compuestos aromáticos, conocidos como “aceites esenciales”.

Los constituyentes más importantes de los aceites esenciales son los compuestos conocidos como *terpenos y terpenoides*. La mayoría de los terpenos tienen esqueletos con diez, quince, veinte ó treinta átomos de carbono y se clasifican en la siguiente estructura:

Nº de Carbonos	Clase
10	Monoterpenos
15	Sesquiterpenos
20	Diterpenos
30	Triterpenos

Los Terpenos están constituidos por uniones de 2 ó más unidades básicas de isopreno. El isopreno es el 2-metil butadieno.

La unión de las unidades básicas se hace mediante enlaces denominados cabeza-cola, cola-cola ó cabeza-cabeza (en menor proporción).



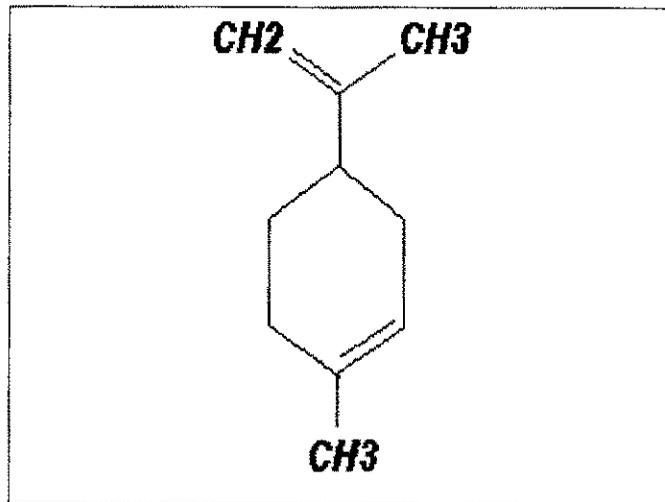
En muchos terpenos las unidades de isopreno están enlazadas en anillos, como es el caso del **d-limoneno**. Como se puede observar en la **figura 2.1** el limoneno posee diez carbonos, por lo tanto es un monoterpeno.

El limoneno químicamente se representa como un par de enantiómeros, el d-limoneno (dextrógiro) y el l-limoneno (levógiro), ambas no se encuentran a la vez en las frutas, así la naranja produce d-limoneno, el limón el l-limoneno, pero el pino produce una mezcla racémica.

## 2.2 PROPIEDADES DEL D-LIMONENO.

El **d-limoneno** es un solvente **biodegradable que existe en la naturaleza** como el principal componente del aceite de cáscara de los cítricos. El d-limoneno tiene propiedades químicas muy interesantes, un agradable aroma cítrico, y reconocido por la FDA como GRAS (“generalmente reconocido como seguro” por sus siglas en Inglés), debido a esto tiene muy buena aceptación en muchas aplicaciones químicas. El d-limoneno puede ser empleado en su forma pura, mezclado con muchos otros solventes y aceites secantes, ó fácilmente emulsionado para preparar productos de limpieza solubles en agua.

**Figura 2.1 Estructura del d-limoneno.**



**a) PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS, QUÍMICAS Y FÍSICAS DEL d-LIMONENO.**

El d-limoneno tiene un alto punto de ebullición a 177°C sin embargo un punto de solidificación muy bajo (-96,7°C), es insoluble en agua fría o caliente pero soluble en alcohol etílico y otros solventes. En los cuadros 2.1 al 2.3 se pueden ver los valores de las propiedades físicas, químicas y fisico-químicas del d-limoneno.

**b) APARIENCIA Y OLOR.**

Su color varía de agua cristalina a ligeramente amarillento con un aroma cítrico de medio a fuerte dependiendo del grado. La coloración se debe a carotenoides provenientes de la fuente ó productos de oxidación.

**c) USOS Y APLICACIONES.**

Reemplaza a los tóxicos solventes clorados, eterglicol, MEK(metil etil ketona), xileno, Freón y CFCs, como limpiador de partes, desengrasante de motores (automotriz, aéreo y aeroespacial), limpiador de partes electrónicas, removedor de asfalto y carbón, removedor de asbesto y graffiti, limpiador de manos, de pisos, de prensas

**Cuadro 2.1 Propiedades físico-químicas del d-Limoneno.**

Temperatura de Auto-ignición	Desconocido
Punto de ebullición	350,6° F (177° C)
Color	Incoloro, cristalino
Coefficiente de Entropía, Temperatura	0,2032 a 20,2° C (ds/dt) p
Flash Point (TCC)	115° F (46,1° C)
Punto de Congelación	-142° F (-96,7° C)
Capacidad Calorífica	0,48 calorías por CC
Calor de Combustión	1 473,9 Kcal/mol a 77° F (25° C) 19 470 BTU's/lb. a 68° F (20° C)
Calor de Formación	+19,64 kcal/mol-g
Calor de Vaporización	$\Delta H_v = 10\,508,4$ calorías/g-mol
Densidad Líquida	0,844 g/CC a 68° F (20° C)
Olor	Cítrico
Rotación Óptica	+96° a +104°
Índice de Refracción	1,4710 a 1,4740
Gravedad Específica a 20° C	0,84 - 0,85
Gravedad Específica a 25° C	0,838 a 0,843
Calor Específico	0,49 BTU's/lb a 80° F (26,7° C) 59,62 calorías/mol a (68,4°F)20,2°C
Densidad de Vapor	0,015 gramos / litro a 68° F (20° C)
Presión de Vapor	1 mm Hg - 14° C (57° F) 2 mm Hg - 20° C (68° F) 10 mm Hg - 54° C (129° F) 40 mm Hg - 84° C (183° F) 100 mm Hg - 108° C (226° F) 400 mm Hg - 151° C (304° F) 760 mm Hg - 178° C (352° F)
Viscosidad a 25° C	3,5 Centipoises

**Florida Chemical Company, Inc**

de imprimir, de alfombras manchadas, de metales, ingrediente de aerosoles, aditivo de fragancia, medio de transferencia de calor, y posible candidato para una variedad de aplicaciones médicas incluyendo el cáncer y el sida, entre otras aplicaciones.

### 2.3 PROCESO DE EXTRACCIÓN DEL D-LIMONENO.

El d-limoneno es uno de los productos que se obtienen del procesamiento de la naranja. Para obtener un jugo de buen sabor es importante que los aceites que se encuentran en la cáscara ó flavedo no se mezclen con éste, ya que lo vuelven amargo.

Como se sabe el d-limoneno sólo se encuentra en el flavedo más no en el albedo, entonces es suficiente quitar la primera capa para extraerlo; esto se logra raspando la naranja por medio de unas máquinas, de ésta forma al momento de la destilación por arrastre de vapor se empleará menos energía para calentar ya que no se destilará toda la masa de la cáscara.

#### Cuadro 2.2 Propiedades químicas del d-Limoneno.

Índice de acidez	0,40 mg KOH/g
Contenido de aldehído	0,37% a 1,50%
Contenido de Ester	0,07% a 2,46%
Residuo de Evaporación	0,03% a 0,80%
Número de Yoduro de Hanus	79,1
Número Kauri-Butanol	67
Fórmula Molecular	$C_{10}H_{16}$
Peso Molecular	136,23 g/mol
Valor de Peróxido	No más de 2,0
Pureza	94% a 95% (varía por el grado)
Índice de Saponificación	1,50
Valor de Peróxido	No más de 2,0
Pureza	94% a 95% (varía por el grado)
Contenido de VOC	95%, 850 gramos por litro (6,8 galón)

**Florida Chemical Company, Inc**

**Cuadro 2.3 Propiedades físicas de d-limoneno.**

Coeficiente de expansión cúbica	0,00086 mL/gal. a cambio de Temp. de 1,6° F ó 2,88° C
Constante Dieléctrica	2,3
Fuerza Dieléctrica	48 000 volts
Coeficiente de Expansión	mL/gal 2,88/°C, 1,61/°F mL/drum 158,2/°C, 88,3/°F
Coeficiente de Transferencia de Calor	11,52 BTU/hora-pie <sup>2</sup> - ° F
Conductividad Térmica	0,17482-,0001873T, donde T está en Kelvin, y las unidades están en Joules/segundo - metro – Kelvin

**Florida Chemical Company, Inc**

### **2.3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LABORATORIO.**

Para la extracción del d-limoneno en el laboratorio se empleó lo siguiente:

Materiales:

- Naranjas.
- Agua desionizada.

Material de laboratorio:

- Pelador de naranjas.
- Licuadora.
- Destilador “cuello de ganso” de 2 litros con su condensador.
- Termómetro de 0 a 110°C.
- Pera de decantación de 500cc.
- Frascos de vidrio cristalino.

Procedimiento:

- 1.- Lavar las naranjas (variedad Valencia) con agua de caño para quitarles el polvo ó algún otro material extraño.
- 2.- Retirar la capa superficial amarilla ó flavedo de la naranja.
- 2.- Llevar la cáscara así retirada a la licuadora y añadir agua desionizada formándose una mezcla bastante líquida.

- 3.- Transferir esta mezcla al destilador. Calentar el conjunto para destilar el limoneno, el cual va condensando junto con el agua.
- 4.- Transferir el condensado obtenido a la pera de decantación, retirar el agua por la parte inferior.
- 5.- Guardar el d-limoneno obtenido para su posterior uso.

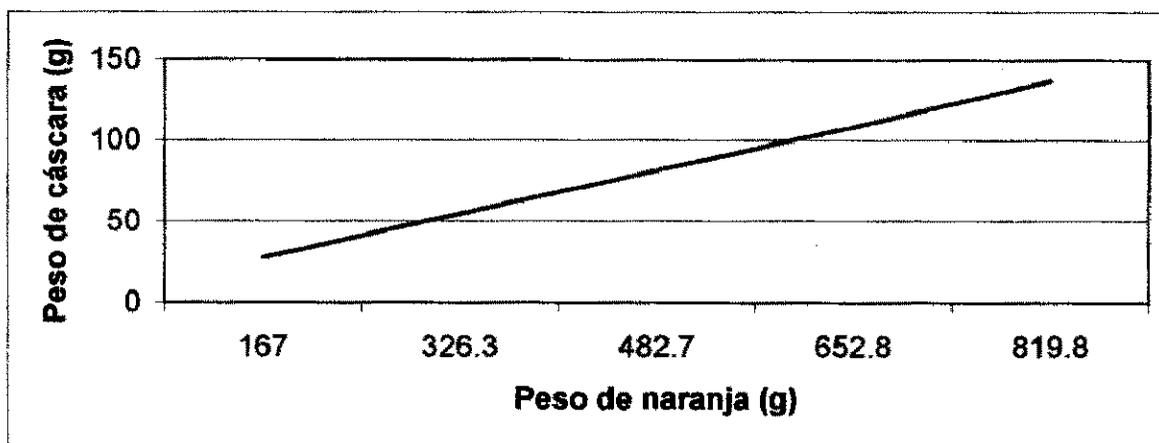
El rendimiento de cáscara respecto a la naranja es de 16,7%, en el **cuadro 2.4** se ve los valores, y, en la **figura 2.2** la pendiente representa dicho rendimiento.

**Cuadro 2.4 Contenido de cáscara en la naranja.**

Peso cáscara	Acumulado	Peso naranja	Acumulado
27,9	27,9	167,0	167
26,7	54,6	159,3	326,3
27,3	81,9	166,8	482,7
26,8	108,7	156,6	652,8
28,5	137,2	170,1	819,8

a

**Figura 2.2 Peso de naranja vs. Peso de cáscara.**



Se obtuvo 5,8 mL ó 4,87 g de d-limoneno de los 137,2 g de cáscara; lo cual equivale a 0,594 % en peso respecto al total de naranja ó 3,55 % en peso respecto a la cáscara.

Hay que tomar en cuenta que la cantidad de d-limoneno presente en la naranja varía estando en promedio en un 0,3 a 0,7%.

La cantidad de agua que se emplea es de aproximadamente 600mL por cada 5 naranjas, y la cantidad de agua empleada para obtener 1 kg de d-limoneno es de 123:1. Esta cantidad de agua permite tener una suspensión de la cáscara manejable, con esto se evita que se adhiera la cáscara a las paredes del destilador y se queme. En el **cuadro 2.5** se muestra los valores exactos.

**Cuadro 2.5 Relación de agua utilizada.**

kg H <sub>2</sub> O / kg naranja	kg H <sub>2</sub> O / kg cáscara	kg H <sub>2</sub> O / kg d-limoneno
0,732	4,373	123,203

La cantidad de energía necesaria para realizar la destilación varía según varios factores como son el espesor de la cáscara que se remueva de la naranja, la cantidad de agua con que se prepare la suspensión, la forma de la destilación (si es con vapor solamente, si se calienta el agua con la cáscara), las pérdidas de calor del equipo, etc.

Si se destila solamente d-limoneno con agua, se tendría que la temperatura de ebullición de la mezcla es prácticamente la del agua ya que ambos son líquidos no miscibles y el sistema empezaría la ebullición cuando la suma de las presiones de vapor de ambos líquidos fuese igual a la presión atmosférica.

El d-limoneno así obtenido se caracterizó por cromatografía de gases. En la **figura 2.3** se observa el cromatograma, el cual reporta 95,91% de pureza y es acompañado por otros componentes.

Ver **APENDICE I** para conocer los cálculos y costos del proceso.

### **2.3.2 PROCESO EXPERIMENTAL EN PLANTA PILOTO.**

El proceso para extraer el d-limoneno consta de las siguientes etapas:

a) Recepción:

La materia prima será cosechada madura y limpia. La recepción de la materia prima consiste en el registro del peso así como la inspección, debiendo estar libre de tierra, hojas, piedras, etc.

b) Selección:

Las naranjas deben ser seleccionadas para evitar que se pasen las que están deterioradas, con hongos ó parásitos, que reducen el rendimiento final.

c) Almacenamiento:

Las naranjas serán almacenadas de acuerdo al plan de producción en condiciones que eviten el deterioro de las mismas.

d) Lavado:

Las naranjas cuando se van a utilizar pasan por un lavado tipo ducha, durante el cual se quita la tierra y cualquier otro residuo que tuviera la fruta.

e) Raspado:

El fruto es sometido a un proceso de rallado en unos rodillos que tienen la superficie abrasiva y que giran de tal forma que el flavedo es removido, y al mismo tiempo se aplica una ducha de agua que transporta el aceite y el flavedo. La naranja que ha sido raspada pasa a otro proceso para la extracción del jugo y otros.

f) Destilado:

Tanto el líquido como las partículas removidas son sometidos a una destilación por arrastre de vapor. Esto tiene como fin eliminar el color amarillo que presenta el limoneno sin purificar, que colorea al poliestireno al momento de reciclarlo. Así como también eliminar otras sustancias que son solubles en agua.

Es suficiente trabajar a la temperatura de ebullición de la mezcla y a presión atmosférica.

El vapor condensado debe ser luego decantado para separar el d-limoneno del agua. Los residuos del flavedo sirven para extraer la pectina residual.

g) Envasado:

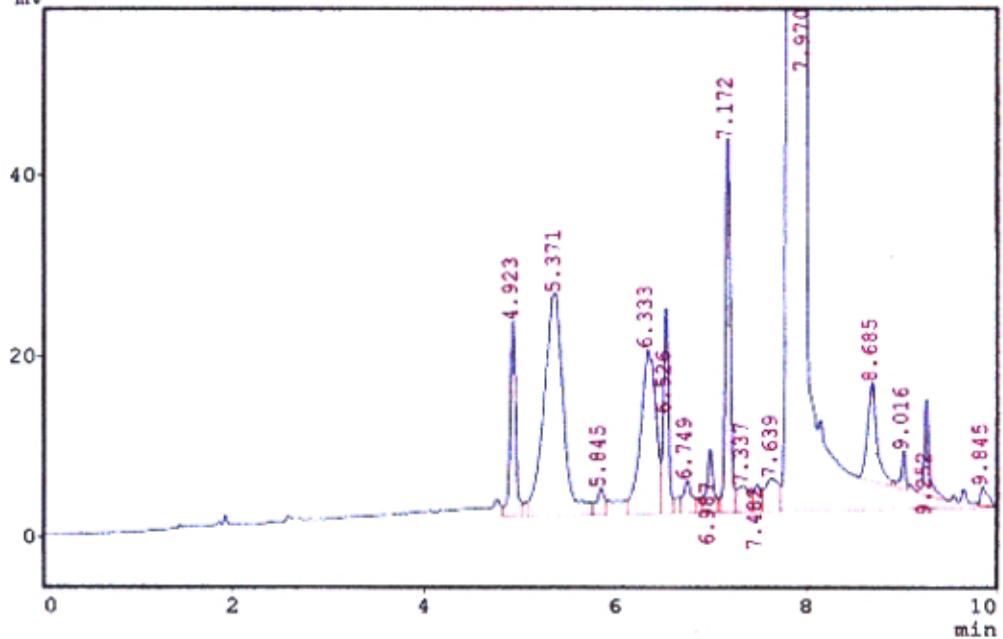
El envasado del d-limoneno debe ser hecho en envases que lo protejan de la luz y del aire; usualmente se coloca en cilindros que están recubiertos interiormente por una resina epóxica, además se le quita el aire desplazándolo con Nitrógeno ó

CO<sub>2</sub>. Debe ser almacenado en sitios ventilados a una temperatura que no exceda los 21°C. Se puede añadir BHT como antioxidante.

**Figura 2.3 Cromatograma del d-limoneno recuperado.**

DATA=LIMONSG.D01 99/09/22 11:16:34  
 Vial # : 2  
 Sample : limoneno SG  
 ID : limoneno SG  
 Inj. Volume : 0.1  
 Type : Unknown  
 Detector : WFID  
 Operator :  
 Method Name : LIMONENO.MET

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:LIMONSG.C01  
 mV



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC [%]	NAME
1	4.923	89003	V		0.3150	
2	5.371	346556	SV		1.2265	
3	5.845	16655	V		0.0589	
4	6.333	201737	V		0.7140	
5	6.526	83794	V		0.2966	
6	6.749	22931	V		0.0812	
7	6.987	32844	V		0.1162	
8	7.172	146525	V		0.5186	
9	7.337	26221	V		0.0928	
10	7.482	15550	V		0.0550	
11	7.639	37330	V		0.1321	
12	7.970	27099501	SV		95.9104	
13	8.685	74615	T		0.2641	
14	9.016	13294	TV		0.0470	
15	9.252	37495	TV		0.1327	
16	9.845	10964	TV		0.0388	

28255014

100.0000

## 2.4 OBSERVACIONES.

- Es importante usar sólo el flavedo, pues así se ahorra energía al disminuir la masa que se debe destilar.
- La mezcla cáscara más agua debe ser lo bastante fluída como para lograr una buena transferencia de calor y evitar que se quemé la cáscara al destilar.
- El agua que queda mezclada con el d-limoneno se decanta por gravedad si el tiempo de reposo es suficiente. En caso contrario se puede secar con cal anhidra.
- El d-limoneno debe ser guardado en envases que lo protejan de la luz y el aire.

El d-limoneno se descompone lentamente con el oxígeno del aire volviéndose amarillento.

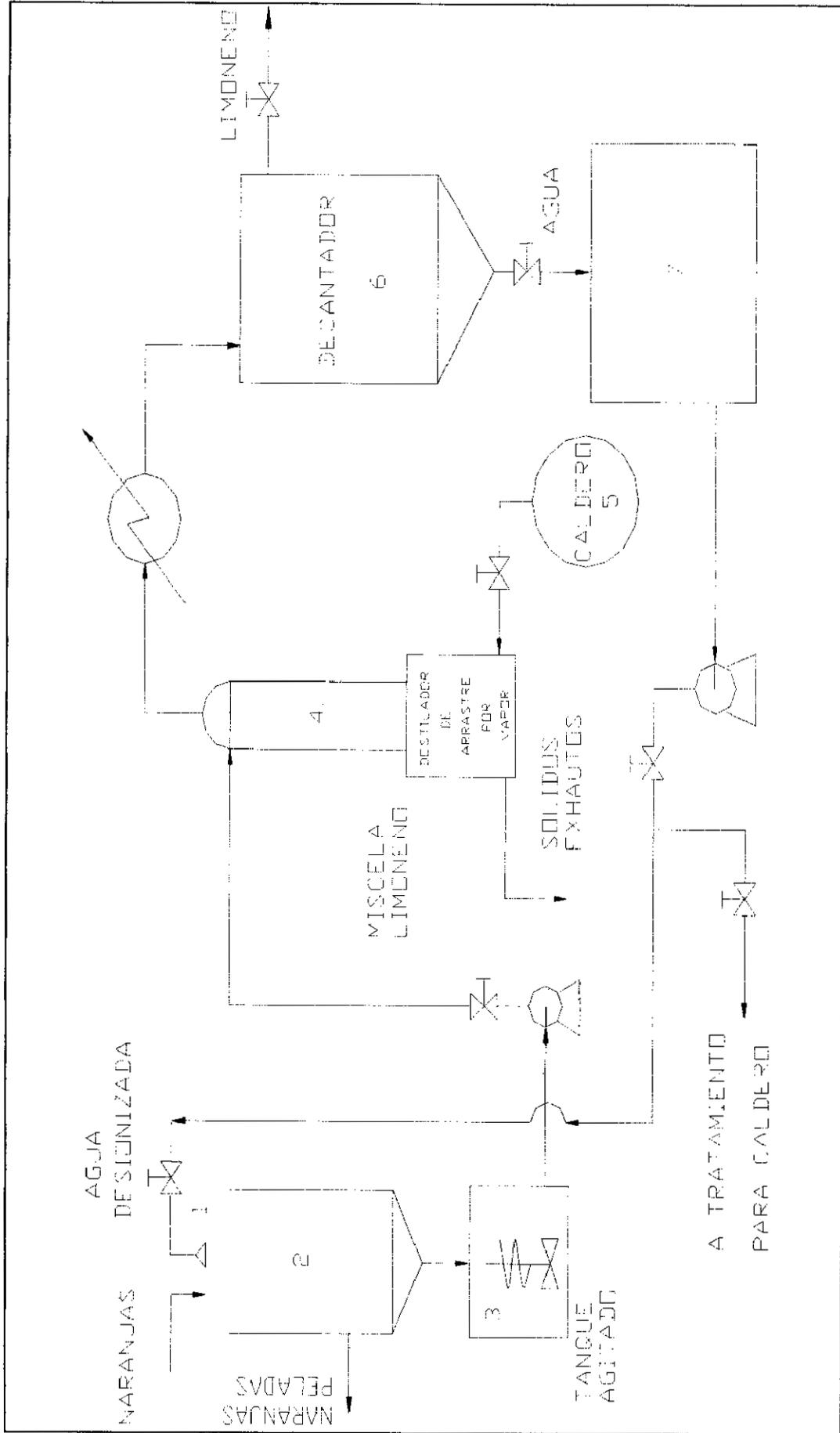
En la **figura 2.4** se observa el proceso de extracción del d-limoneno, donde los números corresponden a los equipos de la figura:

- 1 Aspersor de agua desionizada.
- 2 Pelador de naranjas.
- 3 Tanque agitado, aquí se forma una mezcla de cáscara, agua y aceite de naranja.
- 4 Destilación del d-limoneno por arrastre de vapor.
- 5 Caldero, proporciona el vapor necesario para la destilación.
- 6 Decantador de agua d-limoneno.

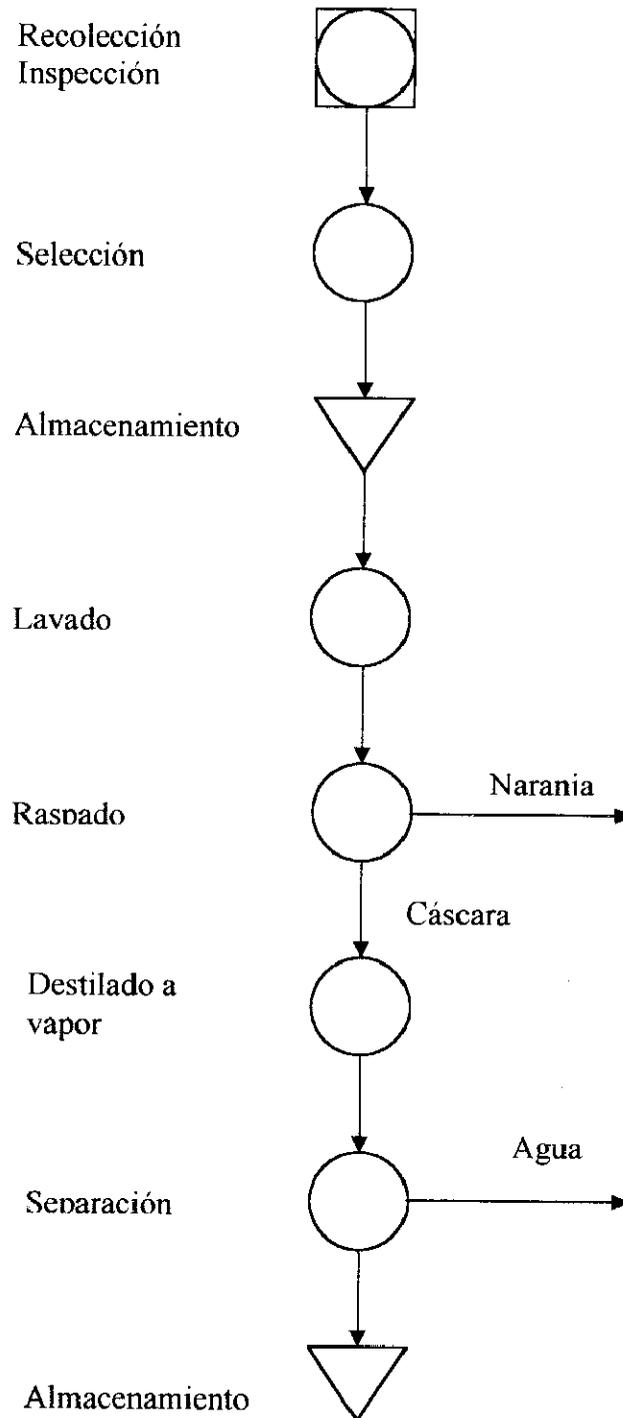
Tanque de agua para reciclar, ésta agua está libre de sales minerales, pues viene de la destilación del d-limoneno.

En la **figura 2.5** se observa el diagrama de flujo de la extracción del d-limoneno en planta piloto.

Figura 2.4 Proceso de obtención del limoneno.



**Figura 2.5 Diagrama de flujo de extracción de d-limoneno en planta.**



## **CAPITULO III**

### **APLICACIÓN DEL D-LIMONENO EN EL RECICLADO**

#### **DE**

#### **ESPUMA DE POLIESTIRENO**

El poliestireno expandido (EPS) es ampliamente empleado para conservar distintos productos entre estos se tiene cajas para alimentos, pues tiene una conductividad térmica muy baja; también como material de embalaje de productos electrodomésticos y electrónicos debido a que absorbe muy bien los choques.

En la actualidad se consumen en el mundo millones de toneladas de EPS las que después deben ser desechadas ó recicladas. Al reciclar el EPS por métodos convencionales éste es sometido a disolución con solventes tóxicos, fusión ó compresión, ya sea con aire caliente ó por fricción, lo cual destruye las propiedades físicas y lo contamina, por lo cual hay deterioro del material.

Al emplear el d-limoneno como solvente no se daña la estructura molecular del EPS, por lo tanto puede ser vuelto a emplear como si fuera material virgen, ya que incluso no cambia su color blanco.

### **3.1 EL POLIESTIRENO.**

El monómero se prepara a nivel industrial por la reacción entre el benceno y el etileno, al pasar a presión éste último por el benceno a 90°C en presencia de un catalizador de cloruro de aluminio, y luego se deshidrogena el etilbenceno resultante haciéndolo pasar sobre un catalizador de magnesio a unos 600°C. Finalmente se refina el estireno por destilación.

Aunque puede emplearse ocasionalmente la polimerización en disolución ó emulsión, la mayoría del poliestireno se forma ya sea por la polimerización en suspensión o por polimerización en masa.

**- Estructura y propiedades.**

El poliestireno es un polímero de adición, siendo el producto comercial atáctico y por tanto amorfo. Puede producirse poliestireno isotáctico pero ofrece pocas ventajas en sus propiedades, excepto entre la transición vítrea (alrededor de 80°C) y su punto de fusión cristalino (alrededor de 240°C), donde es muy similar a otros plásticos cristalinos. El poliestireno isotáctico no está disponible comercialmente.

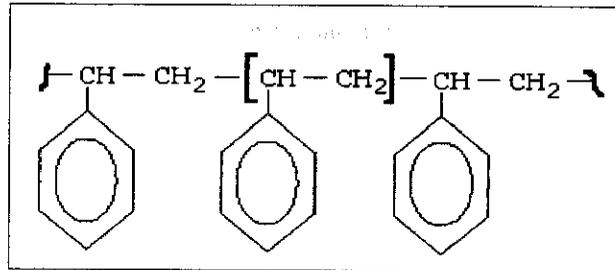
Como la mayoría de los polímeros, el poliestireno es relativamente inerte químicamente. Es bastante resistente a los álcalis, haluros de ácidos, a los agentes oxidantes y reductores. Puede nitrarse con ácido nítrico fumante y sulfonarse con ácido sulfúrico concentrado a 100°C para dar una resina soluble en agua. El cloro y el bromo se sustituyen tanto en el anillo como en la cadena a temperaturas elevadas. El poliestireno se degrada a temperaturas elevadas produciendo una mezcla de compuestos de bajo peso molecular, siendo aproximadamente la mitad de ellos estireno. El olor característico del monómero sirve de identificación para el polímero.

Una vez hecho, el poliestireno es extremadamente fácil de procesar. Su estabilidad y fluidez en condiciones de moldeo inyectado lo hacen un polímero ideal para ésta técnica. Sus propiedades ópticas –color, transparencia y similares– son buenas y su elevado índice de refracción (1,60) lo hace útil para componentes ópticos de plástico, aunque no supera al acrílico. El poliestireno es un buen aislante eléctrico y tiene un factor de pérdida dieléctrica bajo a frecuencias moderadas. Su resistencia a la tracción llega hasta casi 8000 psi.

Por otro lado, el poliestireno es atacado por una gran diversidad de disolventes, incluidos los agentes de limpieza en seco. Su estabilidad al envejecimiento atmosférico es mala; al ser expuesto, se vuelve amarillo y se cuarteo. Dos de sus defectos mayores en propiedades mecánicas son su fragilidad y su relativamente baja temperatura de flexión térmica, de 82-88°C, lo que significa que los artículos de poliestireno no pueden ser esterilizados.

La estructura del poliestireno tiene un anillo bencénico y un grupo vinílico.

**Figura 3.1 Estructura del poliestireno.**



### 3.2 POLIESTIRENO EXPANDIDO.

El poliestireno expandido (EPS) es obtenido al añadir un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, tal como el pentano, al poliestireno que tiene forma de pellets del tamaño de los granos de azúcar; dicho hidrocarburo será el que expanda el material durante el subsecuente proceso. El EPS es luego llevado a las procesadoras, usualmente en cajas de 600 a 1000 kg.

El EPS es producido en un proceso de tres etapas:

1. Expansión.
2. Maduración.
3. Moldeo.

#### 1.- Expansión:

En la primera etapa los pellets de poliestireno son expandidos a entre 40 a 50 veces su volumen original, al calentarlos a cerca de 100°C con vapor en un contenedor cerrado llamado pre-expansor. Durante éste proceso los pellets son agitados constantemente. En éste proceso la densidad final del EPS es determinada entre 14 a 30 kg por metro cúbico. Después de la pre-expansión, los pellets expandidos son enfriados y secados en un secador de lecho fluidizado, antes de ser transportados neumáticamente a los silos de almacenaje para su maduración.

#### 2.- Maduración:

En la segunda etapa, las pellets expandidos que contienen hasta un 90% de aire son estabilizadas por un periodo de 24 horas. Siguiendo a la pre-expansión los pellets tienen un vacío parcial el cual debe ser igualado antes del proceso final al dejar que el aire se difunda entre los pellets hasta que se alcance el equilibrio.

### 3.- Moldeo:

En la tercera etapa, conocida como etapa de moldeo, los pellets hinchados son inyectados dentro de un molde, donde son calentados otra vez por la introducción de vapor. Bajo la influencia del vapor, los pellets se ablandan y se expanden nuevamente. Como están en el molde no se pueden expandir libremente y, por lo tanto, crean una presión dentro de éste.

Bajo ésta presión los pellets ablandados se fusionan juntas cuando se alcanza la temperatura debida dentro del molde. Después de la fusión el molde es enfriado, usualmente en vacío para quitar la humedad restante. La pieza es removida del molde terminando así el proceso. Durante el proceso, el gas pentano es expandido, de tal manera que los productos finales no lo contienen.

Generalmente existen dos procesos de moldeo para el EPS:

#### a) Moldeo de Bloque.

Que produce grandes bloques de EPS de hasta 5 metros de largo. Estos son cortados luego en forma de hojas ó de formas y son empleados mayormente en el embalaje ó la construcción.

#### b) Moldeo de Forma.

Que produce moldes listos para emplear en un amplio rango de aplicaciones. Usualmente se emplea en el embalaje de productos electrónicos, computadoras, equipos de sonido televisores, etc., así como también en depósitos de comida como vasos, platos, etc.

De acuerdo a la norma UNE hay 7 tipos de EPS (I...VII), estos varían en características físicas, pero esta variación se debe a la densidad del material. En el **cuadro 3.1** presenta las distintas propiedades físicas de estos tipos de EPS.

El EPS es químicamente estable en el medio ambiente, no se degrada; es resistente a los álcalis, ácidos no muy concentrados, a los agentes oxidantes y reductores. El **cuadro3.2** muestra las propiedades químicas.

El EPS funde alrededor de los 240°C y se descompone antes de los 300°C. Los gases que se desprenden son el CO, el estireno y otras sustancias aromáticas. El **cuadro 3.3** muestra los gases desprendidos, al calentarse el EPS a distintas temperaturas.

**Cuadro 3.1 Propiedades físicas del EPS**

PROPIEDADES	NORMA UNE	UDS.	TIPOS EPS						
			TIPO I	TIPO II	TIPO III	TIPO IV	TIPO V	TIPO VI	TIPO VII
DENSIDAD Nominal	EN-1602	Kg/m <sup>3</sup>	10	12	15	20	25	30	35
DENSIDAD Mínima		Kg/m <sup>3</sup>	9	11	13,5	18	22,5	27	31,5
ESPESOR mínimo		mm	50	40	30	20	20	20	20
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA I (10°C)	92201	W/(mK)	46	43	39	36	35	34	33
Tensión por COMPRESIÓN con deformación del 10%, (s10)	EN-826	KPa	30	40	65	100	150	200	250
Resistencia permanente a la COMPRESIÓN con una deformación del 2%		KPa	-	-	15-25	25-40	35-50	45-60	55-70
Resistencia a la FLEXION (sB)	EN-12089	KPa	50	60	100	150	200	275	375
Resistencia al CIZALLAMIENTO	EN-12090	KPa	25	35	50	75	100	135	184
Resistencia a la TRACCION	EN-1607 EN-1608	KPa	-	<100	110-290	170-350	320-410	300-480	420-580
Módulo de Elasticidad		KPa	-	<1.5	1,6-5,2	3,4-7,0	5,9-7,2	7,7-9,5	9-10,8
Indeformabilidad al calor instantánea		°C	100	100	100	100	100	100	100
Indeformabilidad al calor duradera con 20.000 N/m <sup>2</sup>		°C	75	75	75	80	80	80	80
Coefficiente de dilatación térmica lineal		1/K (xE-5)	05-Jul	05-Jul	05-Jul	05-Jul	05-Jul	05-Jul	05-Jul
Capacidad Térmica Específica		J/(kgK)	1210	1210	1210	1210	1210	1210	1210
Clase de reacción al fuego		-	M1 ó M4	M1 ó M4	M1 ó M4	M1 ó M4	M1 ó M4	M1 ó M4	M1 ó M4
Absorción de agua en condiciones de inmersión al cabo de 7 días	EN-12087	% (vol.)	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5
Absorción de agua en condiciones de inmersión al cabo de 28 días	EN-12087	% (vol.)	01-Mar	01-Mar	01-Mar	01-Mar	01-Mar	01-Mar	01-Mar
Índice de resistencia a la difusión de vapor de agua	92226	1	<20	<20	20-40	30-50	40-70	50-100	60-120

**AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación)**

**Cuadro 3.2 Propiedades químicas del EPS**

<b>SUSTANCIA ACTIVA</b>	<b>ESTABILIDAD</b>
Solución salina (agua de mar)	Estable: el EPS no se destruye con una acción prolongada
Jabones y soluciones de tensoactivos	Estable: el EPS no se destruye con una acción prolongada
Lejías	Estable: el EPS no se destruye con una acción prolongada
Ácidos diluidos	Estable: el EPS no se destruye con una acción prolongada
Ácido clorhídrico (al 35%), ácido nítrico (al 50%)	Estable: el EPS no se destruye con una acción prolongada
Ácidos concentrados (sin agua) al 100%	No estable: El EPS se contrae o se disuelve
Soluciones alcalinas	Estable: el EPS no se destruye con una acción prolongada
Disolventes orgánicos (acetona, ésteres,...)	No estable: El EPS se contrae o se disuelve
Hidrocarburos alifáticos saturados	No estable: El EPS se contrae o se disuelve
Aceites de parafina, vaselina	Relativamente estable: en una acción prolongada, el EPS puede contraerse o ser atacada su superficie
Aceite de diesel	No estable: El EPS se contrae o se disuelve
Carburantes	No estable: El EPS se contrae o se disuelve
Alcoholes (metanol, etanol)	Estable: el EPS no se destruye con una acción prolongada
Aceites de silicona	Relativamente estable: en una acción prolongada, el EPS puede contraerse o ser atacada su superficie

**AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación)**

### **3.3 CONSUMO DE POLIESTIRENO EN EL PERÚ.**

Según los datos del INEI el Perú produjo productos de poliestireno en un volumen de 2 219 TM en el año 2001 y de acuerdo con el **Capítulo I** esto está

muy por debajo de las 33 090,75 TM que se podrían recuperar con el limoneno que se puede producir. Hay que considerar que estos datos son globales, este dato no sólo es para el poliestireno expandido, sino para productos de poliestireno en general. El **cuadro 3.4** muestra la producción de productos de poliestireno en el Perú para el período de 1995-2002.

**Cuadro 3.3 Gases desprendidos al calentar el EPS**

Probeta	Componentes de los gases de combustión	Composición del gas de combustión en ppm a una determinada temperatura de ensayo.			
		300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
Material expandido de producto estándar	Monóxido de carbono	50 *	200 *	400 *	1000 *
	Estireno monómero	200	300	500	50
	Otras sustancias aromáticas	Trazas	10	30	10
	Ácido bromhídrico	0	0	0	0
Material expandido de producto auto extingible	Monóxido de carbono	10 *	50 *	500 *	1000 *
	Estireno monómero	50	100	500	50
	Otras sustancias aromáticas	Trazas	20	20	10
	Ácido bromhídrico	10	15	13	11

\*Combustión con llama. **AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación)**

### 3.4 PROCESO DE RECICLADO DE ESPUMA DE POLIESTIRENO.

La intención de reciclar es emplear el material de desecho para disminuir la producción de más poliestireno el cual no es biodegradable, por lo tanto no desaparece de los sitios donde termina después de su uso, contribuyendo a la contaminación del medio ambiente. Igualmente, al reciclarlo, también se puede seguir contaminando si no se hace de la manera correcta, es por esto que este trabajo está enfocado en utilizar productos naturales para dicho proceso. Se emplea **d-limoneno** como solvente del EPS. El d-limoneno, por ser un producto

natural, se degrada poco a poco, por lo que se debe añadir en pequeñas cantidades para reponerlo; esto no afecta al EPS.

Cuadro 3.4 Producción de productos de poliestireno en el Perú en TM.

Año	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Enero	268,7	304,7	231,6	312,7	249,4	202,9	164,9	241,5
Febrero	224,1	258,8	256,6	253,1	106,1	217,4	125,3	215,9
Marzo	225,4	239,5	267,5	267,1	172,7	254,6	212,0	163,2
Abril	182,8	184,5	277,0	199,0	158,6	110,4	173,9	131,6
Mayo	280,1	230,8	223,2	228,3	151,1	206,0	144,3	191,8
Junio	163,1	204,0	201,7	151,7	101,4	154,2	171,7	166,9
Julio	182,2	209,0	200,3	76,3	121,5	216,3	140,4	157,6
Agosto	223,7	240,1	159,2	214,6	128,6	116,4	158,1	172,2
Septiembre	225,2	242,9	251,9	135,1	121,9	132,7	222,4	116,6
Octubre	251,0	234,9	340,7	186,8	167,2	163,0	206,7	
Noviembre	179,8	283,2	330,6	164,0	277,0	210,5	265,7	
Diciembre	273,8	257,8	464,4	292,2	185,9	208,2	234,1	
Total	2679,7	2890,2	3204,6	2480,8	1941,4	2192,5	2219,4	1557,4

Fuente: Ministerio de la Producción - Viceministerio de Industria

El reciclaje de EPS se hará por distintos procesos, los cuales serán detallados y analizados. Estos procesos han sido escogidos por su sencillez y la poca contaminación que pudieran causar, luego se determinará cual es el mas indicado.

Estos procesos son:

- 1) Precipitación con alcohol etílico.
- 2) Secado por aspersion.

### **3.4.1 PRECIPITACIÓN CON ALCOHOL ETÍLICO:**

#### **3.4.1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LABORATORIO.**

En el laboratorio se procedió de la siguiente manera:

Reactivos ó materia prima:

- Envases de EPS usados y nuevos.
- d-limoneno grado técnico ó extraído en el laboratorio.

- Alcohol etílico rectificado 96°.

Equipo de laboratorio:

- Vaso de precipitado de 500mL.
- Vaso de precipitado de 2000 mL.
- Embudo Buchner.
- Matraz Kitasato.
- Bomba de vacío.
- Agitador.
- Estufa.
- Bandejas para secado.
- Papel de filtro de 11 micras.
- Baqueta de vidrio.
- Aspersor.

Procedimiento:

- 1.- Limpiar el EPS de los residuos sólidos que pueda tener.
- 2.- Preparar tres soluciones de EPS en d-limoneno (en peso) a 26°C, ayudándose con la baqueta, en la relación (EPS: d-limoneno), según se muestra en el **cuadro 3.5**.

**Cuadro 3.5 Soluciones PS-d-limoneno.**

Solución	PS : d-limoneno	$\rho$ (g / mL)	$\eta$ (cSt)
A	3 :20	0,87876	71,86
B	1 : 5	0,88408	25,68
C	1 : 4	0,89045	245,22

- 3.- Teniendo lista la solución se procede a decantar el agua si la hubiese y a filtrar la solución con el embudo Buchner y papel de filtro, de esta manera cualquier contaminante sólido se separará de la solución (la solución C no se pudo filtrar, por ser demasiada viscosa).
- 4.- La separación de d-limoneno se lleva a cabo por 2 métodos:

a) Precipitación con alcohol etílico rectificado 96°.

b) Aspersión sobre alcohol etílico rectificado 96°.

**a) Precipitación con alcohol etílico**

Para esto se debe de verter muy lentamente la solución en alcohol, el cual debe ser agitado para lograr una buena dispersión de la solución.

Se realizaron las siguientes pruebas, a 20 ° C, con las distintas soluciones formadas:

Ensayo A:

1<sup>a</sup> precipitación, 28,75 g de solución A en 500 g de alcohol etílico.

2<sup>a</sup> precipitación, 28,75 g de solución A en el alcohol anterior (1<sup>a</sup> precipitación).

3<sup>a</sup> precipitación, 28,75 g de solución A en el alcohol anterior (2<sup>a</sup> precipitación).

Ensayo B:

1<sup>a</sup> precipitación, 30,00 g de solución B en 500 g de alcohol etílico.

2<sup>a</sup> precipitación, 30,00 g de solución B en el alcohol anterior (1<sup>a</sup> precipitación).

3<sup>a</sup> precipitación, 30,00 g de solución B en el alcohol anterior (2<sup>a</sup> precipitación).

Ensayo C:

1<sup>a</sup> precipitación, 31,25 g de solución C en 500 g de alcohol etílico.

2<sup>a</sup> precipitación, 31,25 g de solución C en el alcohol anterior (1<sup>a</sup> precipitación).

3<sup>a</sup> precipitación, 31,25 g de solución C en el alcohol anterior (2<sup>a</sup> precipitación).

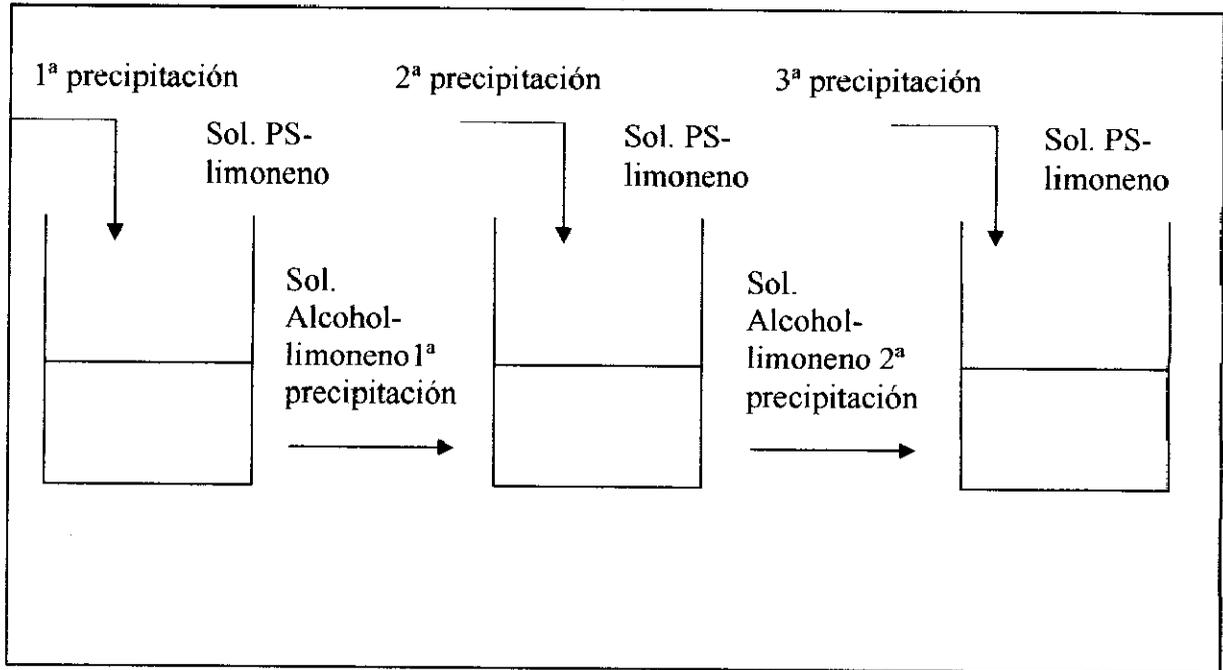
En los tres ensayos en la 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup> precipitación, se obtuvo un PS que no era pegajoso al tacto y se sentía seco.

En la 3<sup>a</sup> precipitación, en los ensayos A y B, el proceso se torna más lento en sí ,y el poliestireno obtenido empieza a volverse ligeramente pegajoso, y es más fácil que se aglomere al precipitar. La **figura 3.2** muestra esquema del ensayo.

Con la solución C, en la 3<sup>a</sup> precipitación, se forma una masa pegajosa y “húmeda” que no permite que se libere el d-limoneno.

Se tomó muestras de la solución formada de alcohol-d-limoneno en los ensayos A, B, y C en las precipitaciones y se analizó el contenido de d-limoneno por polarimetría (d-limoneno puro = +96.2°) y rotación óptica (114.5), con lo cual se halló la concentración de d-limoneno en las soluciones formadas según se muestra en el **Cuadro 3.6**.

**Figura 3.2 Esquema de ensayo de precipitación de EPS en alcohol etílico.**



**Cuadro 3.6 Concentración de d-limoneno en la solución alcohólica formada en la precipitación.**

Ensayo	A		B		C	
	$\alpha$	Conc. (g/mL)	$\alpha$	Conc. (g/mL)	$\alpha$	Conc. (g/mL)
1ª precipitación	+4	0,0349	+3,6	0,0344	+3,9	0,0340
2ª precipitación	+7,5	0,0655	+7,5	0,0655	+7,5	0,0655
3ª precipitación	+10,9	0,0952	+10,8	0,0943	+10,85	0,0948

La muestra de PS del ensayo B de la segunda precipitación fue secada en la estufa a una  $T = 80^{\circ}\text{C}$ , siendo luego analizada, encontrándose una concentración de 1,61% de limoneno en peso.

En vista que en un proceso continuo, tanto el alcohol como el d-limoneno se recicla, estos deben ser separados por destilación. El alcohol destilado contiene un remanente de d-limoneno.

Ver **Apéndice II** para conocer los cálculos y costos del reciclaje de alcohol.

De lo anterior se concluye que la mejor solución para trabajar con el equipo del que se dispone, es la solución B, PS: d-limoneno 1: 5 en peso; además que se

emplee alcohol hasta que la concentración de d-limoneno sea de 1: 20 (en peso) en alcohol, pero debido a que el alcohol destilado (recuperado) ya tiene una concentración de limoneno, que equivale a la primera precipitación, se haría una sola precipitación.

Para una relación 1: 20 (en peso) d-limoneno-alcohol, se tiene una relación de 1:100 (en peso) de PS a alcohol.

**b) Aspersión sobre alcohol etílico.**

El alcohol debe ser agitado para lograr una buena dispersión de las pequeñas gotas de poliestireno que se forman al aspersar la solución de PS – d-limoneno. Se realiza la aspersión a una presión de 50 p.s.i. a 20°C, lo cual da un gasto de aire de 0,402 g/s, y la solución de EPS en limoneno se gasta a razón de 24 g en 300 segundos. La agitación fue a 365 r.p.m.

Conforme precipita el PS, el d-limoneno pasa a la fase alcohólica y, una parte muy pequeña queda con el PS precipitado. De esta manera se forma una fase sólida (PS) y una líquida (alcohol - d-limoneno). Ver **Apéndice II** para conocer los cálculos y costos.

5.- El poliestireno formado se filtra luego y se lava con 5 partes de alcohol etílico y luego se centrifuga, quedando con aproximadamente 2 partes de alcohol por 1 de poliestireno.

6.- Se lleva a la estufa donde se seca a 80°C, para eliminar el remanente de d-limoneno y alcohol.

7.- De esta manera queda listo el poliestireno.

8.- El alcohol que se emplea para la precipitación y para el lavado se destila luego para su recuperación.

9.- El d-limoneno que queda de la destilación debe ser destilado por arrastre de vapor para separarlo del que se haya descompuesto, así como de otras sustancias extrañas.

Es muy importante una buena agitación en ambos métodos, de lo contrario se forma una masa que libera muy lentamente el d-limoneno.

En el **cuadro 3.7** están los datos obtenidos en el secado del poliestireno después del enjuague con etanol y del centrifugado, estos datos corresponden a 2 muestras

de la aspersión sobre d-limoneno, el contenido final de limoneno es de 1,61 % en peso. En las figuras 3.3 y 3.4, se observan las curvas de secado, que se obtienen con los datos del cuadro 3.7.

La figura 3.3 corresponde al tiempo vs. humedad del EPS sobre base seca a 80°C de ambas muestras. Se observa la disminución de humedad en forma constante al principio con respecto al tiempo hasta alcanzar la humedad crítica  $X_C$ , donde la velocidad de secado comienza a disminuir hasta llegar a la humedad de equilibrio  $X^*$ , donde la humedad permanece constante de acuerdo a las condiciones del medio, es decir cuando la humedad libre es cero.

De los datos obtenidos se ve que se necesitan 105 kg de alcohol etílico para recuperar un kg de EPS, este alcohol luego será destilado para separarlo del limoneno. Además se necesita 5 kg de limoneno para la disolución de 1 kg de EPS. El cual después debe ser separado del alcohol por destilación y debe ser destilado por arrastre de vapor para “purificarlo”, ya que en el proceso adquiere un color amarillento que le daría un color amarillento al EPS recuperado.

**Cuadro 3.7 Datos de secado de poliestireno (80°C).**

Tiempo (min)	Peso (g)		Humedad / base seca		Velocidad de secado	
	Muestra 1	Muestra 2	X1	X2	dX1 / dt	dX2 / dt
0	3,0033	2,7167	1,8674	1,5413	0,1423	0,1263
10	1,5133	1,3667	0,4448	0,2785	0,0414	0,0235
20	1,0794	1,1154	0,0306	0,0434	0,0005	0,0016
30	1,0746	1,0981	0,0260	0,0272	0,0019	0,0021
40	1,0544	1,0757	0,0067	0,0063	0,0003	0,0003
50	1,0514	1,0726	0,0038	0,0034	0,0002	0,0002
60	1,0488	1,0709	0,0013	0,0018	-0,0003	-0,0003
70	1,0523	1,0737	0,0047	0,0044	0,0002	0,0001
80	1,0504	1,0721	0,0029	0,0029	-0,0003	-0,0004
90	1,0540	1,0762	0,0063	0,0067	-0,0008	-0,0007
100	1,0626	1,0837	0,0145	0,0137	0,0013	0,0012
110	1,0489	1,0710	0,0014	0,0019	0,0003	0,0006
120	1,0454	1,0650	-0,0019	-0,0037	0,0007	0,0004
130	1,0381	1,0605	-0,0089	-0,0080	-0,0001	-0,0002
140	1,0393	1,0624	-0,0077	-0,0062		
<b>Promedio final</b>	1,0496	1,0713				
<b>Base seca</b>	1,0327	1,0540				

Figura 3.3 Humedad sobre base seca vs. tiempo.

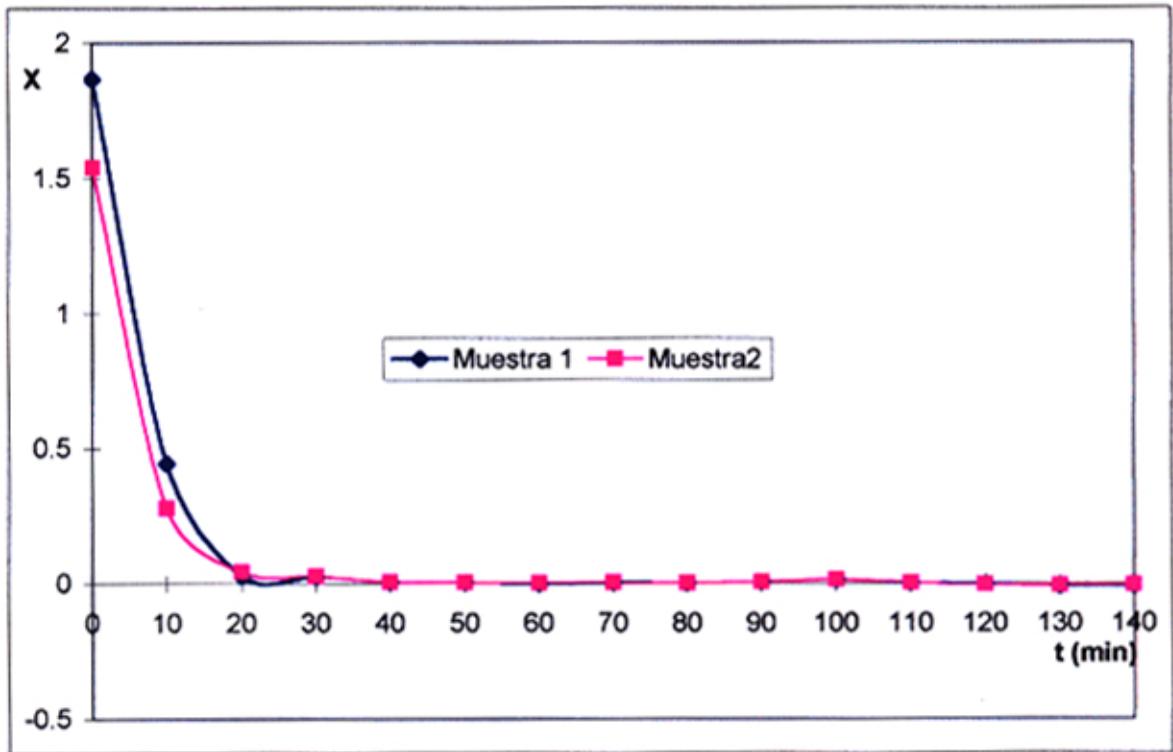
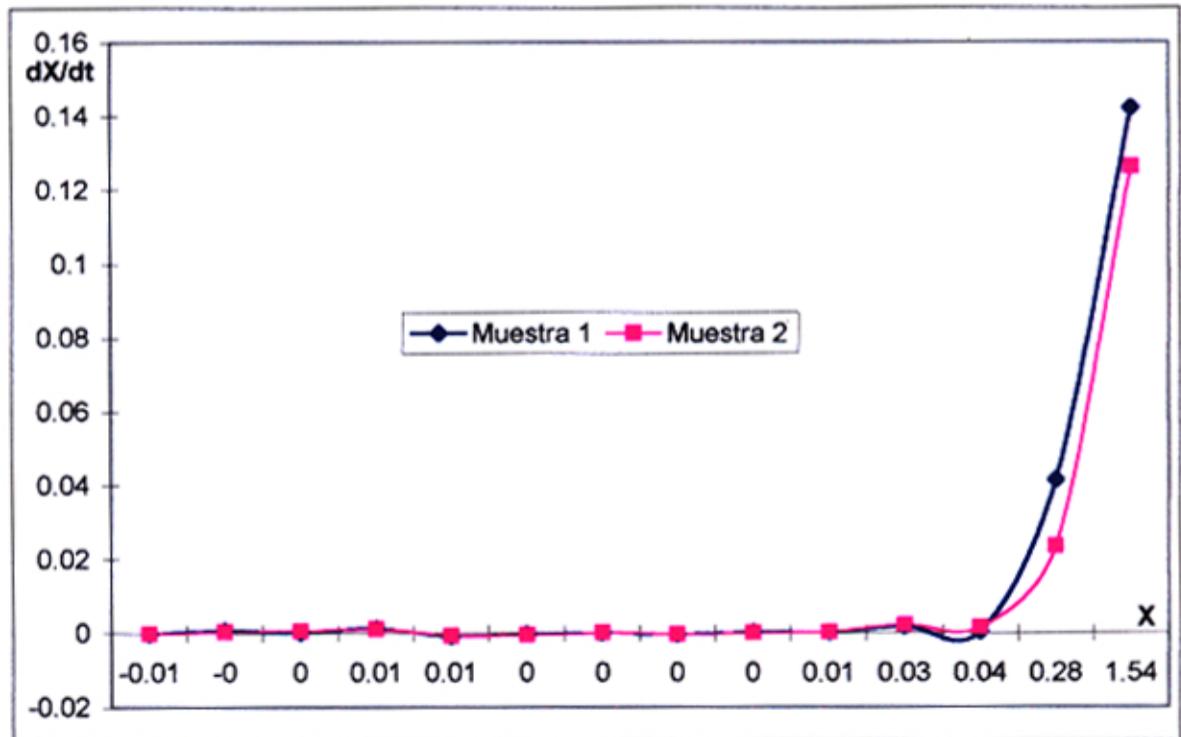


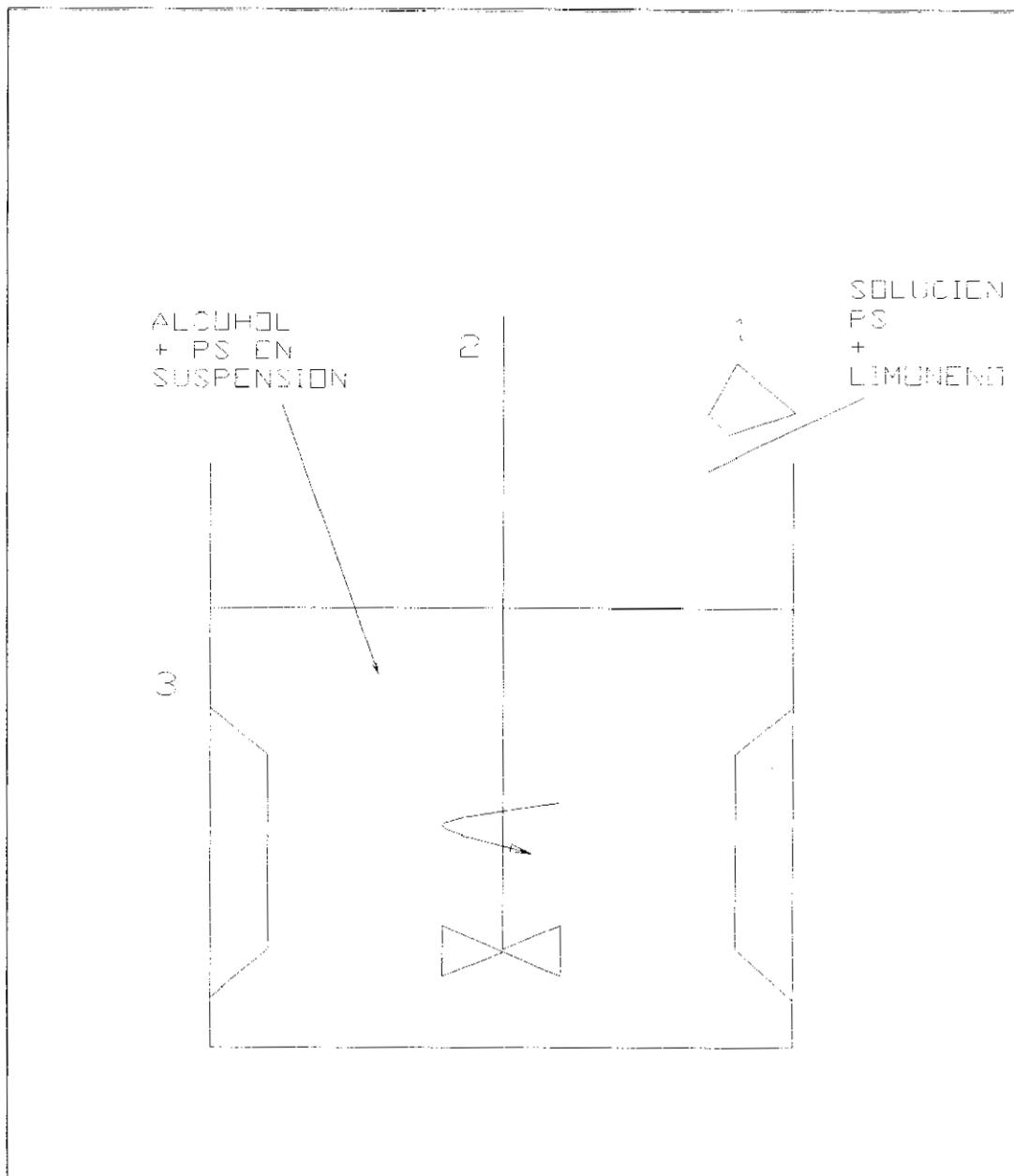
Figura 3.4 Velocidad de secado vs. humedad sobre base seca.



En la **figura.3.5** se observa la forma en que se precipitó el PS en el laboratorio, para el método de aspersión, donde los números corresponden a los equipos de la figura:

- 1 Aspersor, para la solución d-limoneno más PS, que se realizó a 50 psi.
- 2 Agitador, con una velocidad de 365r.p.m., y con paletas con filo para ayudar a pulverizar el PS.
- 3 Tanque con baffles.

**Figura 3.5 Aspersión sobre alcohol etílico en el laboratorio.**



### **3.4.1.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL EN PLANTA PILOTO.**

El proceso en planta consta de las siguientes etapas:

#### 1.- Recolección:

La recolección debe comprender un programa de reciclaje. Lo ideal sería crear conciencia en la población respecto a separar los desechos de acuerdo al reciclamiento, metales, vidrios, plásticos, etc.

#### 2.- Lavado:

El EPS así recolectado debe ser seleccionado. No se debe combinar los colores, ya que estos no desaparecen del todo, quitar en lo posible los residuos ajenos al proceso, ya sea papeles restos, de comida, etc.

#### 3.- Disolución:

El EPS seleccionado se transporta al tanque de disolución, en donde se rocía el d-limoneno en forma de ducha y se agita logrando de este modo la completa disolución del EPS. Se deja reposar en caso hubiese la presencia de agua, para que esta decante y se retire por la parte inferior del tanque. Esto se realiza a temperatura ambiente.

#### 4.- Filtración:

La solución formada es bombeada -previa filtrada para evitar el paso de sólidos extraños de dimensiones mayores que pudieran malograr la bomba- a un filtro, donde se liberará del polvo y de residuos pequeños que pudieran existir en la solución.

#### 5.- Extracción ó Precipitación:

La solución limpia es bombeada a un tanque agitado con baffle -de modo de crear una gran turbulencia- la solución ingresará por la parte superior a través de toberas que la atomicen, de modo de aumentar la superficie de transferencia, ya que una vez que precipita el poliestireno el tiempo de difusión de d-limoneno a la superficie de las gotas es lento.

#### 6.- Filtrado:

El poliestireno en suspensión se bombea a un filtro donde se separará de la solución alcohol-limoneno. El poliestireno tiene forma de pequeños gránulos como los del azúcar.

### 7.- Centrifugado:

El PS se centrifuga para quitar el alcohol remanente.

### 8.- Secado:

Una vez filtrado el poliestireno se transporta a un secador rotativo a 70-80°C donde se quita el remanente de d-limoneno.

. El poliestireno queda así listo para ser embolsado y empleado.

El diagrama de flujo para la recuperación del EPS por precipitación se presenta en la **figura 3.6**.

La **figura. 3.7** muestra un diagrama de lo que sería el proceso para el reciclaje del PS en planta piloto, donde los números corresponden a los equipos de la figura:

1. Aspersor de d-limoneno, facilita la disolución.
2. Tanque con d-limoneno.
3. Tanque agitado, para la disolución del EPS.
4. Pre-filtro, elimina las partículas muy grandes que puedan malograr la bomba.
5. Filtro de finos, de 11 micras.
6. Tanque con solución de PS más d-limoneno.
7. Aspersores.
8. Tanque agitado donde precipita el PS.
9. Filtro centrífugo, elimina la mayor cantidad de alcohol.
10. Tanque de lavado de PS con alcohol, elimina el d-limoneno remanente.
11. Filtro centrífugo, elimina la mayor cantidad de alcohol de lavado.
12. Horno rotatorio de secado de PS con aire caliente, seca el alcohol y el d-limoneno que pueda quedar.
13. Tanque de almacenamiento de la solución alcohol más d-limoneno.
14. Destilador de alcohol, recupera el alcohol del proceso.

**Figura 3.6 Diagrama de flujo del reciclaje EPS por precipitación.**

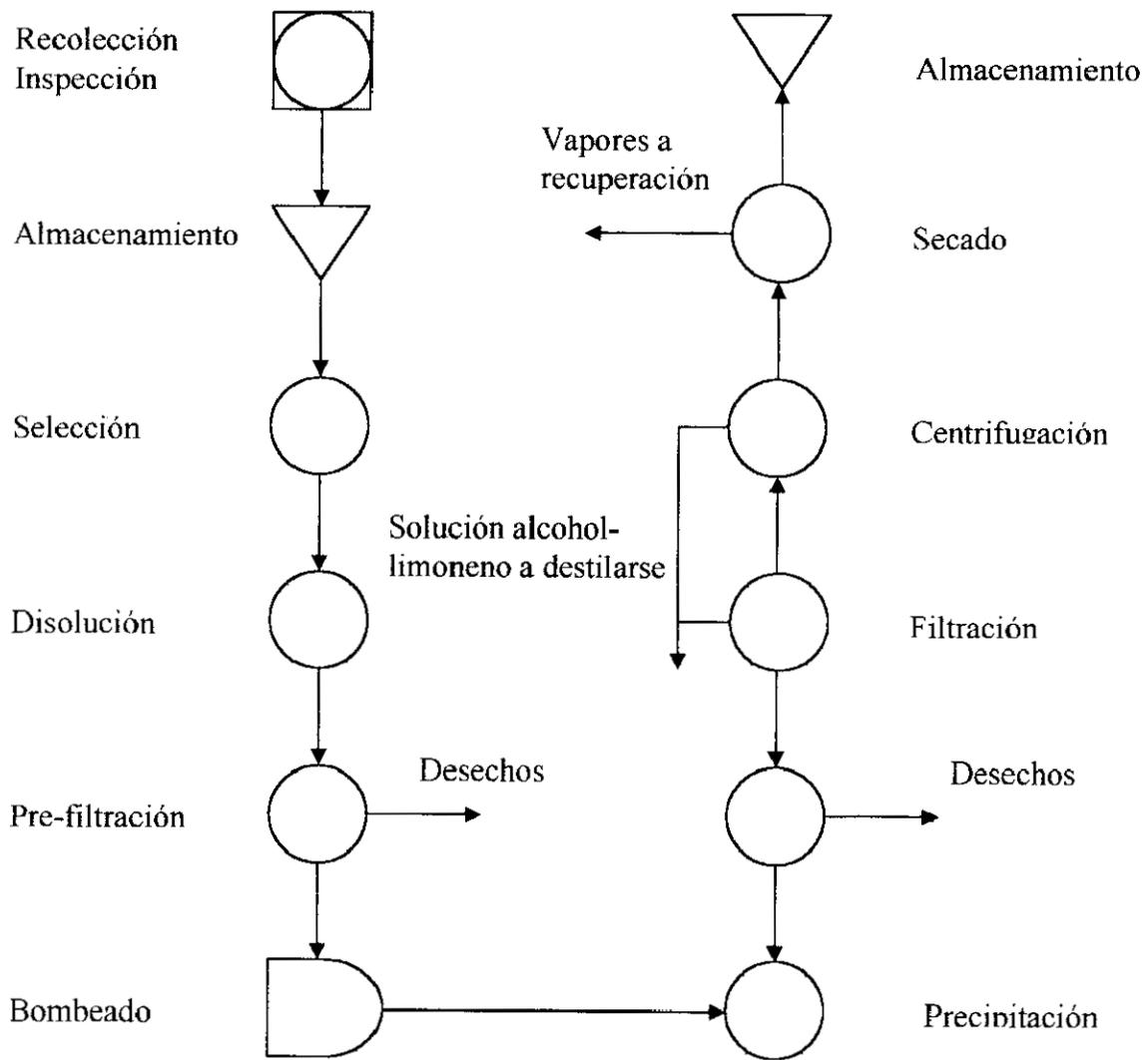
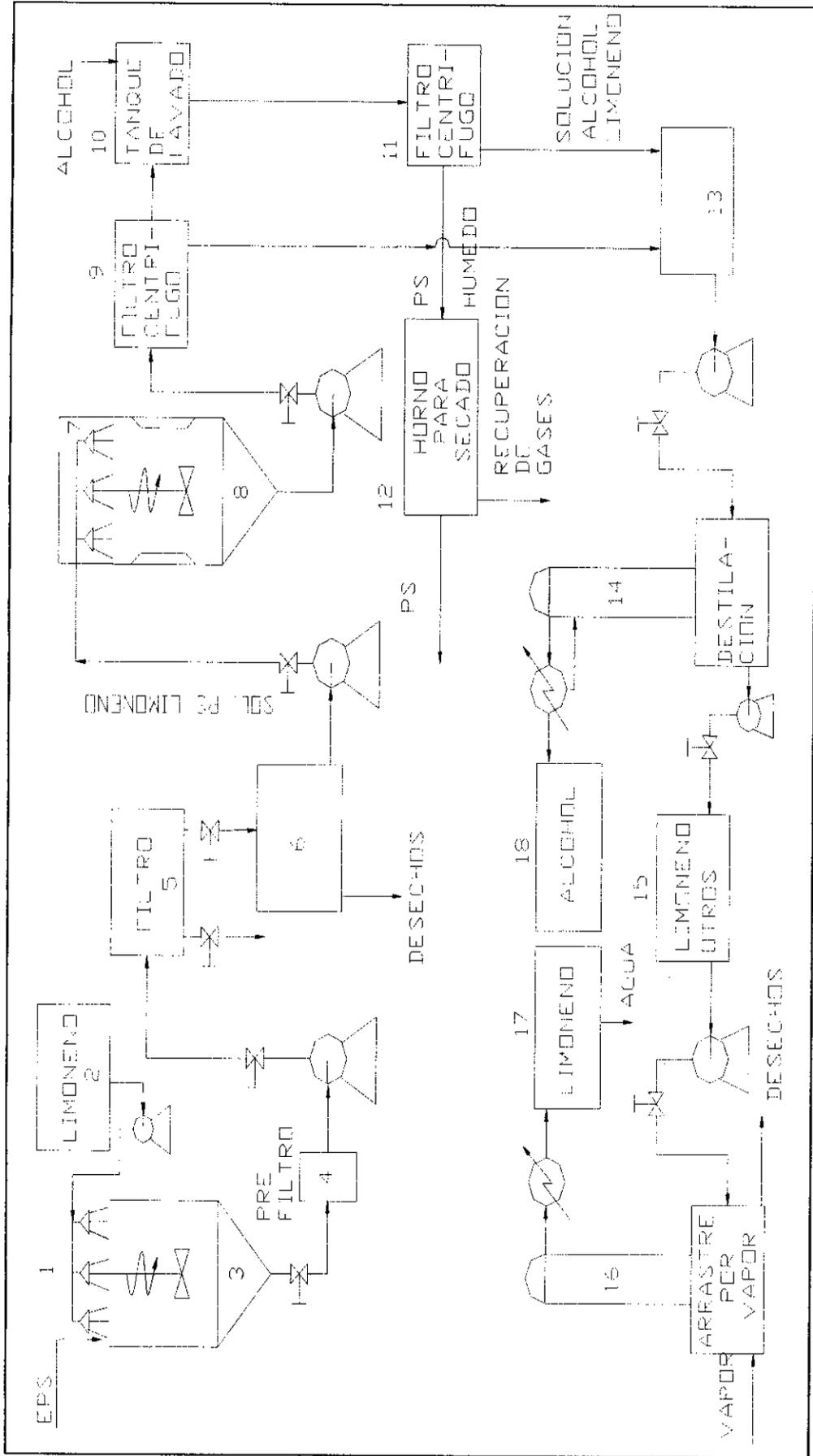


Figura 3.7 Precipitación con alcohol etílico en planta piloto.



15. Tanque de almacenamiento de d-limoneno, donde se almacena éste y los productos de degradación del mismo.
16. Destilación del d-limoneno por arrastre de vapor, le quita los productos de degradación.
17. Tanque de almacenamiento de d-limoneno, listo para su uso.
18. Tanque de almacenamiento de alcohol, listo para su uso.

#### **3.4.1.3 RECOMENDACIONES PARA EL PROCESO.**

- La disolución de EPS en d-limoneno no produce gases.
- El calor de disolución de EPS en d-limoneno se puede considerar despreciable, por lo tanto no se requiere energía para añadir o remover calor. Además no es conveniente calentar el d-limoneno.
- El proceso de disolución de EPS en d-limoneno se ve favorecida si se aspersa y se agita la solución. El EPS flota en el d-limoneno.
- El aceite o grasas que puede tener el EPS sucio, se queda en el alcohol.
- El filtro de 11 micras remueve los aditivos del EPS como espumantes, estabilizantes, etc. y, el polvo ó suciedad que están en suspensión. Esto se puede observar antes y después de la filtración, cuando la solución turbia se torna cristalina.
- La filtración debe ser hecha con gran diferencia de presión, ya que el filtro es muy fino. También a mayor concentración de EPS la solución se vuelve más viscosa y la filtración es más lenta.
- El PS que se obtiene al precipitar es en forma de hilos y al secarse se transforma en gránulos pequeños.
- Para la precipitación, el aspersor debe de entregar la solución lo más fina posible. De esta manera se incrementa el área de transferencia y la difusión del d-limoneno al alcohol es más rápida y efectiva.
- Es importante la agitación del alcohol, así se crea turbulencia en la solución y el gradiente de transferencia siempre es el mayor.

- Se debe ir retirando el PS precipitado en forma continua, pero siempre dejando un tiempo de permanencia en el alcohol para permitir la difusión del d-limoneno del mismo.
- También es importante retirar el PS precipitado para evitar que se aglomere con el que está precipitando y se evite la formación de una masa.
- El alcohol no debe tener una concentración de d-limoneno mayor de 7.8 %, por que evita que se retire el limoneno del poliestireno disuelto.
- El PS removido debe ser filtrado para quitar la mayor cantidad posible de solución alcohol más d-limoneno, de esta forma el secado es más rápido y por lo tanto se utiliza menos energía.
- Lavar el PS filtrado disminuye la concentración de d-limoneno remanente en el PS obtenido y disminuye el tiempo de secado, pero aumenta el consumo de alcohol.
- Una aspersion eficiente (disminución de tamaño de partícula) disminuye el d-limoneno remanente en el PS final.
- El secado debe ser hecho entre 80 °C. Así se evapora rápidamente el alcohol y el d-limoneno. A esta temperatura el PS aún no reblandece ni se vuelve pegajoso, además se evita la degradación del mismo.
- El secado debe realizarse con aire caliente y agitando el PS (horno rotativo). El aire caliente arrastra los vapores de alcohol y d-limoneno y se mantiene un gradiente que facilita la difusión de los mismos. El mantener agitado el PS ayuda a mantener éste gradiente igual en todo el horno.
- Los gases del horno de secado se deben recuperar en un condensador, evitando la contaminación del ambiente y recuperando el alcohol y el d-limoneno.
- El d-limoneno se descompone con el tiempo debido a factores como el calor, la luz, el oxígeno del aire, volviéndolo amarillento.
- Esto afecta la apariencia del PS ya que lo colorea. Por estos motivos hay que destilar el d-limoneno en cada ciclo.
- Se recomienda una disolución de 1:5 en peso de EPS en d-limoneno, ya que ésta no presenta tanta resistencia a la filtración y aspersion

adecuadamente en el secador. Dicha concentración podría ser aumentada si se mejora la eficiencia del equipo empleado (buena aspersión, buena agitación, buen secado).

- Si al precipitar el PS se forma una emulsión debido a la presencia excesiva de agua, al calentarla se precipita el PS, el cual debe ser retirado para evitar que se vuelva formar la emulsión nuevamente.
- La cantidad de alcohol empleada es muy alta respecto al PS 1:105 esto encarece el proceso.

Se recupera prácticamente todo el PS disuelto en d-limoneno.

### **3.4.2 SECADO POR ASPERSIÓN.**

Otra forma de reciclar el PS es disolviéndolo en d-limoneno, filtrarlo para quitar las impurezas y luego secar directamente (sin empleo de alcohol) desde la solución por aspersión. De esta manera se obtiene el PS en forma de hilos muy finos.

#### **3.4.2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LABORATORIO.**

En el laboratorio se procedió de la siguiente manera:

Reactivos ó materia prima:

- Envases de EPS usado y nuevos.
- d-Limoneno grado técnico ó extraído en el laboratorio.
- Alcohol rectificado 96°.

Equipo de laboratorio:

- Vaso de precipitado de 500mL.
- Vaso de precipitado de 2000 mL.
- Embudo Buchner.
- Matraz Kitasato.
- Bomba de vacío.
- Horno.
- Bandejas para secado.
- Papel de filtro de 11 micras.

- Baqueta de vidrio.
- Aspersor
- Soplador de aire caliente.
- Cámara de secado.

Procedimiento:

- 1.- Limpiar el EPS de los residuos sólidos que pueda tener.
- 2.- Preparar una muestra de solución de EPS en d-limoneno, ayudándose con la baqueta, a razón de 10g de EPS en 50g de d-limoneno.
- 3.- Teniendo lista la solución se procede a decantar el agua si la hubiese y a filtrar la solución con el embudo Buchner y papel de filtro, de esta manera cualquier contaminante sólido se separará de la solución.
- 4.- Secar por aspersión en la cámara, ingresando el aire de secado a una temperatura de 160°C y con un gasto de 2,47g/s. Este aire se calienta desde 20°C.

El aire para aspersar está a 50 psi y a 20°C y el gasto es de 0,402 g/s

La solución de poliestireno se encuentra a 20°C y, el gasto es de 24 g/ 300s, es decir, 4g de PS en 300s =  $1,333 \cdot 10^{-2}$  g/s.

La temperatura de la mezcla de aire y vapor de limoneno sale a una temperatura de 80°C.

- 5.- Retirar el poliestireno depositado en el fondo de la cámara.
- 6.- Tomar dos muestras para comparar con la muestra control
- 7.- Secar luego una de las muestras en una estufa a 80°C para quitar el remanente de d-limoneno. La otra dejarla sin secar.

De esta manera queda listo el poliestireno.

La salida de los gases de la cámara se puede conectar a un condensador para recuperar el d-limoneno y destilarlo para separarlo del que se haya descompuesto.

En el **cuadro 3.8** están los datos obtenidos en el secado del poliestireno después de la aspersión, estos datos corresponden a 2 porciones de la muestra para secar. El contenido final de limoneno fue alrededor de 0,1 % en peso en el poliestireno sin secar y de 0,03 en el poliestireno secado. En las **figuras 3.8** y **3.9**, se muestran las curvas de secado, que se obtienen con los datos del **cuadro 3.8**. Debido a la humedad que se absorbe del aire, estas muestras aparecen con un contenido de

humedad de 5,60% y 4,29% antes de secar, pero sólo el 0,1% corresponde a d-limoneno.

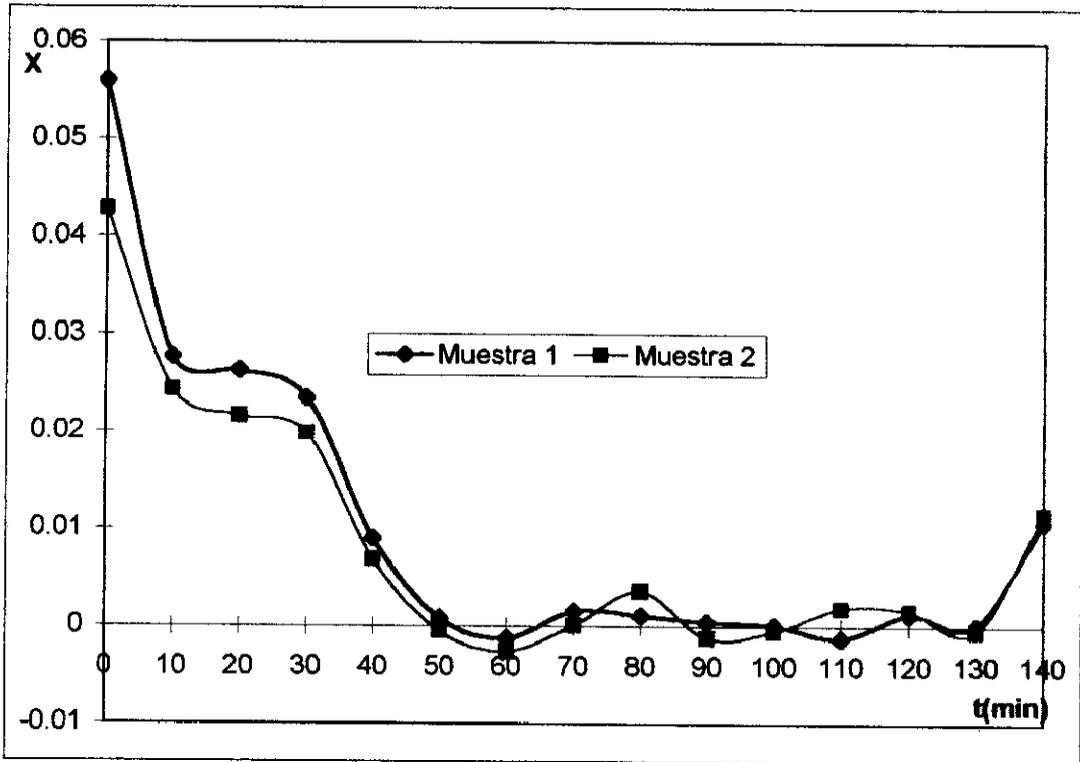
La **figura 3.8** corresponde al tiempo vs. Humedad del EPS sobre base seca a 80°C de ambas muestras. Se observa la disminución de humedad en forma constante al principio con respecto al tiempo hasta alcanzar la humedad crítica  $X_C$ , donde la velocidad de secado comienza a disminuir hasta llegar a la humedad de equilibrio  $X^*$ , y en donde la humedad permanece constante de acuerdo a las condiciones del medio, es decir cuando la humedad libre es cero.

**Cuadro 3.8 Datos de secado. (80°C)**

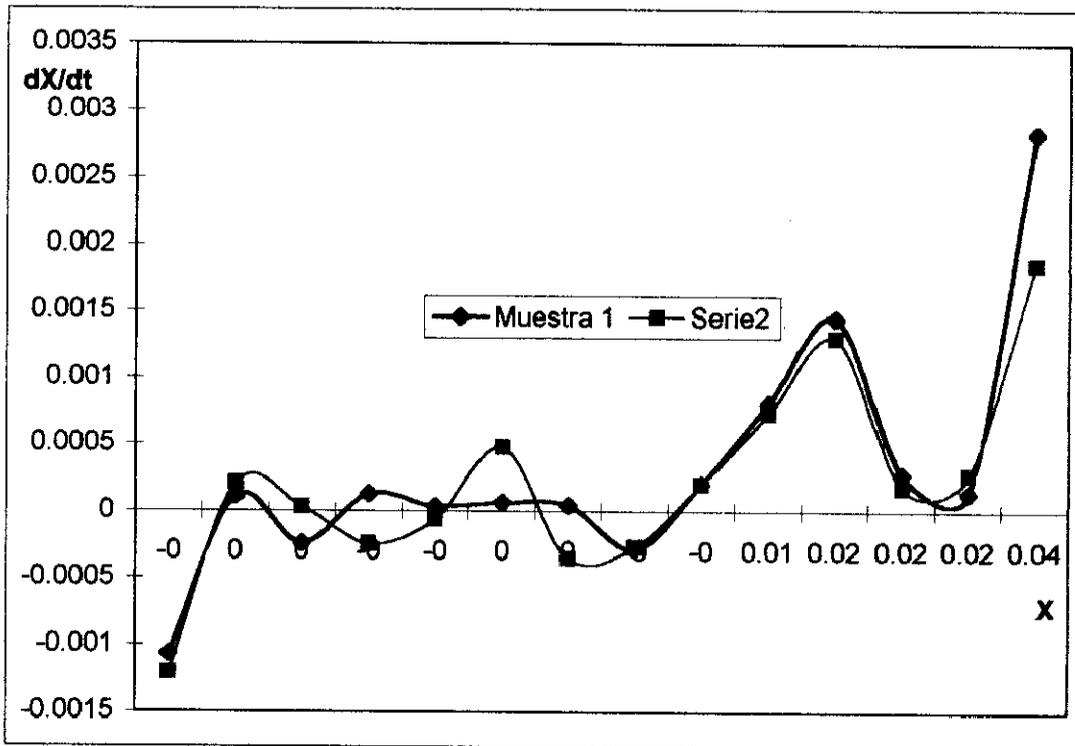
Tiempo (min)	Peso (g)		Humedad / base seca		Velocidad de secado	
	Muestra 1	Muestra 2	X1	X2	dX1 / dt	dX2 / dt
0	1.1303	0.9857	0.0560	0.0429	0.0028	0.0019
10	1.1000	0.9682	0.0277	0.0244	0.0001	0.0003
20	1.0985	0.9656	0.0263	0.0216	0.0003	0.0002
30	1.0955	0.9639	0.0235	0.0198	0.0014	0.0013
40	1.0800	0.9516	0.0090	0.0068	0.0008	0.0007
50	1.0713	0.9447	0.0008	-0.0005	0.0002	0.0002
60	1.0691	0.9428	-0.0012	-0.0025	-0.0003	-0.0003
70	1.0721	0.9453	0.0016	0.0001	0.0000	-0.0003
80	1.0716	0.9486	0.0011	0.0036	0.0001	0.0005
90	1.0709	0.9441	0.0005	-0.0011	0.0000	-0.0001
100	1.0705	0.9447	0.0001	-0.0005	0.0001	-0.0002
110	1.0691	0.9470	-0.0012	0.0019	-0.0002	0.0000
120	1.0717	0.9467	0.0012	0.0016	0.0001	0.0002
130	1.0705	0.9447	0.0001	-0.0005	-0.0011	-0.0012
140	1.0819	0.9561	0.0108	0.0116		
<b>Promedio final</b>	1.0708	0.9454				
<b>Base seca</b>	1.0704	0.9452				

La **figura 3.9** corresponde a la velocidad de secado vs. Humedad del EPS sobre base seca a 80°C de ambas muestras. Se observa el tramo donde la velocidad de secado es decreciente a partir de la humedad crítica  $X_C$  hasta la humedad final  $X_f$ ,

**Figura 3.8 Tiempo vs Humedad sobre base seca.**



**Figura 3.9 Velocidad de secado vs Humedad sobre base seca.**

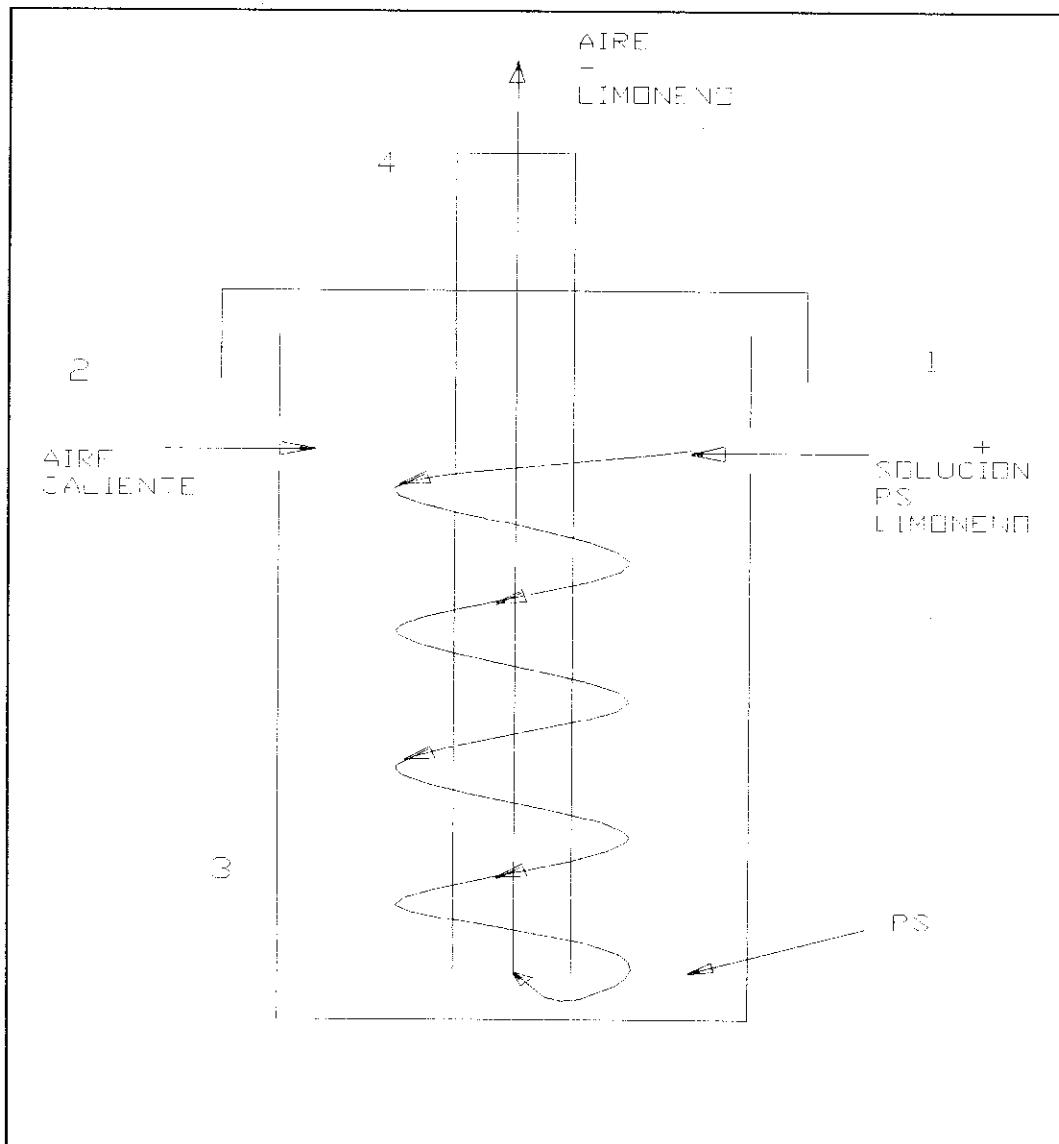


que depende de las condiciones del medio y cuyo límite es  $X^*$ .

En la **figura 3.10** se observa el equipo utilizado en el laboratorio para el secado de la solución de PS en d-limoneno, donde los números corresponden a los equipos de la figura:

- 1 Aspersor, en donde se atomiza la solución.
- 2 Pistola, genera el aire caliente.
- 3 Cámara de secado, donde ocurre el secado instantáneo de la solución y en la que queda el PS obtenido en forma de hilos muy finos.
- 4 Tubo de escape de gases.

**Figura 3.10** Secado por aspersión en el laboratorio.



### **3.4.2.2 PROCESO EXPERIMENTAL EN PLANTA PILOTO.**

El proceso en planta consta de las siguientes etapas:

#### **1.- Recolección:**

Se debe recolectar el EPS de los desechos de la basura. Lo ideal es crear conciencia en la población respecto a separar los desechos de acuerdo al reciclamiento, metales, vidrios, plásticos, etc.

#### **2.- Selección:**

El EPS así recolectado debe ser seleccionado. No se debe combinar los colores, ya que estos no desaparecen del todo, quitar en lo posible los residuos ajenos al proceso, ya sea papeles, restos de comida, etc.

#### **3.- Disolución:**

El EPS seleccionado se transporta al tanque de disolución, en donde se rocía el d-limoneno en forma de ducha y se agita, logrando de este modo la completa disolución del EPS. Se deja reposar en caso hubiese la presencia de agua, para que ésta decante y se retire por la parte inferior del tanque. Esto se realiza a temperatura ambiente.

#### **4.- Filtración:**

La solución formada es bombeada -previa filtrada para evitar el paso de sólidos extraños de dimensiones mayores que pudieran malograr la bomba- a un filtro, donde se liberará del polvo y de residuos pequeños que pudieran existir en la solución.

#### **5.- Secado por aspersión:**

La solución se bombea a la cámara de secado y se aspersa, donde se seca con aire caliente a 160°C. El PS se obtiene en forma de hilos muy finos ó de polvo, según el aspersor.

El poliestireno queda así listo para ser embolsado y empleado.



En la **figura 3.11** se observa las distintas etapas del proceso en planta piloto para reciclar el EPS por secado por aspersion, donde los números corresponden a los equipos de la figura:

1. Aspersor de d-limoneno, facilita la disolución.
2. Tanque con d-limoneno.
3. Tanque agitado, para la disolución del EPS.
4. Pre-filtro, elimina las partículas muy grandes que puedan malograr la bomba.
5. Filtro de finos, de 11 micras.
6. Tanque con solución de PS mas d-limoneno.
7. Aspersor.
8. Cámara de secado.
9. Ciclón, separa las partículas de la corriente de gases.
10. Condensador de placas frías.
11. Intercambiador de calor. Calienta los gases que vienen del condensador y que han sido pre-calentados con el intercambiador 12 de calor 11.
12. Intercambiador de calor. Hay un intercambio de calor entre los gases que salen del secador (que ya han pasado por el ciclón) y los gases que salen del condensador

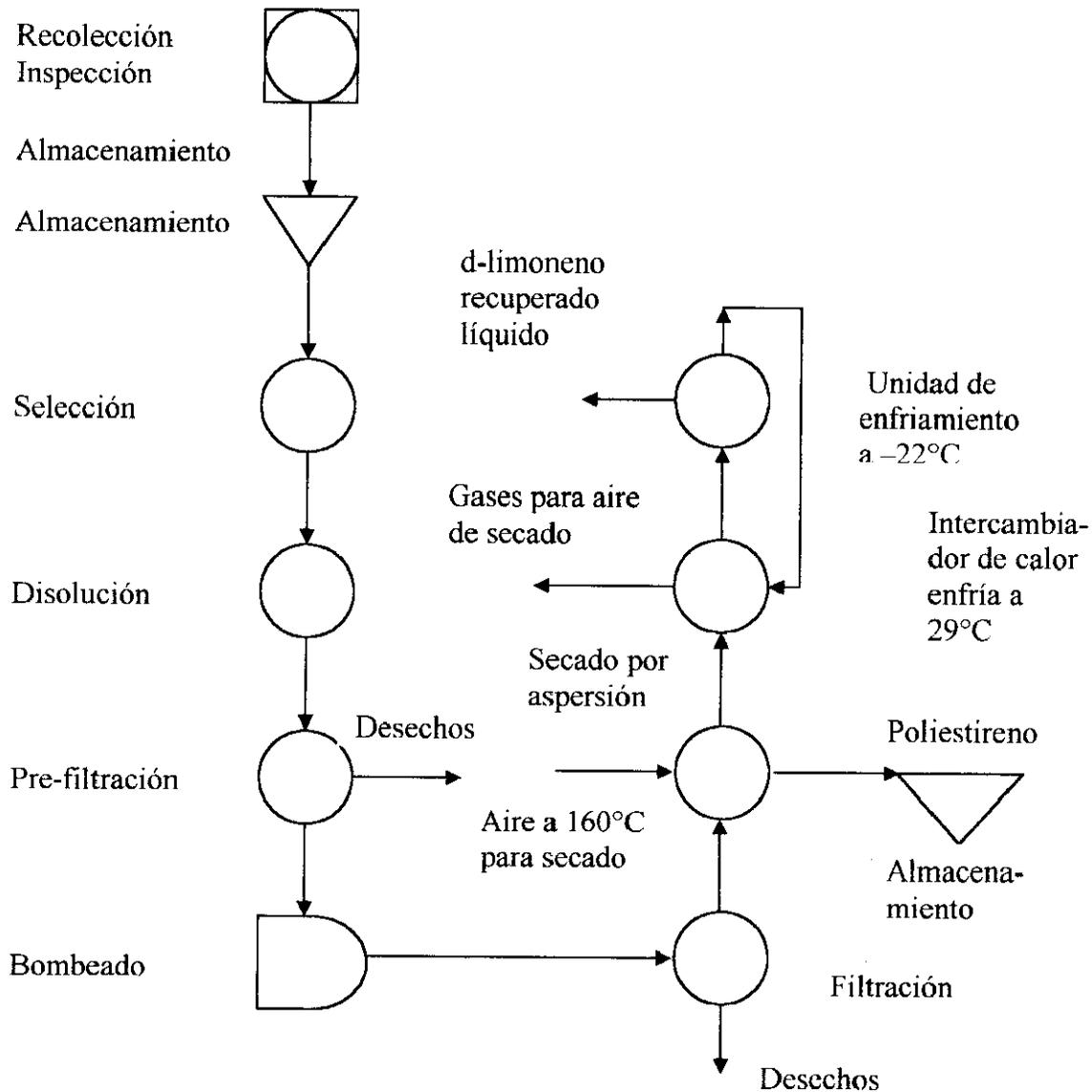
En la **figura 3.12** se ve el diagrama de flujo del reciclaje de poliestireno por aspersion sobre alcohol etílico.

#### **3.4.2.3 OBSERVACIONES.**

Al igual que en el proceso de precipitación, se debe tener en cuenta todas las observaciones referentes a la preparación de la solución así como también al secado del PS.

- La aspersion se realiza a una temperatura de 80 °C, así se evapora bien el d-limoneno y se evita que el PS se vuelva pegajoso al ablandarse y que no se degrade.
- El PS así obtenido tiene forma de hilos finos.
- El PS debe ser retirado continuamente de la cámara de secado.

**Figura 3.12 Diagrama de flujo para el reciclaje de poliestireno por secado por aspersión.**



- Un posterior lavado del PS con alcohol disminuye la concentración de d-limoneno remanente en el mismo.
- Una buena eficiencia del aspersor disminuye la concentración de d-limoneno en el PS, al haber una mayor área de transferencia y disminuir el tamaño de la partícula formada.

- Un posterior lavado del PS con alcohol disminuye la concentración de d-limoneno remanente en el mismo.
- Una buena eficiencia del aspersor disminuye la concentración de d-limoneno en el PS, al haber una mayor área de transferencia y disminuir el tamaño de la partícula formada.
- También una buena eficiencia del aspersor permitiría incrementar la concentración de PS en el d-limoneno, lo cual ahorra energía.
- El d-limoneno debe ser destilado cada vez que sea necesario, debido a la degradación del mismo, que lo vuelve amarillento y colorea al PS.
- El EPS puede ser empleado inmediatamente después de la aspersión.

### 3.4.3 RESUMEN DE COSTOS DE PROCESAMIENTO DE RECICLAJE

En el **cuadro 3.9** se observa un resumen de los diversos costos para el reciclaje de EPS. Ver **Apéndice III** para los cálculos.

Este cuadro muestra el total de energía empleada en las distintas etapas; el gasto de agua para enfriar; el gastote etanol y d-limoneno que se pierde como contenido remanente o que se evapora. Estos gastos también están expresados por su costo en dólares americanos.

**Cuadro 3.9 Costos de procesamiento de reciclaje.**

<b>Precipitación en y aspersión sobre alcohol etílico</b>					
<b>Gastos</b>	<b>Energía(kcal)</b>	<b>Agua enfriam.(kg)</b>	<b>Etanol(kg)</b>	<b>d-limoneno(kg)</b>	<b>Total</b>
<b>Costo(\$)</b>	31 283,31 3,72	303,32 0,285	5,25 2,225	0,05 0,0725	6,30
<b>Secado por aspersión (sin secar)</b>					
<b>Gastos</b>	<b>Energía(kcal)</b>	<b>d-limoneno(kg)</b>	<b>Total</b>		
<b>Costo(\$)</b>	10 220,4 1,21	0,05 0,0725	1,28		

## CAPITULO IV

### CARACTERIZACION DEL POLIESTIRENO RECICLADO

La viscosimetría es uno de los métodos más prácticos y de uso común para la medición del peso molecular. Este método no es absoluto por lo que debe ser calibrado mediante otros métodos (osmometría, dispersión de la luz, métodos ópticos) y da resultados satisfactorios para polímeros de peso molecular de más de 25 000 hasta el millón.

Este método será empleado para comparar el PS sin reciclar nuevo y el reciclado y verificar que no hay degradación de la molécula. Se ha escogido éste método por ser el más práctico y del que se disponía en el laboratorio.

El principio se basa en la propiedad de las moléculas de polímero a incrementar la viscosidad de un solvente para el cual este es un buen disolvente. En una solución se define:

- 1 **Viscosidad relativa** ( $\eta_r$ ), relación de viscosidades de la solución ( $\eta$ ) al solvente puro ( $\eta_0$ ).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad 4.1$$

- 2 **Viscosidad específica** ( $\eta_{sp}$ ), incremento de la viscosidad atribuida al polímero.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad 4.2$$

- 3 **Viscosidad reducida** ( $\eta_{red}$ ) ó índice de viscosidad, capacidad del polímero a incrementar la viscosidad específica por unidad de concentración.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad 4.3$$

- 4 **Viscosidad inherente** ( $\eta_{inh}$ ) ó índice de viscosidad logarítmica.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad 4.4$$

- 5 **Viscosidad intrínseca** ( $[\eta]$ ), es el límite de  $\eta_{red}$  ó  $\eta_{inh}$  a dilución infinita (c tiende a cero).

$$[\eta] = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad 4.5$$

$$[\eta] = \left( \frac{\ln \eta_{red}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad 4.6$$

Para bajas concentraciones y viscosidades relativas menores que 2, el ploteo de la viscosidad reducida ó inherente contra la concentración se acerca a una recta, y en ambos casos se le puede aproximar como una variación del cuadrado de la viscosidad intrínseca. Huygens propuso la ecuación:

$$\eta_{red} = [\eta] + K' [\eta]^2 c \quad 4.7$$

$$\eta_{inh} = [\eta] + K'' [\eta]^2 c \quad 4.8$$

La primera es una recta de pendiente positiva, mientras que la segunda tiende pendiente negativa. Ambas convergen a  $c = 0$  (viscosidad intrínseca). Las constantes  $K'$  y  $K''$  guardan una relación aproximada:

$$K' - K'' = 0,5 \quad 4.9$$

La ecuación de Staudinger nos da la relación de viscosidad intrínseca y el peso molecular, el cual para un polímero polidisperso se escribe de dos maneras:

$$[\eta] = K_n \bar{M}_n^a \quad 4.10$$

$$[\eta] = K_w \bar{M}_w^a \quad 4.11$$

Para pesos moleculares medios en número ( $\bar{M}_n^a$ ) y peso ( $\bar{M}_w^a$ ), respectivamente, éstas son conocidas.

#### 4.1 PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN.

La evaluación de la viscosidad intrínseca es hecha generalmente por medio de un gráfico, la otra forma es el empleo de los mínimos cuadrados para el ajuste de las rectas que se forman a partir de los datos, su desventaja es que no se visualiza datos que pueden estar errados.

El viscosímetro empleado es el de Ostwald modificado para líquidos transparentes de Cannon-Fenske Routine estandarizado bajo la norma ANS/ASTM D446-74 (reaprobado 1979).

La misma norma indica el modo de operar correctamente el viscosímetro; en lo que hay que destacar para asegurar una buena medición, la indicación sobre el rango para el cual está destinado cada viscosímetro, la medida de los tiempos no deben ser menores de 200 segundos ni mayores de 1000 segundos; la temperatura debe estar controlada en  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , por cierto éste sólo depende del medio ambiente ó de algún medio para mantenerlo constante.

La preparación de la solución de poliestireno consiste en purificarlo, primero disolviendolo en tolueno y precipitándolo en alcohol etílico; en caso de tener partículas insolubles hay que filtrar. Se separa el poliestireno de la solución

etanol-tolueno y se vuelve a lavar con etanol. La precipitación debe hacerse de tal forma que parezca algodón ó hilos (agitar el recipiente sin baqueta), de esta manera el secado se hace más rápido y más eficiente (no quedará residuos de etanol atrapado), 60°C por una a dos horas.

Las muestras de solución polímero-tolueno debe ser suficientemente diluidas (aproximadamente 0,1g/mL) y mantenerla en reposo por lo menos 24 horas para que las moléculas ovilladas puedan desenrollarse y la solución sea lo más uniforme.

El número de mediciones debe ser al menos cinco, ésta última debe llegar hasta un décimo de la concentración inicial. El viscosímetro debe estar limpio y seco.

Para cargar el viscosímetro (**Fig. 4.1**), se debe invertir y aplicar succión al tubo L con el tubo N sumergido en la muestra. Llevar la muestra a la marca F y colocar el viscosímetro en posición normal (manteniendo el tubo L vertical).

Hay que mantener el viscosímetro en un baño de temperatura constante y dejar el tiempo suficiente para que la muestra alcance la temperatura requerida.

Emplear vacío (o presión si la muestra contiene constituyentes volátiles) para llevar la muestra a través del bulbo C unos 5 mm por encima de la marca E y dejarla fluir por gravedad.

Medir con una décima de precisión el tiempo que demora en pasar el menisco entre las marcas E y F.

Repetir la prueba y sacar un promedio si la diferencia de tiempos es mayor de 0,2% del tiempo.

Se siguió el procedimiento tal cual lo indica la norma, se realizaron 3 pruebas de toma de tiempo con cada concentración, ninguna de las cuales fue necesario repetir pues salieron con una diferencia máxima de una décima de segundo.

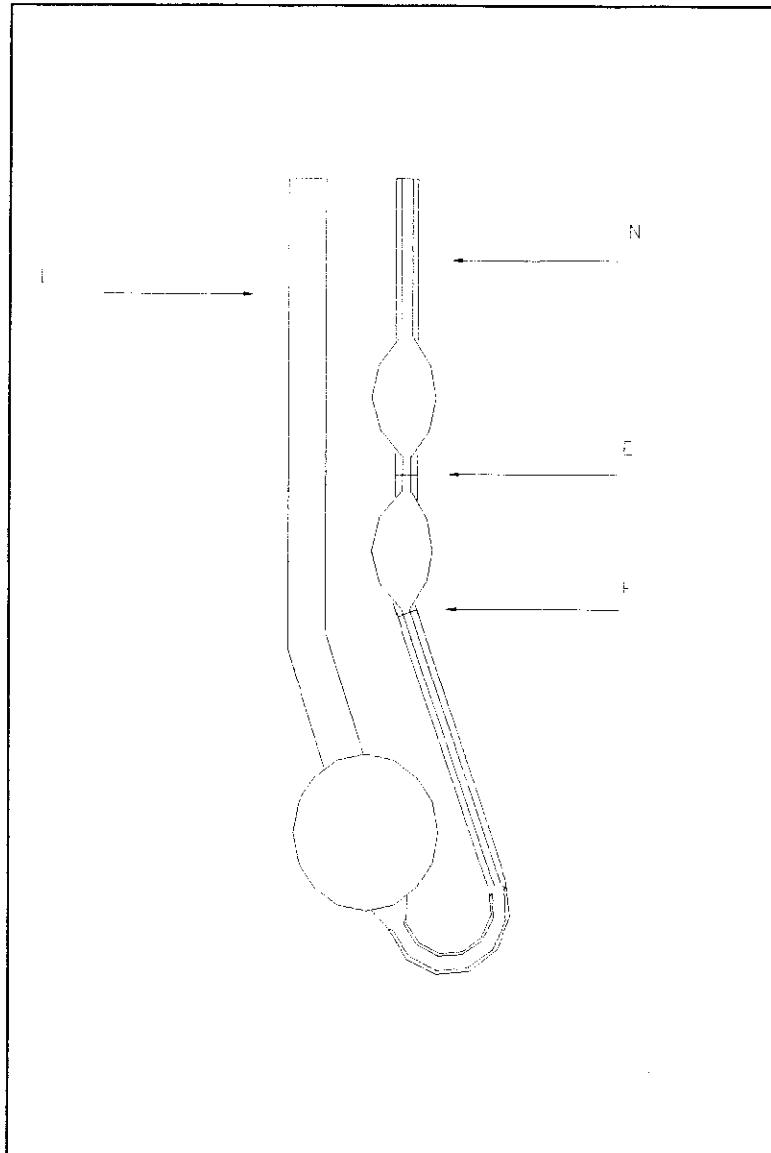
Las muestras evaluadas se obtuvieron disolviendo una parte de poliestireno expandido en 5 partes de d-limoneno y se recuperaron de la siguiente manera:

Muestra A: Que es la muestra control, se obtuvo de acuerdo al punto 4.1.

Muestra B: Se obtuvo por el método de aspersión sobre alcohol etílico.

Muestra D: Se obtuvo por el método de secado por aspersión, luego secada en la estufa.

**Figura 4.1 Viscosímetro Cannon-Fenske Routine.**



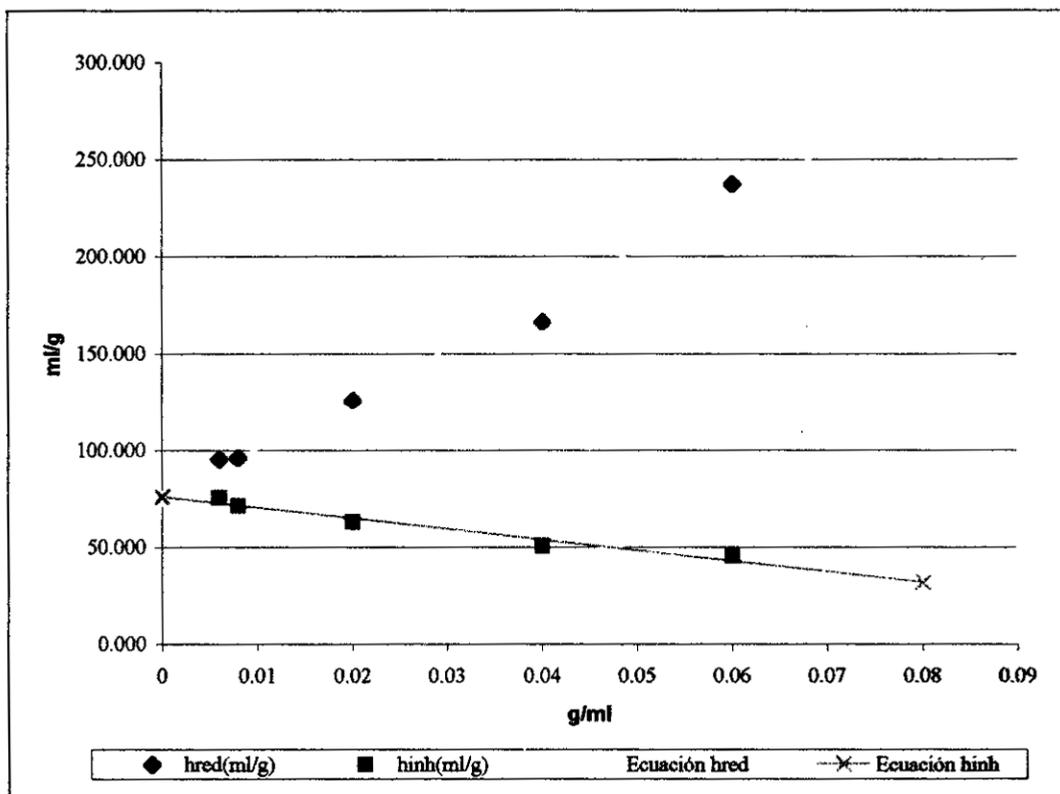
## **4.2 RESULTADOS.**

Los resultados de las pruebas se pueden observar en los cuadros del 4.1 al 4.4 y las figuras 4.2 a la 4.5

**Cuadro 4.1 Muestra Control (A).**

<b>C (g/mL)</b>	0,06	0,04	0,02	0,008	0,006
<b><math>\rho</math>(g/mL)</b>	0,8836	0,8790	0,8756	0,8730	0,8721
<b>cte,</b>	0,015	0,015	0,0025514	0,0025514	0,0025514
<b>t(s)</b>	643,64	325,05	880,47	444,67	395,85
<b>n(cSt)</b>	9,655	4,876	2,246	1,135	1,010
<b><math>\eta</math> (cPo)</b>	8,531	4,286	1,967	0,990	0,881
<b><math>\eta_{red}</math>(mL/g)</b>	237,362	166,432	125,717	96,200	95,616
<b><math>\eta_{inh}</math>(mL/g)</b>	45,401	50,891	62,843	71,344	75,571

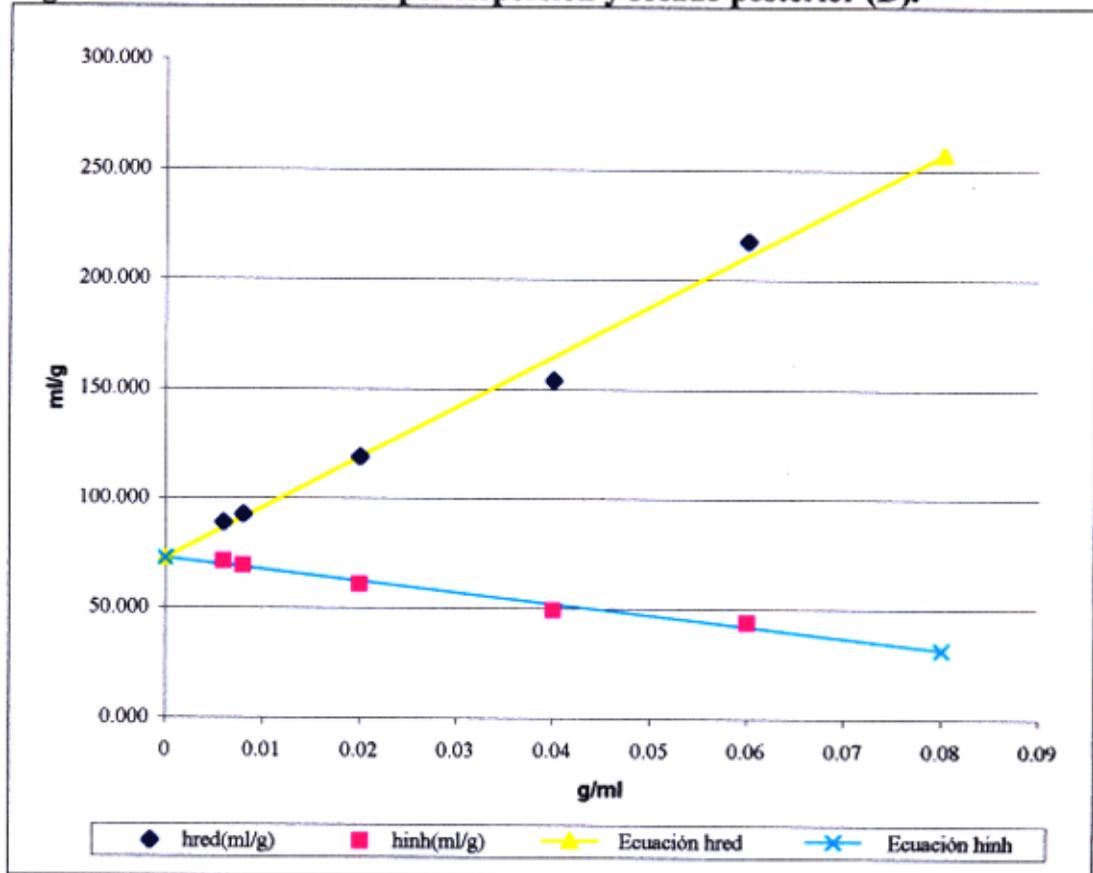
**Figura 4.2 Muestra Control (A).**



**Cuadro 4.2 Muestra Secado por Aspersión y secado posterior (D).**

<b>C (g/mL)</b>	0,06	0,04	0,02	0,008	0,006
<b><math>\rho</math>(g/mL)</b>	0,8838	0,8798	0,8746	0,8723	0,8720
<b>cte,</b>	0,015	0,015	0,0025514	0,0025514	0,0025514
<b>t(s)</b>	593,54	304,09	847,13	437,5	385,71
<b>n(cSt)</b>	8,903	4,561	2,161	1,116	0,984
<b><math>\eta</math>(cPo)</b>	7,869	4,013	1,890	0,974	0,858
<b><math>\eta_{red}</math>(mL/g)</b>	217,642	154,251	118,870	92,459	88,868
<b><math>\eta_{inh}</math>(mL/g)</b>	44,054	49,248	60,855	69,212	71,227

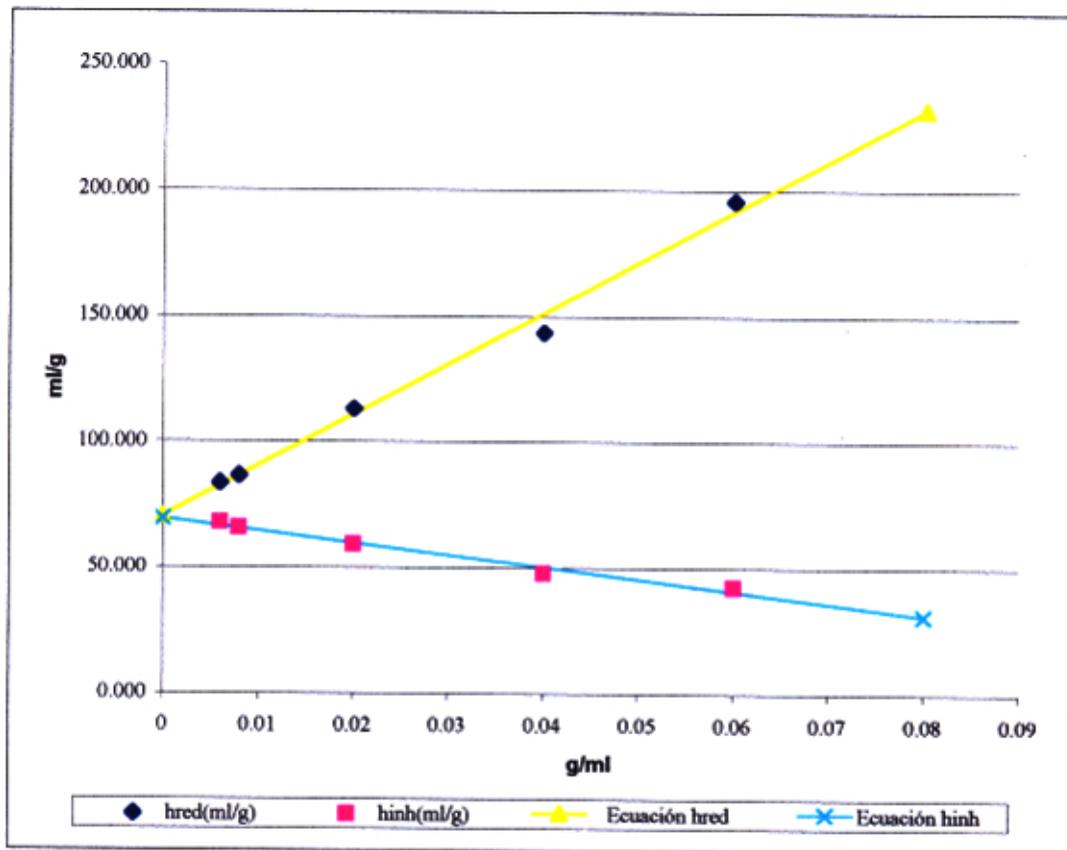
**Figura 4.3 Muestra Secado por Aspersión y secado posterior (D).**



**Cuadro 4.3 Muestra Secado por aspersión sin secado posterior (E).**

<b>C (g/mL)</b>	0,06	0,04	0,02	0,008	0,006
<b><math>\rho</math>(g/mL)</b>	0,8833	0,8748	0,8790	0,8724	0,8721
<b>cte,</b>	0,015	0,015	0,0025514	0,0025514	0,0025514
<b>t(s)</b>	539,17	287,59	815,09	425,26	377,68
<b>n(cSt)</b>	8,088	4,314	2,080	1,085	0,964
<b><math>\eta</math>(cPo)</b>	7,144	3,774	1,828	0,947	0,840
<b><math>\eta_{red}</math>(mL/g)</b>	196,058	143,562	113,301	86,399	83,577
<b><math>\eta_{inh}</math>(mL/g)</b>	42,443	47,711	59,178	65,679	67,740

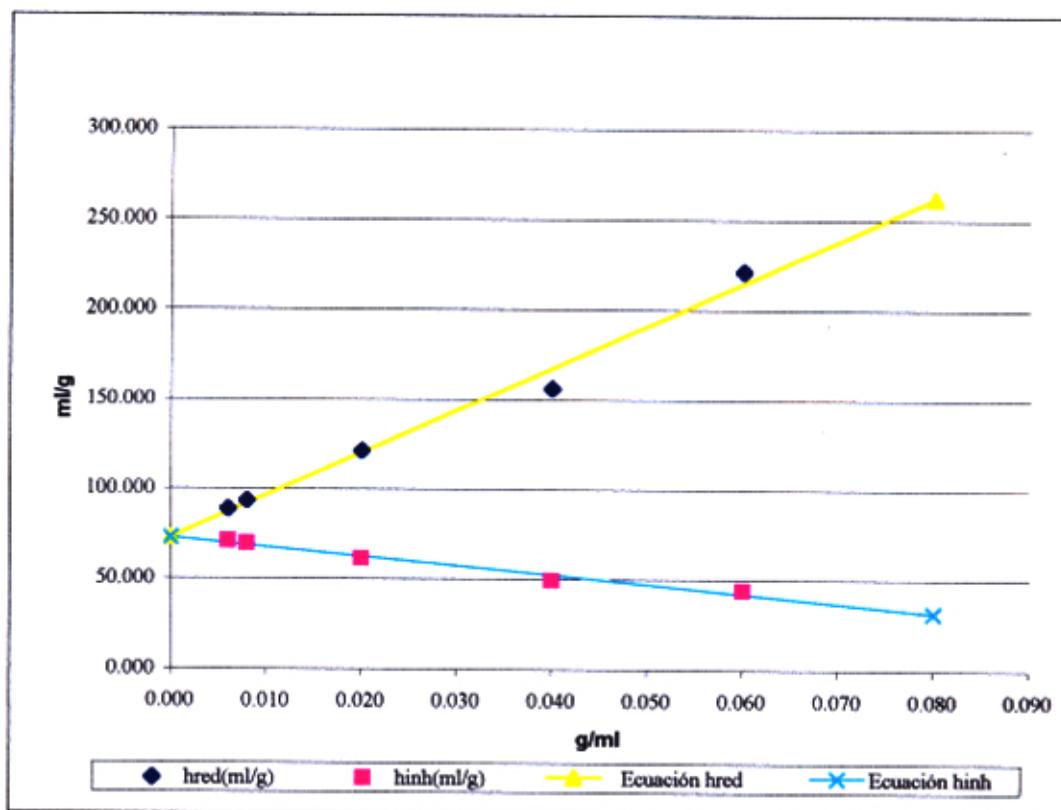
**Figura 4.4 Muestra Secado por aspersión sin secado posterior (E).**



**Cuadro 4.4 Muestra Aspersión sobre alcohol etílico (B).**

<b>C (g/mL)</b>	0,060	0,040	0,020	0,008	0,006
<b><math>\rho</math>(g/mL)</b>	0,884	0,8800	0,8758	0,8723	0,872
<b>cte,</b>	0,015	0,015	0,0025514	0,0025514	0,0025514
<b>t(s)</b>	603,24	307,84	857,47	439,76	385,47
<b>n(cSt)</b>	9,049	4,618	2,188	1,122	0,983
<b><math>\eta</math>(cPo)</b>	7,999	4,063	1,916	0,979	0,858
<b><math>\eta_{red}</math>(mL/g)</b>	221,525	156,503	121,166	93,582	88,709
<b><math>\eta_{inh}</math>(mL/g)</b>	44,328	49,560	61,530	69,856	71,123

**Figura 4.5 Muestra Aspersión sobre alcohol etílico (B).**



En el **cuadro 4.5** se hace un resumen de los resultados de la prueba de Viscosimetría para las distintas muestras. Se muestra la ecuación  $\eta_{red}$  y la ecuación  $\eta_{inh}$ , así como también los valores de  $Y_{red}$  y de  $Y_{inh}$  cuando  $X=0$ .

También se muestra cuando ambas ecuaciones se intersectan, lo cual teóricamente, debería ser en  $X=0$ . Se muestra también, la viscosidad intrínseca ( $[\eta]$ ), el peso molecular medio en número (ec. 4.10) ( $M_n$ ), el porcentaje de desviación (%) con respecto a la muestra control y el contenido remanente de d-limoneno. Las constantes en éste caso son:  $K = 7,5 * 10^{-3}$  mL/g,  $a = 0,75$ .)

**Cuadro 4.5 Resultados de regresión.**

Muestra	Ecuación $\eta_{red}$	$Y_{red}(X=0)$	Correlación
<b>A</b>	$Y = 2572.60 X + 75.32$	76.32	0.984
<b>D</b>	$Y = 2307.87 X + 72.57$	73.57	0.986
<b>E</b>	$Y = 2025.33 X + 70.30$	71.3	0.99
<b>B</b>	$Y = 2367.25 X + 72.85$	73.85	0.986
Muestra	Ecuación $\eta_{inh}$	$Y_{inh}(X=0)$	Correlación
<b>A</b>	$Y = -550.74 X + 75.97$	76.97	0.958
<b>D</b>	$Y = -513.97 X + 72.69$	73.57	0.968
<b>E</b>	$Y = -477.65 X + 69.35$	70.35	0.977
<b>B</b>	$Y = -514.60 X + 73.07$	74.07	0.971
Muestra	Intersección $Y_{red} = Y_{inh}$		
	<b>X</b>	<b>Y ó <math>[\eta]</math></b>	
<b>A</b>	0.00020811	75.86	
<b>D</b>	0.00042525	72.67	
<b>E</b>	0.000379547	69.53	
<b>B</b>	0.000763398	73.03	
Muestra	Contenido de d-limoneno (%)	$M_n$	Diferencia respecto a A (%)
<b>A</b>	-	218 743,6	-
<b>D</b>	0,1	206 565,9	-5,56
<b>E</b>	0,03	194 751,7	-10,96
<b>B</b>	1.61	207 931,4	-4,93

### 4.3 CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados vistos en los cuadros, se observa que la muestra obtenida por el método de aspersión sobre alcohol (muestra B), es la que menor diferencia tiene con respecto a la muestra control (muestra A) que es la que se toma como referencia, seguida por la muestra obtenida por secado por aspersión y secada en la estufa (muestra D), y finalmente seguida por la muestra obtenida por el método de secado por aspersión sin secado posterior (muestra E). Esta diferencia se puede deber al d-limoneno remanente en las muestras y no necesariamente a que se degrade el PS.

Finalmente estos porcentajes de d-limoneno pueden ser disminuidos si se mejora la eficiencia del secado, de la aspersión y de la precipitación.

### 4.4 OBSERVACIONES.

- Este método halla el peso molecular promedio y no la polidispersión del peso molecular del polímero.
- La desviación de las muestras respecto a la muestra control se debe al contenido remanente de d-limoneno y no a una degradación del producto.
- Es necesario mantener la temperatura con una variación máxima de  $\pm 0,5$  °C.
- Es necesario que el viscosímetro esté muy limpio y seco, ya que esto afecta el resultado.
- Las soluciones a medir deben estar libres de partículas extrañas, de ser necesario se debe filtrar la muestra.
- La medición debe ser realizada sin que halla movimiento ó vibraciones que afecten el viscosímetro.
- En algunas de las muestras la viscosidad relativa fue mayor que 2, pero como ya se explicó, lo que se está haciendo es una comparación con la muestra control y no hallar el peso molecular en sí.
- Se debe evitar tener mucho tiempo las muestras destapadas, ya que el tolueno se evapora y la concentración varía.
- Se debe esperar que la muestra llegue a la temperatura de medición para evitar mediciones erradas.

- Se utilizó dos viscosímetros del tipo Cannon-Fenske Routine, pero sólo uno estandarizado. Al otro se le determinó la constante (que relaciona el tiempo que demora en pasar entre las marcas el líquido con la viscosidad) experimentalmente empleando agua destilada como el líquido de referencia. Esto se debió a la falta de equipo, por lo cual hubo que fabricarlo.

## CAPITULO V

### CONSUMO DE POLIESTIRENO Y SU IMPACTO AMBIENTAL

#### 5.1 ¿PORQUÉ RECICLAR?

La tendencia a nivel mundial por parte de los países con políticas gubernamentales más avanzadas en materia ambiental y en particular de residuos, como lo son la mayoría de los europeos, asiáticos, EE UU y Canadá, indica claramente en primer lugar una jerarquización favorable a la recuperación de los desechos a efectos de su reuso o reciclaje.

Cabe señalar que en algunos países desarrollados la opción de incineración de todos los desechos domésticos con recuperación de energía ha crecido en los últimos años, en contraposición a la alternativa del relleno.

Sin embargo, *Residuos 21, el plan del Gobierno danés para los residuos entre 1998 y 2004*, "prioriza la reutilización a la incineración con explotación de energía, y con menos prioridad el depósito. (...) En Dinamarca la incineración no se considera reutilización".

En países con características económicas y sociales similares al Perú, donde la riqueza acumulada y el desarrollo económico son relativamente bajos, donde el desempleo estructural es alto, y donde además no existen leyes (ó no se aplican) que eviten la generación de residuos, la propuesta de recuperar desechos toma una especial dimensión.

La recuperación de desechos para reuso o reciclaje resulta en particular una idea por demás apropiada para una ciudad como Lima debido a las siguientes razones:

- 1) Recuperar desechos a gran escala implica contar con las cantidades necesarias o masa crítica que habilita la valorización económica de los mismos.
- 2) Dicho valor es para cientos de toneladas diarias de residuos y en términos promedio sensiblemente superior al precio que se pueda obtener incinerando y vendiendo la energía generada.

- 3) La recuperación total de los desechos evita los rellenos para las generaciones presentes y futuras, con los consiguientes costos de construcción y mantenimiento de los mismos así como los permanentes, complejos y costosos controles de napas freáticas, lixiviados, olores, emisiones gaseosas y agresión a los ecosistemas y a las comunidades.
- 4) Recuperar desechos es contar con materia prima a nivel local, mucha de la cual el país ni siquiera la cuenta como riqueza natural y que la obtiene únicamente importándola, como por ejemplo es el caso de plásticos, metales ferrosos y metales no ferrosos (aluminio, etc.).
- 5) Estos materiales son la materia prima base para desarrollar actividades económicas complementarias de tipo industrial, comercial, agrario, de servicios, artesanal u otras.
- 6) Estos emprendimientos pueden implicar: empresas medianas, por ejemplo del rubro manufacturero; pequeñas empresas; pequeñas o medianas cooperativas; microempresas; unipersonales; etc..
- 7) Estas empresas de tipo agrario, industrial, comercial, de servicios, artesanal, etc., generan un efecto multiplicador de la actividad económica, con el consiguiente aumento de la demanda de mano de obra. O sea, que recuperar desechos, además de generar puestos de trabajo directos en las plantas industriales, crea también una cantidad de puestos de trabajo indirectos.
- 8) La opción de maximizar la recuperación de desechos minimizando la incineración y eliminando el relleno es “por lejos” la que genera más puestos permanentes de trabajo. En contraposición, la opción de no recuperar y maximizar la incineración o el relleno, es la que menos empleos genera.
- 9) Se abren en el mercado del reuso y el reciclaje nuevas y mejores oportunidades de comercialización para materiales que tradicionalmente han sido recuperados, tales como papel y cartón, vidrio, metales ferrosos y no ferrosos.
- 10) Al abrirse una nueva corriente exportadora de materia prima el mercado local tradicional de materiales recuperados, y por ende los clasificadores que venden en el mismo, se verán doblemente favorecidos: a) por la posibilidad

de colocar desechos que hoy no tienen comprador —por ejemplo botellas de vidrio o cajas multilaminadas tipo *Tetra Brick*—, y b) por los mejores precios que se pagan en Argentina y en Brasil por algunos rubros, por ejemplo metales no ferrosos como el aluminio.

- 11) Al contarse con información y vías de acceso al mercado externo regional y mundial es posible diseñar un perfil exportador de materias primas originadas en la recuperación de desechos.
- 12) La gran mayoría de los puestos de trabajo que se crean serían ocupados por personas que por diferentes razones cuentan con menos posibilidades de acceder a un empleo estable formal, ya sea por pertenecer a sectores sociales con alto grado de vulnerabilidad y/o desprotección social, o bien tratarse de ex trabajadores formales de mediana edad que por el cierre permanente de industrias han perdido su fuente laboral.
- 13) Por el tipo de trabajo que se genera se abren iguales posibilidades de demanda laboral tanto para hombres como para mujeres, un sector en clara desventaja social en los niveles educativos más bajos.
- 14) Da oportunidades de investigación y experimentación a técnicos, profesionales, estudiantes universitarios, etc., que deseen participar de la propuesta, de desarrollar iniciativas que apunten a la innovación y/o incorporación de valor agregado a productos fabricados a partir de los desechos recuperados.
- 15) Recuperar de modo ambientalmente responsable implica evitar que los residuos contaminen los cursos de agua, los suelos y el aire, preservando la salud pública y la calidad de vida de la gente.

## **5.2 NUESTRA REALIDAD.**

En el caso de los plásticos resulta sumamente difícil hacer una estimación de su reciclaje, debido al hecho de que es casi totalmente informal y que existe una gran variedad de plásticos, no todos reciclables.

El proceso general del reciclaje del plástico puede ser resumido en:

- i. clasificación y selección del material;
- ii. molido del plástico en pequeños pedazos;
- iii. lavado mecánico;
- iv. secado;
- v. peletizado;
- vi. extrusión (para tuberías), inyección (para juguetería y otros) o
- vii. soplado (para bolsas o botellas).

El circuito principal de la recuperación de plásticos se inicia con la recolección, en los domicilios, por parte de los recuperadores itinerantes o por los trabajadores del aseo urbano, o con la recuperación en los rellenos sanitarios y botaderos.

Los recuperadores los venden a los depósitos minoristas, los que hacen cargo de la comercialización de todo el material plástico, salvo en el caso de botellas de aceite que se obtienen de recuperadores especializados para ser molidas y utilizadas en la fabricación de tuberías de PVC y galoneras.

Los depósitos suministran plásticos a medianos y pequeños molineros, quienes venden el producto molido a medianas y grandes empresas de productos finales. En Lima existen ocho medianas empresas que procesan este tipo de botellas, estimándose una oferta total de 120 toneladas/mes, a que se pagan US\$ 270/tonelada.

El uso del plástico recuperado depende del tipo de insumo recuperado. Así, tenemos que el polietileno se emplea para fabricar baldes, galoneras, envases para cera y bolsas; el polipropileno para elaborar pita de rafia, baldes y conos; el poliestireno para la producción de tacos para calzado, juguetes, pegamento y botones; el PVC para suelas de calzado, mangueras y tuberías.

De las empresas de reciclaje, alrededor de 500, 75% son pequeñas empresas informales dedicadas al molido de plástico, solamente 25% de estas empresas se dedican a elaborar productos finales, concentrándose en la elaboración de bolsas y baldes.

El precio base de la canasta de plástico es de US\$ 120 y el precio final es de US\$ 250. La canasta está conformada por el llamado plástico duro (especialmente el

polietileno, poliestireno y polipropileno o de alto impacto) y el plástico flexible. Se estima que diariamente se recuperan 78 toneladas, con un precio de costo de US\$ 9 436 y un precio de venta de US\$ 19 658.

Actualmente no se tiene datos referentes al poliestireno en general, y menos aún respecto al poliestireno expandido. Se sabe por dato de alguna fábrica que por ejemplo la compañía produce alrededor de 400 tm al año pero en realidad no se tiene datos reales ó exactos.

De acuerdo al INEI el consumo de poliestireno en el año 2001, fue de 2 219,4 toneladas, sin embargo no se especifica la cantidad que se es empleada como poliestireno expandido. En el **cuadro 3.4** se puede ver los datos de consumo para el período 1995-2002.

### **5.3 RECICLAJE EN EL MUNDO.**

A nivel mundial existen varias organizaciones que se encargan del reciclaje del EPS y entre ellas han llegado al acuerdo de reciclar el EPS importado a estos de la misma manera que lo harían con el producido por ellos mismos.

Este acuerdo fue firmado en 1992 por Japón Estados Unidos, Alemania y Austria, desde esa fecha el número de países se ha incrementado a 28. Estos son:

Japón, Estados Unidos, Alemania, Austria, Francia, Italia, Suecia, Bélgica, Holanda, Dinamarca, España, Portugal, Reino Unido, Irlanda, Finlandia, Canadá, Brasil, Australia, Korea, Taiwan, Filipinas, Malasia, Singapur, Hong Kong, Shanghai, India, Uruguay, Tailandia.

Ningún país prohíbe el uso del EPS, pero si hacen una obligación legal sobre su reciclaje.

A nivel mundial el organismo que reúne a todas las organizaciones es INEPSA (International EPS Alliance), cuyos miembros son AFPR (Alliance of Foam Packaging Recyclers) de Estados Unidos, EUMEPS (European Manufacturers of Expanded Polystyrene) de Europa, AMEPS (Asian Manufacturers of Expanded Polystyrene) de Asia, esta a su vez comprende entre otras a JEPSRA (Japan Expanded Polystyrene Recycling Association) de Japón.

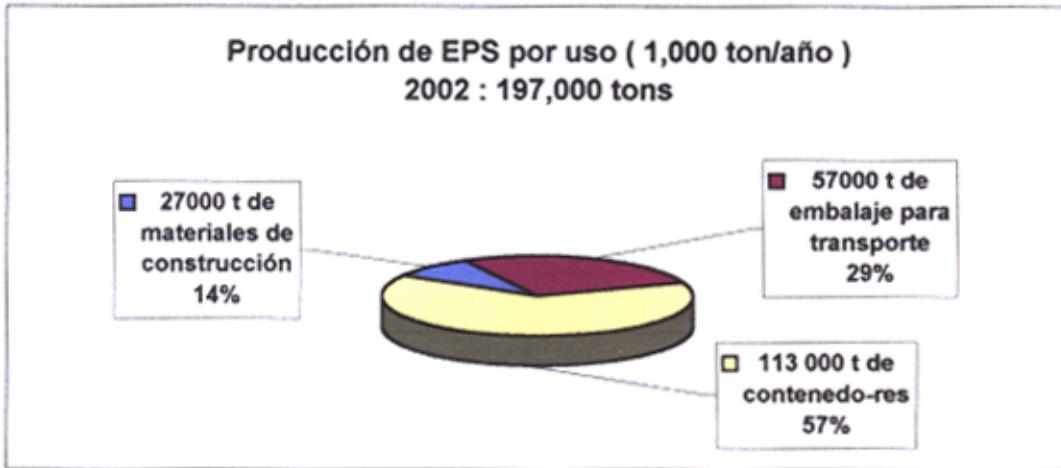
Según estas asociaciones el EPS presenta las siguientes características:

1. El EPS es un buen ejemplo del buen uso de los recursos naturales.
2. La manufactura y uso del EPS no genera riesgo alguno a la salud ó el medio ambiente.
3. El EPS no daña la capa de ozono ya que no contiene CFCs ó HCFCs en su proceso de manufactura.
4. El proceso de conversión consume poca energía y no genera residuos.
5. El uso de EPS para aislamiento térmico en la industria de la construcción significa ahorro de energía en el calentamiento y enfriamiento de edificios y una drástica reducción en la emisión de gases de polución (CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>). Por lo tanto, alivia el efecto invernadero y la lluvia ácida.
6. El embalaje con EPS es muy liviano, no eleva el costo de transporte por esta misma razón.
7. El EPS como embalaje puede estar en contacto directo con alimentos, cumple con las normas internacionales actuales de salud.
8. Los hongos y bacterias no pueden crecer en el EPS.
9. El EPS constituye sólo una pequeña parte de los desechos sólidos municipales (0.1%). En adición, la incidencia del EPS es una porción mínima de los desechos generados por nuestra sociedad.
10. Los productos de EPS tienen un alto valor calorífico ( un kilo de EPS equivale a 1.3 litros de aceite combustible), algo que lo convierte en un material ideal para la recuperación de energía.
11. Desde que es insoluble en agua, el EPS no emite sustancias hidrosolubles que pudieran contaminar la napa freática.
12. El EPS es 100% reciclable.

Como ejemplo, el Japón, donde hay más de 1000 sitios donde se recicló el 39% del EPS producido en el año 2002, si se toma en cuenta que el 26% es reciclado térmicamente, entonces el 65% se recicla. Actualmente la meta del JEPSRA es reciclar el 40 % de la producción total para el año 2005. De la producción del año 2002, que fue de 197 000 toneladas, se tuvo el que el 14% (27 000 toneladas) fue en materiales de construcción, el 29% (57 000 toneladas) se empleó como embalaje, y el 57% (113 000 toneladas) restante como contenedores.

En la figura 5.1 se muestra la distribución de estos datos.

**Figura 5.1 Producción de EPS en Japón Año 2002.**



**JEPSRA (Japan Expanded Polystyrene Recycling Association)**

De esa cantidad producida, 176 000 toneladas fueron recuperadas en la siguiente forma:

68 800 toneladas (39,1%) son efectivamente recicladas.

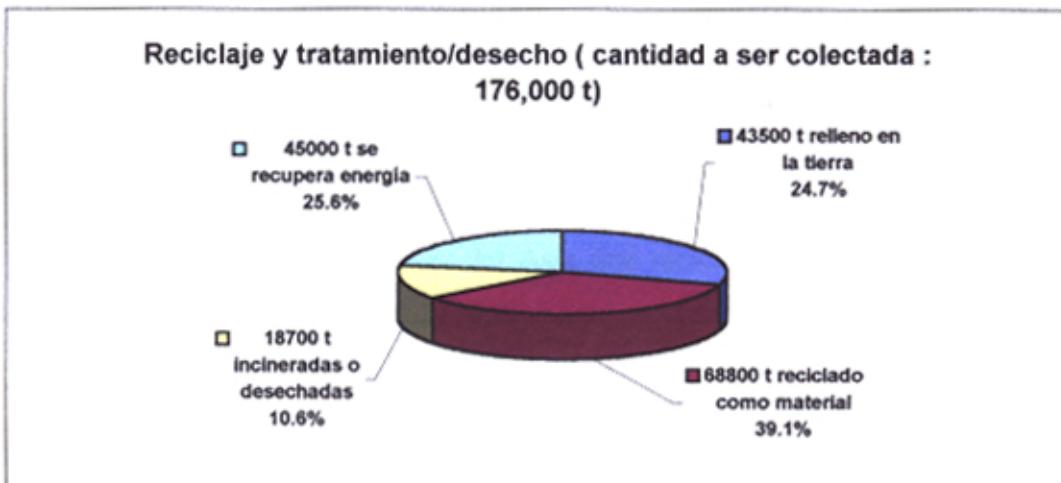
45 000 toneladas (25,6%) son recuperadas en forma de energía.

43 500 toneladas (24,7%) son empleadas como relleno de suelo.

18 700 toneladas (10,6%) son incineradas ó botadas en basureros.

Esto se observa en la figura 5.2.

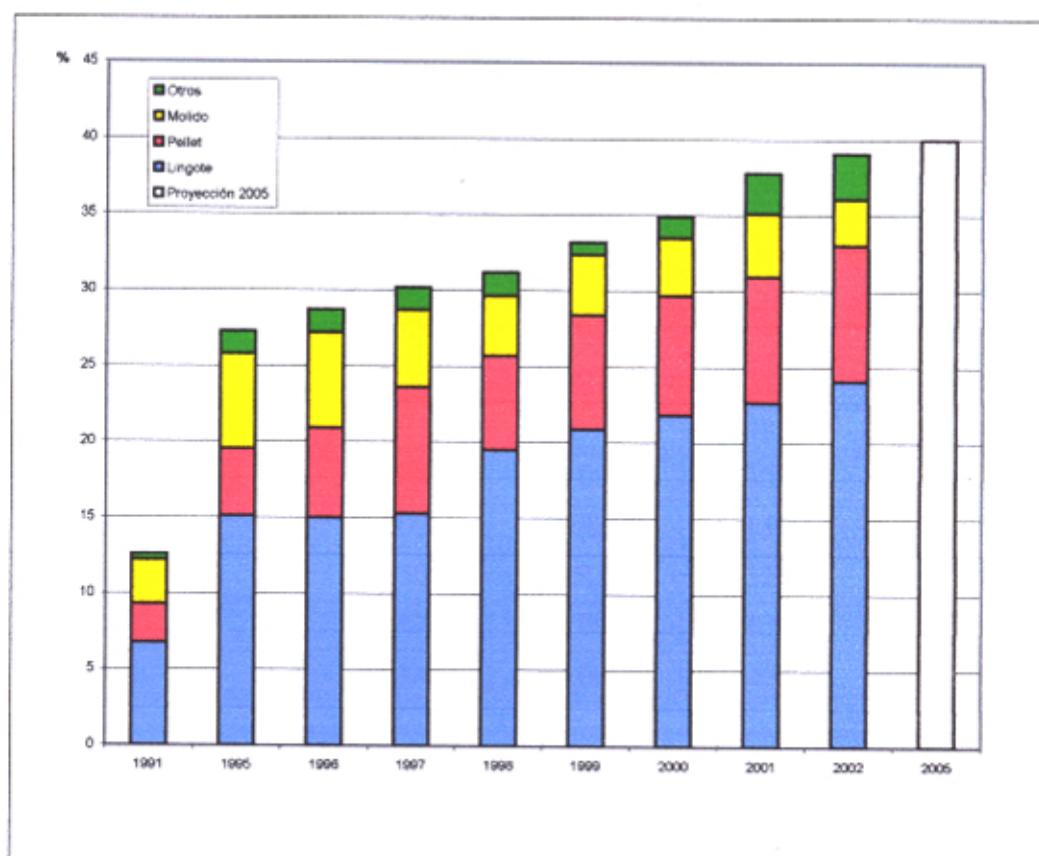
**Figura 5.2 Recuperación de la producción del 2002 en Japón.**



**JEPSRA (Japan Expanded Polystyrene Recycling Association)**

En la **figura 5.3** se muestra la distribución en Japón: los años, la producción, el volumen y el porcentaje reciclado, siendo el objetivo reciclar el 40% como material y el 70% en total incluido el reciclado.

**Figura 5.3 Volumen reciclado/ Porcentaje de Reciclaje (Datos de Investigación en 2002).**



Año	1991	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2005
Producido (t)	237000	224000	225000	226000	213000	212000	209000	201000	197000	----
Reciclado (%)	12,6	27,3	28,7	30,2	31,2	33,2	34,9	37,8	39,1	40

#### **JEPSRA (Japan Expanded Polystyrene Recycling Association)**

Adicionalmente para los países del Asia que reciclan, se tiene que China es el mayor productor de EPS, seguido de Japón y luego Corea, siendo también China y Japón los que más reciclan (tanto como material como recuperación de energía).

En el **cuadro 5.1** se encuentran los datos de producción y reciclaje para los años 1999-2000 de los países asiáticos.

Como se ve, la actitud mundial hacia el reciclaje de EPS está muy por encima de lo que se hace en el Perú. Queda pues en manos de las autoridades y profesionales crear los medios adecuados para estar a la par de lo que se hace ya a nivel mundial, no solamente en el reciclaje del EPS sino también en el tratamiento de los desechos en general.

**Cuadro 5.1 Producción y Reciclaje de EPS en Países Asiáticos 99/00 Unidad : tons**

País	Producción		Reciclaje	
	1999	2000	1999	2000
Australia	22 000	21 000	15%	15%
Hong Kong	54-72 000	72 000<99>	5%	5%<99>
India	25 000	24 500	-	5%
Japón	212 000	209 000	55%	58%
Korea	174 426	194 908	48%	51%
Malasia	23 000	23 000	30%	30%
Filipinas	7 000	7 000	15%	15%
Singapur	8 350	8 500	22%	24%
Taiwan	36 000	30 000	40%	40%
Tailandia	29 000	34 000	5%	7%
<hr/>				
Total(AMEPS)	608 776	623 908	36%	38%
China	520 000	610 000	64%	65%
			<Sólo en la ciudad de Beijing>	
Indonesia	21 000 <97>	-	-	-
New Zealand	-	5,275	-	-

AMEPS

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

Se ha ensayado tres métodos para reciclar el poliestireno:

- 1.- Precipitación en alcohol etílico.
- 2.- Aspersión sobre alcohol etílico.
- 3.- Secado por aspersión.

En general se llegó a la conclusión de que para trabajar con soluciones de poliestireno en d-limoneno a las condiciones normales de presión y temperatura y con el equipo con que se disponía, la mejor relación era la de 1:5 en peso, ya que la viscosidad de esta es 25,68 cSt, y con lo cual se obtiene una solución bastante fluida y la remoción del d-limoneno es relativamente fácil.

Para los dos primeros métodos el gasto de energía es casi el mismo, la aspersión permite que las partículas de la solución poliestireno d-limoneno sean más pequeñas que virtiendo la solución en alcohol y agitar. De acuerdo a los cálculos este gasto es de 31 283,31 kcal por 1 kg de poliestireno reciclado, esto equivale a un costo de \$3,72 dólares americanos. Mientras que el agua de enfriamiento, el etanol y el d-limoneno gastados cuestan en total \$2,59 dólares americanos. Lo cual da un total de \$6,31 dólares americanos por kg de PS reciclado. En cuanto a la caracterización del poliestireno obtenido, se hizo la prueba de Viscosimetría, para el poliestireno obtenido por el segundo método, se ve que tiene una desviación de -4,93 % respecto a la muestra de referencia y una concentración de d-limoneno de 1,61%.

Para el método de secado por aspersión, el gasto de energía es de 10 220,4 kcal por 1 kg de poliestireno reciclado, para el poliestireno que no se secó en la estufa, esto equivale a un costo de \$1,21 dólares americanos. A esto hay que añadir el costo del d-limoneno que se pierde que es de \$0,0725 dólares americanos. Lo cual da un total de \$1,28 dólares americanos por kg de PS reciclado. En cuanto a la

caracterización del producto se hicieron dos pruebas de Viscosimetría, una secando el producto en la estufa a 80°C y la otra sin secar.

La que se secó tuvo una concentración de d-limoneno de 0,03 % y una desviación de la muestra de referencia de -5,56 %. La que no se secó tuvo una concentración de d-limoneno de 0,1 % y la desviación de la muestra de referencia fue de -10,96 %.

La degradación del poliestireno se determina con la prueba de Viscosimetría (no se tiene los recursos para cuantificarla exactamente), pero con los datos hallados se ve que no es mucha. Influye el d-limoneno remanente en el poliestireno y la temperatura a la que se sometió el mismo.

En conclusión se tiene que el método de secado por aspersión, **sin secado posterior en la estufa**, es el más económico, y el porcentaje de d-limoneno remanente es bastante bajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- Billmeyer Fred W. Jr., Ciencia de los Polímeros, 2ª edición, editorial Reverté s.a., 1978, pags. 410, 411.
- Campos J.C., Cerquen L.A, Tesis de Grado “Estudio Experimental del proceso de extracción del alcohol de la naranja (Citrus Sinensis), por fermentación enzimática”. Lima-Perú 1993.
- EPA Air Pollution Control Cost Manual - Sixth Edition (EPA 452/B-02-001). Section 3: VOC Controls, Section 3.1: VOC Recapture Control, Chapter 2: Refrigerated Condensers.
- Ferdinand Rodríguez, Principios de Sistemas de Polimeros. 2ª edición. Ed. El Manual Moderno S.A. de C.V. 1984.
- Florida Chemical Company, Inc., [www.floridachemical.com](http://www.floridachemical.com).
- Foust A., Wendel L., Clump C., Maus L., Bryce L.. Principios de Operaciones Unitarias. 17a edición. Compañía editorial Continental S.A. de C.V., México. 1985.
- Franciosi Rafael, Frutas Cítricas en el Perú, pag. 9.
- Gibello H., Le Styrene et ses Polymères, By Dunod. 1956.
- INEI, Perú: Compendio de Estadísticas Económicas y Financieras: 1997-98, pags. 157,160.
- NEIRA Montoya Enrique F., Tesis de Grado: “Síntesis de una Macromolécula para Intercambio Iónico por Vía de Radicales Libres”, Lima-Perú 1985, pags.122, 123, 124, 126, 127, 128.
- Norma ANS/ASTM D446-74 (reaprobado 1979).
- Ocon, Tojo, Problemas de Ingeniería Química, Operaciones Básicas, Tomo I, Aguilar s.a. de ediciones, tercera edición, 1980, pags. 356, 357.
- Oficina de Información Agraria, Ministerio de Agricultura, Producción Hortofrutícola 1998, pags.346, 387, 343, 349.
- Spiegel Murray R., Manual de Fórmulas y Cuadros Matemáticos, Serie de compendios Schaum, 1970, pag. 107.

- Sinclair Walton B., The Orange Its Biochemistry and Phisiology, 1961, pag. II.
- Solomons T.W.G., Química Orgánica, Editorial Limusa, 1981, pags.426, 427.
- Treybal Robert E., Operaciones de Transferencia de Masa. McGraw Hill 2ª edición. 1980.