

Una aproximación práctica para el diseño de un proceso de reciclado de polímeros mediante disolución

Gutierrez, C^b, García M.T.^a, Gracia, I.^a, de Lucas, A.^a, Rodríguez, J. F.^{b,*}

^aDepartamento de Ingeniería Química. ^bInstituto de Tecnología Química y del Medioambiente (ITQUIMA). Universidad de Castilla-La Mancha. Facultad de C. C. Químicas. Avda. Camilo José Cela 12, 13071 Ciudad Real, Spain.

A practical approximation to design a process for polymers recycling by dissolution

Una aproximació pràctica per al disseny d'un procés de reciclatge de polímers mitjançant dissolució

Recibido: 12 de noviembre de 2010; Aceptado: 28 de julio de 2011

RESUMEN

La cantidad de residuos plásticos producidos en los últimos años se ha visto incrementada debido a la variedad de usos y las buenas propiedades que éstos presentan. Por este motivo, es necesario ofrecer soluciones que permitan un reciclaje adecuado a cada tipo de residuo, siguiendo con las normativas vigentes. Entre las alternativas desarrolladas se encuentran el reciclado mecánico, químico y la incineración, sin embargo, estos métodos cuentan con determinados inconvenientes que dificultan su aplicación. Para solventar éstos, se propone el tratamiento de los residuos mediante disolución, lo que implica la selección adecuada del mejor disolvente, con el objetivo de tratar la máxima cantidad de plástico posible. Esta selección se desarrolla siguiendo una serie de modelos teóricos que permiten el cálculo del parámetro de solubilidad (d), y su interpretación a través de distintos métodos gráficos que permiten seleccionar de manera sencilla los disolventes más adecuados. Por último, también se muestran estrategias de cálculo para conocer las condiciones de operación que vienen definidas por una concentración y temperatura críticas, que limitan la región en la que la disolución permanece estable, y por tanto, es posible realizar el proceso de reciclado.

Palabras clave: Residuos plásticos, parámetros de solubilidad, condiciones de operación.

SUMMARY

In the last years, plastic wastes have increased as a consequence of their wide uses and properties. By this reason, solutions to promote plastics recycling are necessary to assure compliance with current legislation. Different alternatives are known, such as mechanical and chemical recycling and incineration; nevertheless, these methods present several disadvantages to be applied. In this work, the treatment of plastic wastes by dissolution is proposed as an adequate choice. The solvent selection is a crucial step to carry out the process with the aim of manage maximum amount of wastes. This selection is based on

different theoretical model, that provide values of the solubility parameter (d) which are interpreted by graphical methods. Finally, operating conditions can be calculated following strategies to define critical temperature and concentration which limit the stable region of the dissolution, and therefore, the proper conditions to carry out the recycling process.

Keywords : Plastic wastes, solubility parameters, operating conditions.

RESUM

La quantitat de residus plàstics produïts en els últims anys s'ha vist incrementada a causa de la varietat d'usos i les bones propietats que presenten. Per aquest motiu, cal oferir solucions que permetin un reciclatge adequat a cada tipus de residu, seguint amb les normatives vigents. Entre les alternatives desenvolupades es troben el reciclatge mecànic, químic i la incineració, però, aquests mètodes presenten determinats inconvenients que dificulten la seva aplicació. Per solucionar aquests inconvenients, es proposa el tractament dels residus mitjançant dissolució, el que implica la selecció adequada del millor disolvent, amb l'objectiu de tractar la màxima quantitat de plàstic possible. Aquesta selecció es desenvolupa seguint una sèrie de models teòrics que permeten el càlcul del paràmetre de solubilitat (δ), i la seva interpretació a través de diferents mètodes gràfics que permeten seleccionar de manera senzilla els disolvents més adequats. Finalment, també es mostren estratègies de càlcul per conèixer les condicions operatives que vénen definides per una concentració i temperatura crítiques, que limiten la regió en la qual la dissolució roman estable, i per tant, és possible realitzar el procés de reciclatge.

Paraules clau: Residus plàstics, paràmetres de solubilitat, condicions d'operació

*Corresponding author: juan.rromero@uclm.es;
Phone: +34926295300/6345; Fax: +34926295256

1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos están presentes en todos los ámbitos de la sociedad y en sectores tan variados como la agricultura, la industria, la medicina o el transporte, por las buenas propiedades que presentan: versatilidad, durabilidad, ligereza, etc. De forma paralela a su producción, la cantidad de residuos se ha visto incrementada, por lo que en los últimos años, ante la imposibilidad de asumir los mismos, se hace cada vez más patente la necesidad de una gestión mejorada de éstos. Por lo general, no existen imposiciones legales que determinen la aplicación de una u otra alternativa de gestión a un residuo determinado, aunque sí una recomendación normativa sobre el orden de prioridad entre ellas, en la que la regeneración, es la definida por la normativa europea como prioritaria (Directiva 91/156/CEE).

Por tanto, el desarrollo de una tecnología que permita el reciclaje integral de los residuos plásticos, es una contribución fundamental para la reducción del impacto medioambiental de éstos, además de ser un objetivo tecnológico prioritario para las grandes compañías productoras de materias primas.

Las dos principales vías para el tratamiento de este tipo de residuos son la recuperación de energía y el reciclado mecánico. La valorización energética se realiza mediante incineración de los residuos, aunque cuenta con una fuerte oposición social y una legislación que limita la emisión de CO₂. En cuanto al reciclado mecánico, a pesar de ser una técnica muy utilizada, los productos obtenidos son generalmente más caros que el plástico virgen y se requiere que el residuo de partida sea muy "limpio" y de alta calidad (Sadrmohaghegh y col., 1983; Scoot, 1999).

Debido a los inconvenientes citados, en los últimos años se están desarrollando métodos basados en el tratamiento con disolventes. Esta técnica además, de proporcionar un polímero de alta calidad (Kampouris y col., 1987, 1988; Noguchi y col., 1998 parte 1,2,3) posee otra ventaja frente a los procesos anteriores ya que también puede tratar plásticos "sucios" mediante el uso de un disolvente selectivo. Además, si este tratamiento de disolución de los plásticos se hiciese en el mismo punto de recogida, se minimizarían los costes de transporte, ya que mediante el proceso de disolución se consigue reducir el volumen de los mismos en 1/100.

Son muchos los disolventes potenciales que pueden utilizarse (Miller-Chou y Koenig, 2003), aunque normalmente se han usado compuestos aromáticos como el xileno, el benceno y el tolueno. Concretamente, Poulakis y Paspapyrides (1997) han usado el xileno y la acetona para reciclar residuos de polipropileno (PP), comprobando que las propiedades del polímero no se ven afectadas tras varios ciclos de reciclado. Recientemente, Koderá y col. (2005) han desarrollado un proceso para el reciclaje de poliestireno (PS) hasta el nivel de unidad de demostración, en el que se utilizan disolventes derivados de la pirólisis de los propios residuos de poliestireno, para reducir el volumen de plástico. Sin embargo, la utilización de este tipo de disolvente conduce a la obtención de un poliestireno de baja calidad que se degrada térmicamente en presencia de catalizador.

En los últimos años y con objeto de desarrollar tecnologías medioambientalmente aceptables se están desarrollando nuevos procesos que utilizan disolventes no tóxicos, entre los que se encuentran los aceites terpénicos, que presentan una elevada capacidad de disolver los residuos sin mermar las características del polímero recuperado (Noguchi y col., 1998, parte 1, 2, 3; Hattori y col., 2008; García y col., 2008, 2009a, 2009b).

Debido a la gran variedad de polímeros con estructuras y propiedades físicas y químicas, muy distintas, es difícil establecer un disolvente universal para todos ellos, además la información experimental disponible en bibliografía es escasa y está limitada a un rango muy bajo de sistemas polímeros/disolventes.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es presentar una metodología sencilla que permita la selección de un disolvente óptimo, y determinar los parámetros necesarios para el diseño de un proceso de reciclado de polímeros de forma viable y medioambientalmente sostenible. Para ello, se utilizará el criterio del parámetro de solubilidad de Hildebrand, presentando distintos métodos para su cálculo. Además, se establecerán los límites de operación (concentración crítica) a través de las propiedades termodinámicas del sistema, que definirán el rango de trabajo del proceso de reciclado.

1.1 Parámetros de solubilidad

El proceso de disolución de un polímero está regido por la energía libre de mezcla:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad [1]$$

dónde ΔG_m es la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔH_m es la variación de la entalpía de mezcla, T es la temperatura y ΔS_m es la variación de la entropía de mezcla. En este proceso, la contribución entrópica es siempre negativa, por lo que el valor de entalpía es el que marca el signo de la energía libre de Gibbs. Hildebrand y Scott (1950) y Scatchard (1949) relacionaron la entalpía con los parámetros de solubilidad a través de la densidad de energía cohesiva (CED), que es la energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares por unidad de volumen, como muestra la expresión [2] dónde V_{mix} es el volumen de la mezcla, ΔE_i^v es la energía de vaporización de la especie i , V_i es el volumen molar de la especie i , ϕ_i es la fracción volumétrica de la especie i en la mezcla, ΔE es la energía de cohesión, V es el volumen molar, ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura.

Debido a la relación establecida entre el parámetro de solubilidad y δ , los líquidos con parámetros de solubilidad similares dan lugar a $\Delta G < 0$. Por tanto, los polímeros se disolverán en aquellos disolventes, cuyos parámetros de solubilidad sean lo más parecidos a los suyos.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que esta aproximación tan sólo es válida para disoluciones ideales, en las que las moléculas no cuentan con enlaces polares, puentes de hidrógeno, ni otras interacciones específicas. Hansen (2007) amplió el concepto de parámetro de solubilidad, para lo que propuso que éste fuera el resultado de la contribución de los enlaces intermoleculares que

$$\delta = \sqrt{\text{CED}} = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{vap}} - R \cdot T}{V}} = \sqrt{\frac{V_{\text{mix}} \cdot \left(\sqrt{\frac{\Delta E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{\Delta E_2}{V_2}} \right)^2 \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 - R \cdot T}{V}} \quad [2]$$

componen las moléculas, como se muestra a través de la expresión [3]:

$$\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad [3]$$

Cada término hace referencia a las distintas interacciones, así δ_d corresponde con las fuerzas no polares, también conocidas como de dispersión; δ_p es el término que representa a las fuerzas polares, producidas por dipolos permanentes y por último δ_h hace referencia a las interacciones moleculares por puentes de hidrógeno, que aunque son más débiles que los enlaces covalentes, tienen mayor importancia que las interacciones dipolo-dipolo. De igual modo que los δ_{total} para el polímero y el disolvente deben ser parecidos para que la disolución se produzca de manera espontánea, cuando se consideran parámetros de solubilidad parciales, debe haber similitud entre cada uno de los términos correspondientes al polímero y al disolvente.

2. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD

Los parámetros de solubilidad no están disponibles para todos los disolventes, además generalmente poseen una importante dispersión, por lo que es interesante comenzar por presentar los métodos de cálculo de los mismos. Estos métodos se clasifican en dos grandes grupos, los métodos aproximados y los de contribución de grupos, como se muestran en la Tabla 1.

Métodos aproximados.

El cálculo del parámetro de solubilidad a través de métodos aproximados ofrece un valor orientativo (Vanghan, 1985), pues se basa en la relación entre éste y algunas propiedades del compuesto estudiado, como son la temperatura de ebullición, el índice de refracción o la tensión superficial. Siguiendo las expresiones anteriores, se han calculado los parámetros de solubilidad para distintos disolventes utilizados habitualmente en procesos de disolución de polímeros (Tabla 2).

Tabla 1. Métodos de cálculo de los parámetros de solubilidad

Método	Autores	$\delta_{d,p,h}$	Basado en	Válido para	Parámetros de solubilidad totales y parciales	
Aproximados	Vanghan (1985)	No	Temperatura de ebullición, peso molecular, densidad, tensión superficial, volumen molar, constante dieléctrica, momento dipolar y energía de cohesión.	Disolventes	$\delta = \sqrt{\frac{23,7 \cdot T_B + 0,2 \cdot T_B^2 - 2950 - 1,986 \cdot T}{MW/\rho}}$ $\delta = 4,1 \cdot \left(\frac{\gamma}{V^{1/3}}\right)^{0,43}$ $\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{E}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - R \cdot T}{V}}$	$\delta_d = 2,24 + 53 \cdot X - 58 \cdot X^2 + 22 \cdot X^3$ $\delta_p = \sqrt{\frac{12108 \cdot (e-1) \cdot (n^2+2) \cdot u^2}{V^2 \cdot (2e+n^2)}}$ $\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2$
	Hildebrand (1950)	No	Energía de vaporización molar y volumen molar.	Disolventes	$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}}$	
	Small (1953)	No	Constante de atracción molar y volumen molar.	Disolventes	$\delta_{total} = \sqrt{\frac{\Delta E_V \cdot V_i}{V_i^2}} = \frac{\sum F_i}{V_i} = \frac{\rho_i \cdot \sum F_i}{MW}$	
Contribución de grupos	Hoflyzer y Van Krevelen (1976)	Sí	Constante de atracción molar para fuerzas de dispersión y polares, energía de vaporización y volumen molar.	Disolventes	$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}$ $\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}$ $\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}}$	
	Hoy (1985)	Sí	Fuerza de atracción total, volumen molar, temperatura crítica de Lydersen, peso molecular y densidad.	Disolventes	$\delta_{total} = \frac{F_t + 277}{V}$ $\log(\alpha) = 3,39066 \cdot \frac{T_B}{T_{CR}} - 0,15848 - \log\left(\frac{MW}{\rho}\right)$ $\frac{T_B}{T_{CR}} = 0,567 + \sum_z \Delta_T - \left(\sum_z \Delta_T\right)^2$ $\delta_d = \sqrt{\delta_{total}^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2}$ $\delta_p = \delta_{total} \cdot \sqrt{\frac{\sum_z F_p}{\alpha \cdot \sum_z F}}$ $\delta_h = \delta_{total} \cdot \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\alpha}}$	
				Polímeros	$\bar{n} = \frac{0,5}{\Delta^{(p)}}$ $\alpha^{(p)} = \frac{777 \cdot \Delta^{(p)}}{V}$ $\delta_d = \sqrt{\delta_{total}^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2}$ $\delta_p = \delta_{total} \cdot \sqrt{\frac{1}{\alpha^{(p)}} \cdot \frac{F_p}{F_t + 277/\bar{n}}}$ $\delta_h = \delta_{total} \cdot \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\alpha}}$	

Tabla 2. Parámetros de solubilidad calculados a partir de métodos aproximados.

Disolvente	δ_{total}^a (MPa ^{1/2})	δ_{total}^b (MPa ^{1/2})	δ_{total}^c (MPa ^{1/2})	δ_{total}^d (MPa ^{1/2})	δ_{total}^e (MPa ^{1/2})	δ_{total}^f (MPa ^{1/2})
Acetona	18,81±1,12	18,15±1,78	12,18±7,76	19,81±0,12	20,16±0,23	-
Tolueno	18,15±0,02	18,12±0,04	13,33±4,84	18,30±0,13	17,79±0,37	19,11±0,95
Cinamaldehido	22,98±0,87	20,25±3,59	15,13±8,71	17,39±6,45	-	22,65±1,19
Metanol	25,96±3,65	18,90±10,71	16,27±13,33	28,47±1,14	31,74±2,13	-
Anisol	14,81±4,65	18,31±1,15	13,67±5,79	16,68±2,78	18,98±0,48	14,21±5,25

a) Calculado mediante la temperatura de ebullición, el peso molecular y la densidad.

b) Calculado mediante la tensión superficial y el volumen molar.

c) Calculado mediante la constante dieléctrica, el momento dipolar y el índice de refracción.

d) Calculado mediante la valores de entalpía de vaporización recogidos en bibliografía

e) Calculado mediante valores de entalpía de vaporización obtenidos de un simulador comercial (HYSYS®)

f) Calculado mediante la valores de entalpía de vaporización con la expresión $\Delta H_{vap} = T_B^2 + 23,7 \cdot T_B - 2950$ [4]

Como se observa en la Tabla 2 hay una importante dispersión, especialmente en el caso de los parámetros de solubilidad calculados a partir de la constante dieléctrica, el momento dipolar y el índice de refracción, ya que al participar un mayor número de variables, el error global es la suma de todos los errores parciales que se cometen al determinar cada uno de los parámetros. Por este motivo, surgen como alternativa los métodos de contribución de grupos para el cálculo de los parámetros de solubilidad, tanto globales como parciales.

Métodos de contribución de grupos

Algunos autores, como Hildebrand y Small han desarrollado métodos basados en la contribución atómica de grupos para realizar el cálculo del parámetro de solubilidad total de manera más rigurosa. Estos métodos consisten en dividir una molécula en sus grupos funcionales, suponiendo que cada grupo se comporta de un mismo modo, independientemente de la molécula a la que pertenecen (Torrente, 2008).

El método de Hildebrand se basa en la suposición de que el parámetro de solubilidad se relaciona con la densidad de energía cohesiva (CED) como se mostró en la expresión [2]. Es válido para disoluciones formadas por moléculas cuya polaridad es baja, aunque se ha usado en otros casos obteniendo resultados aceptables debido a la anulación de errores.

En bibliografía (Brandrup, 1999) se encuentran los datos tabulados de la energía de vaporización por mol DE_v , para cada grupo atómico, así como su volumen molar, por lo que el parámetro global de solubilidad, se calcula como el cociente entre ambos.

Por otro lado, el método de Small se basa en medidas de entalpía de vaporización y en variables como la CED, el volumen molar y las constantes de atracción molares para determinar el parámetro de solubilidad total.

Para el cálculo de los parámetros de solubilidad parciales, Hoftzyer y Van Krevelen, (1976) también han desarrollado los métodos de contribución de grupos, en los que las variables que participan son determinadas experimentalmente para los distintos grupos funcionales. Siguiendo el método propuesto se lleva a cabo el cálculo del parámetro de solubilidad, tanto total como parcial, para el caso del cinamaldehído.

Otro método que permite el cálculo de los parámetros de solubilidad parciales fue desarrollado por Hoy (Brandrup, 1999), que introdujo el concepto de material "camaleónico" que es aquel que adopta el carácter del entorno que lo rodea. Hoy determina parámetros no polares, polares e interacciones por puentes de hidrógeno, mediante un método semiempírico, a partir del conocimiento del parámetro de solubilidad total. Además, este método también se ha definido para el cálculo de los parámetros de solubilidad de polímeros amorfos, a través de expresiones muy similares a las usadas para el caso de los disolventes, como se mostró en la Tabla 1. Aplicando ambos métodos a los disolventes citados, se obtienen los resultados mostrados en la Tabla 4.

Para evaluar la solubilidad de los polímeros en los disolventes seleccionados, también es necesario conocer los parámetros de solubilidad de éstos, que se obtienen a partir de datos experimentales recogidos en bibliografía, o aplicando el método de Hoy, como se ha citado anteriormente (Tabla 5).

Tabla 3. Determinación estructural de cinamaldehído siguiendo el método de Hoftzyer y Van Krevelen.

Grupos	$F_d (J^{1/2} \cdot cm^{3/2}/mol)$	$F_p (J^{1/2} \cdot cm^{3/2}/mol)$	$E_{hi} (J/mol)$
-CHO	470	800	4500
(2) -CH=	200	0	0
Fenilo	1430	110	0
$\delta_{total} (MPa^{1/2})$	$\delta_d (MPa^{1/2})$	$\delta_p (MPa^{1/2})$	$\delta_h (MPa^{1/2})$
21,10	19,06	6,69	6,11

Tabla 4. Cálculo de parámetro de solubilidad de distintos disolventes a partir de métodos de contribución de grupos.

Disolvente	Hoftzyer & Van Krevelen				Hoy			
	$\delta_d (MPa^{1/2})$	$\delta_p (MPa^{1/2})$	$\delta_h (MPa^{1/2})$	$\delta_{total} (MPa^{1/2})$	$\delta_d (MPa^{1/2})$	$\delta_p (MPa^{1/2})$	$\delta_h (MPa^{1/2})$	$\delta_{total} (MPa^{1/2})$
Acetona	15,39	10,49	5,22	19,34±0,59	14,03	10,73	15,56	23,54±3,61
Tolueno	17,41	1,03	0	17,44±0,73	17,44	8,45	7,21	20,68±2,51
Cinamaldehído	19,06	6,69	6,11	21,10±2,75	15,80	12,10	10,26	22,39±1,45
Metanol	15,55	12,34	22,22	29,80±0,19	13,31	14,35	31,31	36,93±7,32
Anisol	17,93	3,82	5,25	19,08±0,38	16,82	10,15	9,14	21,67±2,21

Tabla 5. Parámetros de solubilidad obtenidos en bibliografía (Billmeyer, 1984).

Polímero	$\delta_{total} (MPa^{1/2})$	$\delta_{calculado} (MPa^{1/2})$	Polímero	$\delta_{total} (MPa^{1/2})$	$\delta_{calculado} (MPa^{1/2})$
Poli(etileno)	16,16	35,10	Poli(tereftalato de etilenglicol)	21,89	26,47
Poli(stireno)	17,60	23,93	Nylon-66	27,83	26,65
Poli(metacrilato de metilo)	18,62	24,56	Poli(acrilonitrilo)	31,51	40,38
Poli(cloruro de vinilo)	19,44	33,58			

Hay que resaltar que existen una gran variedad de referencias debido a todas las características que participan en la formación del polímero, como son el peso molecular, el índice de polidispersidad, la isomería, las microconformaciones y el grado de entrecruzamiento (Bernardo y Vesely, 2007), como se observa en la Tabla 5.

Una vez conocidos los parámetros de solubilidad parciales para cada disolvente, hay que seleccionar cuáles de ellos son los más apropiados para disolver cada uno de los polímeros, ya que no existe un disolvente universal para todos ellos. Hay que considerar que aquellos que tengan una polaridad baja, se disolverán mejor en los disolventes cuyo δ_p y δ_h sean menores. Por el contrario, los polímeros que presentan grupos polares en su estructura, se solubilizarán en los disolventes que tengan mayores valores de δ_p y δ_h (García y col., 2009a).

3. MÉTODOS GRÁFICOS PARA LA SELECCIÓN DEL DISOLVENTE IDÓNEO

Para determinar qué disolvente es el más apropiado para disolver un determinado polímero, se han desarrollado distintos métodos gráficos.

El primero de ellos fue desarrollado por Crowley y col. (1967). En este método se representan en un diagrama tridimensional los tres componentes del parámetro de solubilidad total, tanto del disolvente como del polímero, de tal modo que los mejores disolventes son aquellos cuyo localizador está más cercano al polímero. En la Figura 1 se ha representado el caso concreto del PS con los disolventes evaluados anteriormente y cuyos parámetros de solubilidad se han recogido en la Tabla 4.

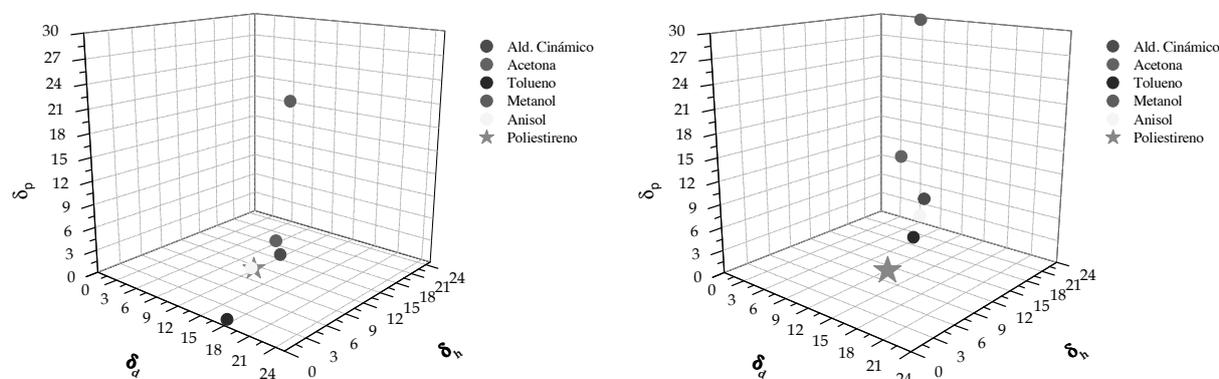


Figura 1. Método gráfico desarrollado por Crowley y col. (1967) a partir de los valores calculados con el método de Hoftzyer & Van Krevelen (izqda.) y Hoy (dcha.).

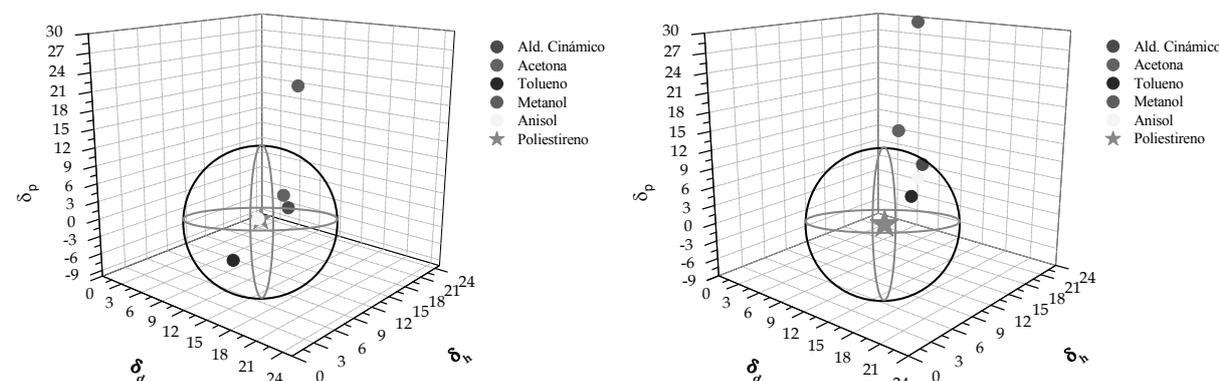


Figura 2. Método gráfico desarrollado por Hansen y col. (2007) a partir de los valores calculados con el método de Hoftzyer & Van Krevelen (izqda.) y Hoy (dcha.).

De acuerdo con la Figura 1 se observa que los disolventes más adecuados para disolver el PS son el anisol y el tolueno, por el contrario, el metanol es el menos recomendable. Para determinar cuantitativamente cómo de cercano debe estar el localizador del disolvente al del polímero, Hansen (2007) desarrolló un nuevo método. Consiste en una representación tridimensional de los parámetros de solubilidad, a la que se incorpora una esfera, cuyo centro corresponde con el parámetro de solubilidad del polímero y cuyo radio se llama *radio de interacción*, R_o .

Para el cálculo de la distancia entre cualquier disolvente y el centro de la esfera, se define el *radio de alcance* (R_a) que se calcula a través de la expresión [5]:

$$R_a^2 = 4 \cdot (\delta_{D,p} - \delta_{D,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2 \quad [5]$$

Pues bien, todos aquellos disolventes cuyo parámetro de solubilidad se localicen dentro de la esfera son buenos disolventes y los que no, son disolventes poco recomendables, como se representa en la Figura 2.

Además, mediante este método se establece un criterio numérico a través del número RED (diferencia de energía relativa) definido como el cociente entre la distancia al centro de la esfera y el radio de interacción del polímero. De esta forma, un número de RED igual a 0, implica que no hay diferencia de energía entre el polímero y el disolvente, por el contrario cuando el número de RED es igual o cercano a 1, se encuentra en el límite de la solubilidad y a medida que va aumentando, el polímero se hace cada vez más insoluble en el disolvente. En la Tabla 6 se muestra el valor de dicho parámetro para el caso de los disolventes estudiados y el poliestireno.

Tabla 6. Parámetro de RED según el método de Hansen.

Disolventes	RED ^a	RED ^b
Acetona	0,634	1,152
Tolueno	0,472	0,384
Cinamaldehído	0,281	0,817
Metanol	1,545	2,335
Anisol	0,037	0,596

a) Parámetros de solubilidad calculados con el método de Hořtzyer & Van Krevelen.

b) Parámetros de solubilidad calculados con el método de Hoy.

4. LÍMITES DE OPERACIÓN: CONCENTRACIÓN CRÍTICA

Una vez conocidos qué disolventes son los más adecuados para desarrollar el proceso de reciclaje de un polímero mediante disolución, es especialmente importante delimitar las condiciones en las que la región homogénea es estable, ya que es en esta zona en la que se puede llevar a cabo el proceso evitando la separación de fases. Esta región está caracterizada por una concentración crítica, dependiente de la temperatura.

En cualquier caso, esta separación de fases tiene lugar cuando el coeficiente de actividad a dilución infinita (Ω_1^∞) supere un determinado valor, así:

- $\Omega_1^\infty < 6$: buena miscibilidad.
 - $6 \leq \Omega_1^\infty < 8$: miscibilidad intermedia, el sistema puede evolucionar hacia la separación de fases.
 - $8 \leq \Omega_1^\infty$: miscibilidad pobre, los componentes sólo son miscibles en un rango de concentración limitada; este rango será menor a medida que aumenta Ω_1^∞ .
- Es decir, cuando el coeficiente de actividad a dilución infinita presenta un valor superior a 6, la disolución ha alcanzado la concentración crítica, por lo que comenzaría a producirse la precipitación del polímero. Para su cálculo se utiliza la expresión desarrollada por Flory-Huggins (1941):

$$\ln \Omega_1^\infty = 1 - \frac{MW_1}{MW_2} + MW_1 \cdot \alpha_{12} \quad [6]$$

dónde α_{12} se calcula a partir del modelo de Holten-Anderson (1998).

$$\ln \alpha_{12} = \ln \Omega_1 \cdot w_1 = \ln w_1 + 1 - \frac{w_1}{x_1} + MW_1 \cdot \alpha_{12} \cdot w_2^2 \quad [7]$$

$$\alpha_{12} = \gamma_1 \cdot x_1 = \Omega_1 \cdot w_1 \rightarrow \Omega_1 = \gamma_1 \cdot \frac{x_1}{w_1} \quad [8]$$

Para el cálculo de las variables anteriores, también se utiliza el modelo de Flory-Huggins:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\Phi_1}{x_1} + X_{12} \cdot \Phi_2^2 \quad [9]$$

dónde γ_1 es el coeficiente de actividad molar del disolvente, Φ_1 es la fracción volumétrica del disolvente¹, Φ_2 es la fracción volumétrica del polímero, x_1 es la fracción molar del disolvente y X_{12} es el parámetro de interacción de Flory-Huggins, que mide la compatibilidad entre el disolvente y el polímero independientemente de su concentración. Para disoluciones con un comportamiento alejado

¹ Las fracciones volumétricas y molares tanto del disolvente como del polímero, se calculan a partir de los datos de solubilidad obtenidos experimentalmente.

de la idealidad, como es el caso de las disoluciones poliméricas, este parámetro se calcula siguiendo la expresión:

$$X_{12} = \alpha \cdot \frac{V}{R \cdot T} \cdot [(\delta_{D,d} - \delta_{P,d})^2 + 0,25 \cdot (\delta_{D,p} - \delta_{P,p})^2 + 0,25 \cdot (\delta_{D,h} - \delta_{P,h})^2] \quad [10]$$

dónde α es una variable de ajuste conocida como parámetro de interacción (Lindvig y col, 2002).

Para calcular el límite de la región homogénea, basta con resolver el modelo de Flory-Huggins asignando a Ω_1^∞ el valor de 6.

5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONCENTRACIÓN CRÍTICA

De acuerdo con la teoría de Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941) que describe el equilibrio termodinámico a presión constante para mezclas polímero-disolvente, la energía libre por unidad de volumen, se calcula siguiendo la expresión:

$$\left[\frac{\Delta G_m}{R \cdot T} \right] = \left(\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \quad [11]$$

Los dos primeros términos que se encuentran a la derecha del signo igual de la expresión reflejan la entropía de mezcla, que es siempre negativa (Eastwood y col., 2005). El último término representa la entalpía de mezcla (ΔH_m) que se puede calcular mediante la expresión:

$$\Delta H_m = \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad [12]$$

Como ya se ha comentado, el término X_{12} expresa la interacción entre dos moléculas diferentes, este parámetro será positivo cuando no se produzca la mezcla (Icoz, 2007), por lo que, cuanto menor sea su valor, mejor será la solubilidad. Se ha establecido una relación lineal entre X_{12} y la inversa de la temperatura [10], así, cuando ésta aumenta, la solubilidad se ve favorecida (Kim y col, 1998; Ovejero y col, 2007), independientemente del polímero y el disolvente estudiados (figura 3).

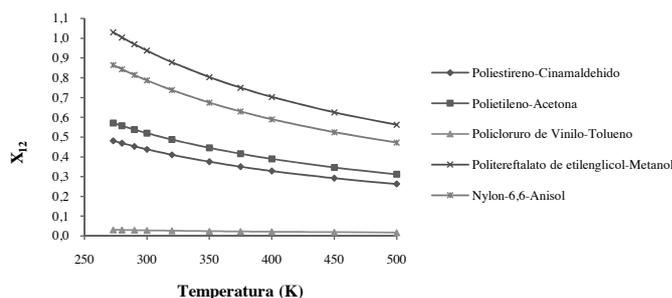


Figura 3. Evolución del parámetro de Flory-Huggins con la temperatura.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que en las disoluciones poliméricas que presentan miscibilidad parcial, se distinguen dos límites, la temperatura crítica de la disolución superior (UCST) y la inferior (LCST) (Jiang y col., 2003; Imre y col., 2004). Cuando se superan éstos, surgen problemas de operación debido a la precipitación del polímero.

Hay tres métodos para el cálculo de la temperatura crítica, como se recoge en la Tabla 7.

El método de Holten-Anderson y Eng (1988) es una particularización del modelo de Flory-Huggins, que se considera válido para disoluciones poliméricas en el rango de

Autores	Expresiones para el cálculo de la temperatura crítica
Holten-Andersen y col. (1988)	$\Omega_1^\infty(T) = 3,669 \cdot \left[\frac{\Omega_1^\infty(T_0)}{3,669} \right]^{T_0/T}$
Imre y Van Hook (2001)	$UCST = 2 \cdot \left[\frac{(\delta_{d,P} - \delta_{d,D})^2 + \delta_{p,P}^2 - 2 \cdot \psi_{P-D}}{R} \right] \cdot \left[\frac{V_P \cdot V_D}{(\sqrt{V_P} \cdot \sqrt{V_D})^2} \right]$ $\psi_{P-D} = 0,396 \cdot \delta_{p,P}^2 \quad (\text{Sólo hidrocarburos})$
Gharagheizi y col. (2009)	$\theta(UCST)[K]$ $= 1525,4392(\pm 82,6631) + 178,1497(\pm 47,5914) \cdot X4A_P$ $+ 73,1814(\pm 10,5220) \cdot IVDE_P - 801,022(\pm 189,2475) \cdot SPAM_P$ $- 1225,8276(\pm 130,9757) \cdot FDI_P + 324,0948(\pm 29,4254) \cdot K_{SP}$ $+ 121,3236(\pm 10,6136) \cdot BELm7_D - 70,0030(\pm 16,7255) \cdot Mor16u_D$ $- 45,78383(\pm 11,58647) \cdot Mor11m_D - 12,077(\pm 1,87561) \cdot H - 051_D$

Tabla 7. Métodos de cálculo de la temperatura crítica.

Tabla 8. Comparación del método de Gharagheizi y Sattari (2009) con los datos experimentales para distintos sistemas polímero/disolvente.

Polímero	Disolvente	UCST experimental (K)	UCST predicción (K)	Error (%)
Polietileno	Anisol	426,65 ^a	414,49	2,85
Polipropileno	Dibenciléter	456,40 ^a	438,86	3,84
Poliestireno	Ciclohexano	306,51 ^b	282,77	7,74
Poli(metacrilato de metilo)	Acetonitrilo	314,00 ^c	272,29	13,28

a. Nakajima, A. y col., 1966.

b. Siporska, A. y col., 2003.

c. Cowie, J. y col., 1976.

temperaturas de 0 a 125 °C, ya que a temperaturas superiores, Ω_1^∞ no sigue una función continua. La simplificación que propone este método es:

$$\alpha = \frac{0,3}{MW_1} + \frac{W_1}{T} \quad [13]$$

Mediante la expresión anterior, se observa la influencia de la temperatura en el equilibrio a través del parámetro de interacción α , que es el resultado de las contribuciones entálpicas y entrópicas. A partir de la expresión anterior y relacionándolo con el coeficiente de actividad a dilución infinita se obtiene:

$$\frac{\delta\Omega_1^\infty}{\delta T} = -\Omega_1^\infty \cdot \frac{\ln\Omega_1^\infty - 1,3}{T} \xrightarrow{\text{Integrando}} \Omega_1^\infty(T) = \Omega_1^\infty(T_0)^{T_0/T} \cdot \exp \left[1,3 \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad [14]$$

La reorganización de esta última expresión conduce a la citada en la Tabla 7, en la que la temperatura crítica ($T^{crítica}$) se calcula siguiendo el mismo criterio que para las concentraciones, igualando Ω a 6, que es el valor al que comienza a producirse la separación de fases y calculando la temperatura a la que tiene lugar.

Otro método para la estimación de la temperatura crítica a partir de correlaciones, es el desarrollado por Imre y Van Hook (2001) basado en los parámetros de solubilidad parcial, los volúmenes molares y la densidad de energía inducida (ψ_{P-D}). El último de los métodos comentados se basa en el uso de descriptores moleculares, cinco de los cuales pertenecen al polímero y cuatro al disolvente en cuestión. Los descriptores moleculares correspondientes al polímero se obtienen a partir de bibliografía (Gharagheizi y Sattari, 2009) y los referentes a los disolventes mediante el uso del software libre DRAGON® basado en la estructura molecular de cada componente.

Mediante el método de los descriptores moleculares, es posible obtener temperaturas críticas (UCST) para todos los disolventes, lo que supone una mejora frente al método

de Flory, aunque hay que tener en cuenta que el error promedio de este método es del 6,12%.

Tabla 8. Comparación del método de Gharagheizi y Sattari (2009) con los datos experimentales para distintos sistemas polímero/disolvente.

6. CONCLUSIONES

El tratamiento de residuos plásticos mediante disolución, es una de las alternativas de gestión más baratas, eficaces y dinámicas, puesto que permite tratar distintos tipos de polímeros a través de la selección adecuada del disolvente. Para determinar cuáles son los más apropiados, se ha planteado una metodología basada en el cálculo de los parámetros de solubilidad, a través de métodos aproximados o de contribución de grupos, junto con métodos gráficos. Por último, para delimitar el rango de operación al que llevar a cabo el proceso de reciclaje, se calculan la concentración y la temperatura críticas a través de modelos teóricos, como el de Flory-Huggins o semiempíricos, como el de Imre y Van Hook ó Gharagheizi y col.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Sadrmohaghegh, C.; Scott, G.; Setudeh, E. (1983). Recycling of mixed plastics. American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry 24, 426-427.
2. Scoot, G. (1999). Polymers and the environment. The Royal Society of Chemistry. ISBN: 0-85404-578-3.
3. Kampouris, E.M.; Papaspyrides, C.D.; Lekakou, C.N. (1987). A model recovery process for scrap polystyrene foam by means of solvent systems. Conservation and Recycling 10, 315-319.

4. Kampouris, E.M.; Papaspyrides, C.D.; Lekakou, C.N. (1988). Model process for the solvent recycling of polystyrene. *Polymer Engineering Science* 28, 534-537.
5. Noguchi, T.; Miyashita, M.; Inagaki, Y.; Watanabe, H. (1998). A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique. *Packaging Technology Science* 11, 19-27.
6. Noguchi, T.; Inagaki, Y.; Miyashita, M.; Watanabe, H. (1998). A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 2. Development of a Prototype Production System. *Packaging Technology Science* 11, 29-37.
7. Noguchi, T.; Inagaki, Y.; Miyashita, M.; Watanabe, H. (1998). A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 3. Life Cycle Assessment. *Packaging Technology Science* 11, 39-44.
8. Miller-Chou, B.A.; Koenig, J.L. (2003). A review of polymer dissolution. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1223-1270.
9. Poulakis, J.G.; Papaspyrides, C.D. (1997). Recycling of polypropylene by the dissolution/precipitation technique: I. A model study. *Resources, Conservation and Recycling* 20, 31-41.
10. Kodera, Y.; Ishihara, Y.; Kuroki, T.; Ozaki, S. (2005). Solvo-CycleProcess: AIST's New Recycling Process for Used Plastic Foam Using Plastics-Derived Solvent. *Proc. ISFR 2005, Karlsruhe*.
11. Hattori, K.; Naito, S.; Yamauchi, K.; Nakatani, H.; Yoshida, T.; Saito, S.; Aoyama, M. (2008). Solubilization of Polystyrene into monoterpenes. *Advances in polymer technology* 27, 35-39.
12. Garcia, M. T.; Rodriguez, J.F.; Lucas, A.; Gracia, I.; Duque, G. (2008). Expanded Polystyrene Wastes Recycling by Using Natural Solvents and Supercritical CO₂ for Solvent Recovery, en *REWAS 2008: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technologies*, ED. TMS, Mexico, pgs. 1821-1828. ISBN: 978-0-87339-726-1.
13. Garcia, M. T.; Duque, G.; Gracia, I.; Lucas, A.; Rodriguez, J.F. (2009). Recycling Extruded Polystyrene by Dissolution with Suitable Solvents. *Journal Material Cycles and Waste Management* 11, 2-5.
14. Garcia, M. T.; Gracia, I.; Duque, G.; Lucas, A.; Rodriguez, J.F. (2009). Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. *Waste Management* 29, 1814-1818.
15. Hildebrand, J.H.; Scott, R.L. (1950). The solubility of non-electrolytes. 3^a edición. Ed. Reinhold, Nueva York.
16. Scatchard, G. (1949). Equilibrium in non-electrolytes mixtures. *Chemical Reviews* 44, 7-35.
17. Hansen, C.M. (2007). Hansen Solubility parameters. A user's handbook. 2^a edición. ISBN: 0-8493-7248-8.
18. Vanghan, C. (1985). Using solubility parameters in cosmetics formulation. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 36, 319-333.
19. Small, P.A. (1953). The equilibrium between methyl methacrylate and its polymer. *Transactions of the Faraday Society* 49, 441-447.
20. van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J. (1976). Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structure. Amsterdam: Elsevier.
21. Hoy, K.L. (1985). Tables of solubility parameters. Solvent and coatings materials research and development Department, Union Carbide Corporation.
22. Torrente, M.C. (2008). Estudio de la solubilidad del kerogeno de pizarras bituminosas de Puertollano (Ciudad Real) en distintos fluidos supercríticos. Universidad de Salamanca.
23. Brandrup, J. (1999). *Polymer Handbook* (4^a edición). John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-16628-6.
24. Billmeyer, F.W. (1984). *Textbook of Polymer Science* (3^o edición). John Wiley & Sons. ISBN: 0-471-03196-8.
25. Bernardo, G.; Vesely, D. (2007). Equilibrium solubility of alcohols in polystyrene attained by controlled diffusion. *European Polymer Journal* 43, 938-948.
26. Crowley, J. D.; Teague, G.S.; Lowe, J.W. (1966). A three dimensional approach to solubility. II. *J. Paint. Technol.* 38, 269-280.
27. Holten-Andersen, J.; Eng, K. (1988). Activity coefficients in polymer solutions. *Progress in organic coatings* 16, 77-97.
28. Lindvig, T.; Michelsen, M.L.; Kontogeorgis, G.M. (2002). A Flory-Huggins model based on the Hansen solubility parameters. *Fluid Phase Equilibria* 203, 247-260.
29. Flory, P. (1941). Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Phys. Chem.* 8, 660-661.
30. Huggins, M. (1941). Solutions of long-chain compounds. *J. Phys. Chem.* 9440.
31. Eastwood, E. V.; Viswanathan, S.; O'Brien, C.P.; Kumar, D.; Dadmun, M.D. (2005). Methods to improve the properties of polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization. *Polymer* 46, 3957-3970.
32. Icoz, D. K. (2007). Examination of the validity of the Flory-Huggins solution theory in terms of miscibility in dextran system. *Carbohyd. Polym.* 68, 59-67.
33. Kim, N.H.; Won, Y.S.; Choi, J.S. (1998). Partial molar heat of mixing at infinite dilution in solvent/polymer (PEG, PMMA, P(ET-VA)) solutions. *Fluid Phase Equilibria* 146, 223-246.
34. Ovejero, G. P.; Pérez, P.; Romero, M.D.; Guzmán, I.; Díez, E. (2007). Solubility and Flory-Huggins parameters of SBES poly(styrene-b-butene/ethylene-b-styrene) triblock copolymer, determined by intrinsic viscosity. *Eur. Polym. J.* 43, 1444-1449.
35. Jiang, S.; An, L.; Jiang, B.; Wolf, B.A. (2004). Temperature and pressure dependence of phase separation of *trans*-decahydronaphthalene/polystyrene solution. *Chemical Physics* 298, 37-45.
36. Imre, A.R.; Bae, Y.C.; Chang, B.H.; Kraska, T. (2004). Semiempirical method for the prediction of the theta (Lower Critical Solution Temperature) in Polymer Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 237-242.
37. Imre, A.R.; Van Hook, W.A. (2001). The effect of branching of alkanes on the liquid-liquid equilibrium of oligostyrene/alkane systems. *Fluid Phase Equilibria* 187, 367-372.
38. Gharagheizi, G.; Sattari, M. (2009). Prediction of the θ (UCST) of Polymer Solutions: A Quantitative Structure-Property Relationship Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 9054-9060.
39. Nakajima, A.; Fujiwara, H.; Hamada, F. (1966). Phase relationships and thermodynamic interactions in linear polyethylene-diluent systems. *J. Polym. Sci. A-2*, 4, 507.
40. Siporska, A.; Szydłowski, J.; Rebelo, L.P.N. (2003). Solvent H/D isotope effects on miscibility and theta-temperature in the Polystyrene-Cyclohexane system. *Phys. Chem. Phys.*, 5, 2996.
41. Cowie, J.M.G.; McEwen, I.J. (1976). Influence of microstructure on the Upper and Lower Critical Solution Temperatures of Poly(methyl methacrylate) solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72, 526.