



## Obtención de material plástico reciclado de alta calidad y sin olor a través de procesos de descontaminación

**Autor:** Eva Verdejo Andrés

**Institución:** Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS)

**Otros autores:** Amador García Sancho (AIMPLAS); Luis Roca Blay (AIMPLAS); Vicente Martínez Sanz (AIMPLAS)

## Resumen

El reciclado del plástico es una necesidad y una realidad tanto en España, como en general en Europa. Pese a que existen procesos de reciclado adecuados para un gran número de residuos plásticos, en muchas ocasiones estos residuos siguen sin ser reciclados y acaban siendo depositados en vertederos debido a la presencia de ciertas sustancias en su composición, que provocan efectos negativos en el producto reciclado, bien de propiedades físico-mecánicas, bien de olor. En algunas ocasiones el problema es que algunas de estas sustancias no son aplicables en mercados actuales por prohibiciones legales o acuerdos del propio sector. Esta última situación se da principalmente en productos de ciclo de vida medio o largo.

Ante esta problemática, que tiene unas implicaciones ambientales y económicas importantes, es importante establecer una serie de mejoras en el proceso de reciclado para obtener productos reciclados adecuados de aplicación en numerosos sectores tan variados como: envase alimentario, menaje, automoción, o construcción, entre otros. En estas aplicaciones, la ausencia de olor (de un material procedente de residuos) es un factor muy crítico.

Las mejoras de procesos desarrolladas, en diversos proyectos, pueden variar, pero se basan en extracciones con sustancias o productos en condiciones adecuadas (como por ejemplo el dióxido de carbono en condiciones supercríticas), en desgasificaciones especiales en equipamiento de reciclado y en el empleo de aditivación que enmascara o absorbe ciertas sustancias.

Todas estas mejoras son aplicables en mayor o menor medida en todos los casos, aunque es básico una buena metodología de detección e identificación de las sustancias causantes del problema, mediante análisis principalmente cromatográficos y el desarrollo de un protocolo de preparación y contaminación de las muestras.

**Palabras clave:** Residuos, plásticos, reciclado, valorización, descontaminación, calidad, eliminación de olor, aplicaciones.

## **Introducción.**

El reciclado del plástico es una necesidad y una realidad tanto en España, como en general en Europa. El uso del material producido se explica desde la sostenibilidad y la ventaja económica; sin embargo es necesario conseguir unas especificaciones técnicas adecuadas que adecúen este material a la aplicación final idónea.

Pese a que existen procesos de reciclado adecuados para un gran número de residuos plásticos, en muchas ocasiones estos residuos siguen sin ser reciclados y acaban siendo depositados en vertederos debido a la presencia de ciertas sustancias en su composición, que provocan efectos negativos en el producto reciclado, normalmente por propiedades físico-mecánicas inadecuadas, por propiedades organolépticas indeseadas o por la presencia de sustancias en el material que no son aplicables en mercados actuales por prohibiciones legales o acuerdos del propio sector. Esta última situación se da principalmente en productos de ciclo de vida medio o largo, donde el producto de plástico tiene una vida media superior a 2-3 años, a diferencia de los productos del sector envase que suele ser inferior a 1 año.

Ante esta problemática, que tiene unas implicaciones ambientales y económicas importantes, es necesario establecer una serie de mejoras en el propio proceso de valorización para obtener productos reciclados adecuados y de aplicación en numerosos sectores tan variados como: envase alimentario, menaje, automoción, o construcción, entre otros. En estas aplicaciones, la ausencia de olor (de un material procedente de residuos) es un factor muy crítico.

La presencia de sustancias no deseadas en el material plástico reciclado, normalmente debido a un origen no-controlado como es un residuo, se considera una contaminación, que debe ser eliminada o al menos minimizada hasta un nivel o grado aceptable, provocándose de esta forma una descontaminación del material. La descontaminación se puede conseguir mediante una mejora de proceso.

Existen diferentes posibilidades de mejora de proceso, para alcanzar esta mejora, aunque es necesario seguir una metodología adecuada desde el principio para asegurar que dicho proceso es eficiente ante el problema concreto, para un material como el reciclado, que en general es menos homogéneo y más complicado que el material virgen.

## 1. Objetivos.

El objetivo de la presente comunicación escrita es mostrar la metodología para el adecuado planteamiento de la evaluación de un problema de presencia de sustancias contaminantes en los materiales reciclados para su eliminación o minimización.

Los objetivos parciales son:

- Detección y cuantificación de las sustancias presentes en los materiales reciclados que pueden dar lugar a problemas de olor y/o baja calidad.
- Evaluar cuál es la tecnología más adecuada de eliminación o minimización de esas sustancias.
- Comprobación de la efectividad de la tecnología.
- Demostración de que se alcanza las propiedades finales del material reciclado.

## 2. Metodología.

La resolución de problemas de olor y/o calidad de los materiales se basa en una metodología propia desarrollada ante la complejidad del material reciclado, para asegurar la aplicabilidad de los procesos de eliminación o minimización de sustancias que dan lugar a una mala calidad o un olor inadecuado en ciertos materiales plásticos reciclados.

Esta metodología se esquematiza en la siguiente figura.



*Figura 1: Metodología desarrollada por AIMPLAS.*

### Determinar el problema.

El punto de partida es la determinación del problema, es decir que sustancia o sustancias producen la causa del mismo, en qué nivel o concentración se presentan y cuál es el nivel a partir del cual se puede considerar que dicho problema se ha eliminado o al menos es aceptable.

La presencia de contaminantes en materiales reciclados es debido principalmente al origen de los mismos: los residuos. Y en concreto, pueden ser, entre otras: sustancias que estaban originariamente en la composición del plástico, productos de degradación de sustancias que originariamente estaban en la composición del plástico o del propio plástico, sustancias contenidas en el producto plástico o que han estado en contacto con ellos, productos de degradación del propio plástico, otros materiales que inicialmente iban conjuntamente con el plástico en el producto u otros materiales o productos que debido a la gestión del residuo van conjuntamente. El problema es que en la mayor parte de los casos se desconoce cuáles son las sustancias que causan el problema, normalmente si es de olor, y esto complica la solución. Si se desconoce, es difícil dar una solución efectiva; por esta razón es importante esta primera fase.

En ocasiones se conocen cuáles son las sustancias, pero en la mayor parte de los casos, no; esto complica la solución.

Si nos centramos en el olor, se trata de una sensación, noción de estímulo y percepción producido en el olfato por la interacción de una sustancia orgánica con los receptivos olfativos (sistema nervioso) de los seres vivos; en algunos casos es emocional.

Normalmente las sustancias que son capaces de llegar al sistema olfativo son aquellas que son volátiles (o semivolátiles). Aunque hay que tener en cuenta que un olor normalmente es debido a la suma de diferentes sustancias y no a la presencia de una única.

Hay que indicar que existe un valor umbral o umbral de detección, que es la concentración mínima en que se percibe el estímulo. En algunas sustancias corresponde a una concentración del orden de partes por trillón.

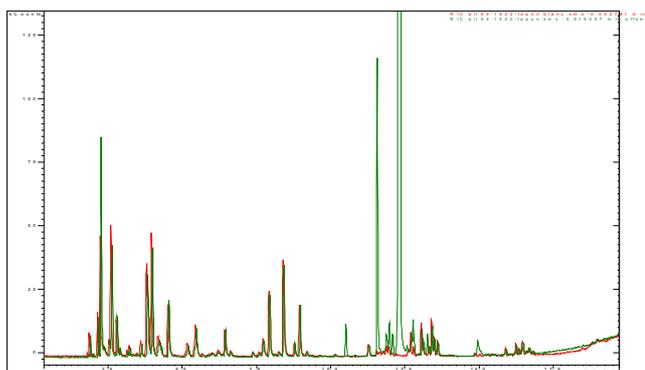
Las técnicas de detección de olor y de identificación y cuantificación de las causas del mismo se dividen en técnicas sensoriales e instrumentales.

Existen diferentes metodologías sensoriales, muchas de ellas establecidas mediante normativas específicas de un sector de aplicación, como por ejemplo en el sector de alimentación, donde se requiere un alimento o un simulante (UNE-ISO 13302:2008) o en el sector de alimentación, donde se realiza sobre el producto (VDA 270 o PV 3900, por ejemplo).



*Figura 2. Ejemplo de test sensorial.*

Las técnicas sensoriales, servirán principalmente para detectar si existe o no un problema de olor, requiriendo una técnica analítica, normalmente de tipo cromatográfica (en muchos casos con un detector tipo espectrofotómetro de masas) para detectar, identificar (en base a librerías, a patrones o directamente por la fragmentación de la sustancia) y cuantificar la sustancia o sustancias que lo provocan.



*Figura 3. Ejemplos de cromatogramas.*

Hay sustancias muy típicas en plásticos que pueden dar lugar a olores característicos, como por ejemplo la oxidación de poliolefinas que puede producir heptanal, octanal y nonanal, principalmente. Estas sustancias son aldehídos que presentan olores intensos, afrutados y céreos, que variarán en función de la concentración de cada una de las sustancias. La generación de las mismas (y por tanto de su olor característico) se puede reducir o evitar mediante la adecuada monitorización de temperaturas y tiempos de procesado y aumentando la aditivación; se evita así la oxidación de la poliolefina durante su procesado.

#### Establecer límite aceptable

Una vez determinado cuál es la sustancia o sustancias que dan el problema a reducir es necesario establecer cuál es el límite aceptable de reducción.

En este sentido este límite puede venir dado por, entre otras:

- Una legislación de producto (por ejemplo la suma de los niveles de concentración de plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente presentes en los envases o sus componentes no puede superar las 1000ppm).

- Un acuerdo voluntario (por ejemplo, el acuerdo Vinyl Plus establece la sustitución de estabilizantes de plomo por estabilizantes de calcio en la formulación de plásticos de PVC). En el período 2007-2012, el consumo de estabilizantes de plomo, en la UE-27, se redujo en 76.364 toneladas sustituyéndose por estabilizantes basados en calcio, lo que supuso que estos últimos aumentaran en este periodo en 29.470 toneladas, en la UE-27 más Noruega, Suiza y Turquía).
- Un umbral olfativo (por ejemplo, el acetato de n-butilo, disolvente empleado en la impresión de materiales plásticos, tiene un umbral olfativo de 0.39 ppm).

### Búsqueda de soluciones.

Es necesario buscar la solución adecuada a cada caso.

Existen diferentes alternativas que pueden ser aplicadas en el caso de materiales plásticos.

1. Separación en origen. Es evitar el problema de la contaminación; prevenir. Si existen diferentes fracciones, no mezclarlas para así evitar que la contaminación alcance una mayor cantidad. Por ejemplo, no mezclar residuos plásticos de carácter pre-consumo con los post-consumo, estando estos últimos más contaminados y en general presentando mayor probabilidad de olor.

Esta separación en origen viene de la mano de la propia separación de fracciones en el propio reciclado. Hay equipamiento en el mercado que es capaz de detectar y sacar del flujo materiales contaminantes (otros materiales) o plásticos que tengan ciertos contaminantes. La idea es conseguir flujos limpios de reciclado, que den materiales reciclados más puros.

2. Acciones en lavadero. Durante el proceso de reciclado de materiales plásticos, muchos residuos necesitan ser lavados. Es posible ajustar parámetros y emplear detergentes u otras sustancias o mezclas de limpieza que permiten mejorar las características del material, eliminando entre otras características el olor. Este lavado químico es útil emplearlo cuando el lavado en frío con fricción no es suficiente para extraer una contaminación en particular (por ejemplo los adhesivos de etiquetas para residuos de botellas de HDPE, polietileno de alta densidad, o de PET, polietileno tereftalato).

Entre otros aspectos, hay que tener en cuenta que los agentes químicos empleados deben: ser compatibles con el polímero, eliminar eficientemente el contaminante y proporcionar un material reciclado con una calidad adecuada.

3. Empleo de adsorbentes de olor. Existen diferentes adsorbentes que retienen las sustancias causantes del problema y que por tanto reducen el mismo. Es el caso de las zeolitas (aluminosilicato microporoso) o el carbón activo. Estos adsorbentes, se suelen adicionar en una proporción de un 3-5%. En algunos casos presentan el problema de una baja compatibilidad, una posible pérdida de propiedades mecánicas y ópticas del producto (que en ocasiones puede ser crítica) y una baja-media eficacia.
4. Empleo de enmascaradores de olor. Ante un aroma desagradable, muchas veces se tiende a añadir otro que proporcione uno agradable (por ejemplo: menta, rosas,

limón, entre otros). Aunque hay una tendencia de uso de estas sustancias, los efectos no suelen ser buenos debido a que el olor es una suma de las percepciones. Son adecuados para cuando la muestra inicialmente no presenta olor.

5. Uso de aditivos tipo agentes de arrastre. Existe una serie de aditivos que hacen un efecto extrayente en maquina de extrusión/compounding; en la línea de reciclado o en la de transformación del material reciclado. Estos aditivos normalmente trabajan en dos fases: en la primera el carrier o soporte libera la sustancia activa del aditivo y en combinación con la temperatura y la fuerza de cizalla genera una microespuma que humecta de forma eficaz las sustancias que provocan el olor, en la segunda fase se produce la desgasificación al final de la extrusora, donde la microespuma colapsa y el vapor que contiene los componentes volátiles se extrae de la extrusora.

Este tipo de medida es fácil de implementar, no requiriendo una inversión adicional de maquinaria. En principio no tiene influencia adicional en las propiedades mecánicas y ópticas de las piezas.

6. Aplicación de vacío en extrusión. Esta técnica consiste en la extracción de los compuestos volátiles que se liberen durante el calentamiento, así como el agente de extracción que se haya inyectado.

Se recomienda usar alto vacío, por debajo de -50mbar, para lograr una máxima extracción de las sustancias volátiles.

La maquinaria con la que se realiza este proceso de devolatilización puede ser: extrusora mono-husillo (puede usarse para este propósito pero su inferior superficie, su menor capacidad de mezcla y su husillo no modular la hacen menos efectiva), doble-husillo (mucho más apropiada, ya que por su alta versatilidad permite la desgasificación en múltiples puntos, así como la incorporación de un/unos agente/s de extracción a través de un/os puerto de inyección) y otras extrusoras como las planetarias (gran tiempo de residencia, mucha superficie de contacto; a priori buen comportamiento). Requiere bombas de vacío.

7. Empleo de materiales extrayentes. Al igual que la anterior, es una técnica de devolatilización o desgasificación. Consiste en la inyección de un agente removedor o de extracción. Este agente es una sustancia que se introduce en la extrusora, ya sea en forma de gas o líquido, difundándose en el material fundido y facilitando la liberación de los volátiles atrapados y por tanto su extracción. Los agentes más usados son: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (supercrítico o no) y agua, aunque se pueden emplear otros que tengan buena difusividad en el polímero y se volatilicen a las temperaturas de procesado como por ejemplo alcoholes.

Tras el empleo de materiales extrayentes es necesaria una desgasificación residual en la zona final del proceso.

Requiere, como periféricos, una bomba de inyección de gas o líquido, y bombas de vacío.



*Figura 4. Vacío e inyección múltiple.*

Todas las alternativas que se pueden aplicar, deben ser analizadas no solamente desde el punto de vista técnico, sino también desde el ambiental y el económico. Es necesaria una solución a medida a cada caso concreto.

#### Aplicar sobre muestra controlada contaminada

Una vez seleccionada la tecnología a aplicar (o varias tecnologías combinadas) se debe obtener una muestra de partida adecuada para poder comprobar cómo disminuye la sustancia causante del problema.

Al tratarse de un material reciclado, puede no ser homogénea la contaminación por un lado y por otro puede llevar otra serie de sustancias que enmascaren los resultados; es pues interesante trabajar con una muestra controlada. Esta muestra se caracterizará por tener propiedades similares a la reciclada, pero una gran homogeneidad; por esta razón suele ser un polímero virgen (con mismo rango de índice de fluidez, viscosidad intrínseca, densidad, etc.).

Este material, se contaminará con una serie de patrones a una concentración determinada, para simular la muestra real.

Existen muchas formas de producir la contaminación, aunque para este tipo de muestras es adecuado, tal como sugiere la FDA, adicionar los contaminantes seleccionados y preparar la muestra mediante una agitación periódica a una temperatura de 40-45°C durante 14 días. La contaminación se analiza, durante este periodo por cromatografía de gases y se comprueba que en el mismo se alcanza una saturación.



*Figura 5. Montaje de contaminación.*

Los contaminantes añadidos representan las sustancias que han causado el problema. Si se desconoce cuál o cuáles son, se recomienda el uso de patrones que cubran todo el rango de posibles contaminantes y que sean representativos. Estos suelen seleccionarse mediante los siguientes criterios:

- Polaridad.
- Peso molecular.
- Volatilidad.

Una mezcla de patrones, que suele ser adecuada para un gran número de casos es 1% benzofenona, 10% cloroformo, 10% tolueno y 1% fenilciclohexano (el porcentaje se expresa en relación a la muestra a contaminar, en peso). Como base o disolvente portador de los contaminantes se aconseja isopropanol.

Una vez la muestra está contaminada, se analiza el grado de contaminación y luego se le aplica la técnica o técnicas elegidas. Los parámetros de operación de la misma se optimizan para esa muestra. Tras la misma se vuelve a analizar, esta vez, la muestra descontaminada. Los resultados analíticos proporcionan la eficacia de la descontaminación y demuestran si se han alcanzado los objetivos de descontaminación establecidos.

### Aplicar sobre muestra real.

Los resultados obtenidos son aplicados en muestras reales para ver la eficacia del proceso de descontaminación sobre materiales reciclados habituales.

### **3. Resultados y conclusiones.**

La metodología anteriormente explicada ha sido de aplicación en numerosas muestras de materiales reciclados, para la obtención de la mejora de sus propiedades. Los resultados han sido satisfactorios para muestras de polietileno, polietilentereftalato y poliestireno que presentaban olor característico.

La reducción del olor se ha llevado a cabo hasta niveles aceptados por catas organolépticas.

Algunos resultados obtenidos (teniendo en cuenta otros parámetros como material de procedencia alimentaria) han demostrado que algunas técnicas de descontaminación como por ejemplo la aplicación de vacío o desgasificación, han eliminado contaminantes hasta niveles (por encima del 98% en determinadas sustancias) que son aceptables para contacto con alimento (asegurando una seguridad alimentaria según la legislación vigente).

*Tabla 1. Eficacia de descontaminación mediante desgasificación.*

Contaminante	% Reducción (Eficacia)
Benzofenona	98,43
Cloroformo	99,04
Tolueno	98,44
Fenilciclohexano	99,98

Estas misma metodología y algunas de estas tecnologías se están aplicando en proyectos de investigación que pueden ampliar la aplicación actual de los materiales reciclados.

#### 4. Bibliografía.

AENOR, 2008. UNE-ISO 13302:2008 Análisis sensorial. Métodos para la evaluación de las modificaciones producidas en las sensaciones olfato-gustativas de los productos alimenticios debidas al envase.

VDA-270. Determination of the odour characteristics of trim materials in motor vehicles. European.

PV 3900. Odor test. VW.

Vinyl Plus, 2013. "Progress Report 2013. Reporting on the activities of the year 2012". Vinyl Plus. Committed to Sustainable Development.

UE, 94. Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994, relativa a los envases y sus residuos (y sus actos modificativos). DO L 365 de 31.12.1994.

Patente Europea Nº de publicación: 2 102 083. Titular: Basf Aktiengesellschaft. Fecha de publicación de la solicitud: 21.09.94. Procedimiento para la desodoración de piezas moldeadas de plástico celular usadas, en particular de cajas de plástico.

Jornada Técnica: Tecnologías de descontaminación y eliminación de sustancias en materiales plásticos. AIMPLAS. Valencia, 16 de Septiembre de 2014.

FDA, 1992, "Points to Consider for the Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations"

FDA, 2006 "Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations".

ILSI, 1998 "Recycling of Plastics for Food Contact Use"

Fraunhofer IVV y Coca-Cola, 2004 "Guidance and Criteria for Safe Recycling of Post Consumer Polyethylene Terephthalate (PET) into New Food Packaging Applications".

UE, 2008. "Reglamento (CE) Nº 282/2008 de la Comisión de 27 de marzo de 2008 sobre los materiales y objetos de plástico reciclado destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se modifica el Reglamento (CE) no 2023/2006". Diario Oficial de la Unión Europea. 28.3.2008. L86

UE, 2011. "Reglamento (UE) Nº 10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos". Diario Oficial de la Unión Europea. 15.1.2011. L12.