



Trabajo Fin de Grado

Obtención de combustibles a través de la pirólisis de
plásticos de desecho

Marta Díaz Maeztu

Director

Ramón Murillo Villuendas

Ponente

María Eugenia Marqués López

Escuela Politécnica Superior de Huesca

2016

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. Resumen y palabras clave.....	1
2. Abstract & keywords	2
3. Introducción.....	3
4. Objetivos.....	13
5. Material y métodos	14
6. Resultados y discusión	22
7. Conclusiones	70
8. Bibliografía.....	73

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 1: Reacción por adición para producir polietileno a partir de moléculas de etileno. Fuente: Elaboración propia a partir de Martínez Hernández & Vásquez Escobar, 2009.	4
Imagen 2: Ejemplo de reacción por condensación para el tereftalato de polietileno. Fuente: Elaboración propia a partir de Martínez Hernández & Vásquez Escobar, 2009.	5
Imagen 3: Evolución histórica del plástico. Fuente: Elaboración propia con datos de Manila Muñoz & Saul, 2016.	6
Imagen 4: Microplásticos. Fuente: Mooney, 2014.	9
Imagen 5: Isla de Basura del Océano Pacífico. Fuente: (Kavs8, 2014)	10
Imagen 6: Evolución temporal del tratamiento de los residuos plásticos en Europa. Fuente: Plastics Europe. Asociation of plastics manufactures, 2016	11
Imagen 7: Vías de reciclado de residuos plásticos. Fuente elaboración propia con datos de Jie Yu, 2015; Sadat-Shojai, 2011; Goodman, 2014.	12
Imagen 8: Partes reactor de pirólisis (imagen frontal).....	15
Imagen 9: Partes del reactor de pirólisis (imagen lateral).....	16
Imagen 10: Analizador Thermo Flash 1112. Fuente: Nicolás, 2016.	17

Imagen 11: Muflas de alta temperatura para realizar el análisis inmediato. Fuente: Nicolás, 2016.....	18
Imagen 12: calorímetro isoperibólico IKA C-2000. Fuente: Nicolás, 2016.....	19
Imagen 13: Termobalanza SETARAM SetsysEvolution. Fuente: Nicolás, 2016.....	20
Imagen 14: Velocidad de reacción de la pirólisis del polipropileno frente a la temperatura. Fuente: Xiuyun Wu, 2015.....	36
Imagen 15: Velocidad de reacción de la pirólisis del poliestireno. Fuente: .Maite Artetxe, 2015.....	39
Imagen 16: Velocidad de reacción de la pirólisis del poliéster frente a la temperatura. Fuente: Zoe Terzopoulou, 2015.....	42
Imagen 17: Velocidad de reacción del polipropileno en pirólisis frente a la temperatura. Fuente: Omar Gutierrez, 2015.....	43
Imagen 18: Velocidad de reacción de la pirólisis del polietileno de alta densidad frente a la temperatura. Fuente: Sijiang Xiong, 2015.....	45
Imagen 19: Velocidad de reacción en pirólisis del poliuretano frente a temperatura. Fuente: Ghassan Jomaa, 2015.....	48
Imagen 20: Velocidad de reacción en pirólisis del caucho frente a la temperatura: Fuente: Gyung-Goo Choi, 2014.....	49
Imagen 21: Velocidad de reacción de la pirólisis de la biomasa frente a la temperatura. Fuente: Shen Chen, 2014.....	54
Imagen 22: Velocidad de reacción frente a temperatura de PLA. Fuente: Arrieta M. P., 2014.....	57

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Cálculo del porcentaje de char.....	32
Ecuación 2: Cálculo de la conversión.....	32
Ecuación 3: Cálculo de la velocidad de reacción.....	32
Ecuación 4: Cálculo del error del porcentaje de char.....	33
Ecuación 5: Cálculo del error en la conversión.....	33

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Evolución de la producción mundial de plástico. Fuente: Elaboración propia con datos de Plastics Europe. Asociation of plastics manufactures, 2016.....	7
Gráfico 2: Distribución por sectores de la demanda de plásticos en Europa. Fuente: Elaboración propia con datos de Plastics Europe. Asociation of plastics manufactures, 2016.....	8
Gráfico 3: Condiciones de operación en termobalanza. Fuente: Elaboración propia.....	21
Gráfico 4: Conversión frente a temperatura, muestra BAN.....	34
Gráfico 5: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra BAN.....	35
Gráfico 6: Conversión frente a temperatura, muestra PSE	37
Gráfico 7: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra PSE.....	38
Gráfico 8: Conversión frente a temperatura, muestra ENV.....	40
Gráfico 9: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra ENV.....	41
Gráfico 10: Conversión frente a temperatura, muestra HDPE.....	44
Gráfico 11: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra HDPE.....	44
Gráfico 12: Conversión frente a temperatura, muestra Tradabé.....	46
Gráfico 13: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra Tradebé.....	47
Gráfico 14: Conversión frente a temperatura, muestra Casalé.....	50
Gráfico 15: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra Casalé.....	51
Gráfico 16: Conversión frente a temperatura, muestra Power Bale.....	52
Gráfico 17: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra Power Bale.....	53
Gráfico 18: Conversión frente a temperatura, muestra Biopolímero.....	56

Gráfico 19: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra Biopolímero.....	56
--	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Residuos de la Corporación Alimentaria Guissona S. A.....	23
Tabla 2: Residuo de Tradebé.....	24
Tabla 3: Residuo de casalé.....	24
Tabla 4: Residuos de Power Bale.....	25
Tabla 5: Biopolímero.....	25
Tabla 6: Análisis de las muestras de la Corporación alimentaria del área de Guissona S. A.....	26
Tabla 7: Análisis de la muestra de Tradebé.....	27
Tabla 8: Análisis de la muestra de Casalé.....	28
Tabla 9: Análisis de la muestra de Power Bale.....	29
Tabla 10: Análisis de la muestra de biopolímero.....	30
Tabla 11: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra BAN.....	34
Tabla 12: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra PSE.....	37
Tabla 13: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra ENV.....	40
Tabla 14: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra HDPE.....	43
Tabla 15: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra Tradebé.....	46
Tabla 16: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra Casalé.....	50
Tabla 17: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra Power Bale.....	52
Tabla 18: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra Biopolímero.....	55
Tabla 19: Rendimientos en reactor de las muestras de la Corporación Alimentaria de Guissona.....	59
Tabla 20: Composición de gases a la salida del reactor de las muestras de la Corporación Alimentaria de Guissona.....	61
Tabla 21: Rendimientos en reactor de la muestra Tradebé.....	62
Tabla 22: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra Tradebé.....	63
Tabla 23: Rendimientos en reactor de la muestra Casalé.....	64

Tabla 24: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra Casalé	65
Tabla 25: Rendimientos en reactor de la muestra Power Bale.....	66
Tabla 26: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra Power Bale.....	67
Tabla 27: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra Biopolímero.	68
Tabla 28: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra Biopolímero.	69

1. Resumen y palabras clave

La problemática ambiental asociada con los plásticos usados reside principalmente en la resistencia de los mismos a su degradación natural, lo que ocasiona que se acumulen en el medioambiente. El objetivo de esta investigación, es el estudio del aprovechamiento de los plásticos como fuente de energía, a través de la tecnología de pirólisis y pirólisis + craqueo térmico. A través de éstas técnicas se pretende transformar los plásticos recuperados en combustibles alternativos sustitutivos de los combustibles fósiles.

Se ha realizado el estudio de ocho muestras plásticas provenientes del sector agroalimentario (BAN, PSE, ENV y HDPE), automoción (Tradebé), reciclaje (Casalé y Power Bale), así como un biopolímero de origen vegetal. En primer lugar, se ha llevado a cabo una caracterización de las muestras a través del análisis elemental, inmediato y poder calorífico. De esta manera, se determinó que las muestras más apropiadas para el proceso de pirólisis son: BAN, PSE, LDPE y Casalé.

En segundo lugar, se ha estudiado el comportamiento de los materiales en termobalanza, con el fin de establecer el rango de temperatura adecuado para el proceso de pirólisis, así como determinar la composición mayoritaria de las muestras por comparación con datos bibliográficos. Así pues, se concluyó que la muestra BAN es mayormente polipropileo; la muestra PSE, poliestireno expandido; etc.

Por último, se realizó la experimentación en un sistema experimental de pirólisis con todas las muestras. Este sistema estuvo formado principalmente por un reactor de pirólisis calentado externamente en el que se introducía un pequeño contenedor o liner con la muestra a procesar, un condensador refrigerado por agua para recoger los líquidos formados y una válvula de salida en la que se conectaba una bolsa tipo Tedlar para recoger los gases. Este sistema se modificó en el caso de las muestras Tradebé y Casalé añadiendo un reactor secundario de craqueo a continuación del de pirólisis. Tras el estudio de los rendimientos y cromatografía de gases se concluyó que la mayor producción de metano es por parte de la muestra ENV; sin embargo, el mayor rendimiento a gas se obtuvo por parte del biopolímero.

A partir de los resultados experimentales obtenidos en los diferentes sistemas se concluye que es posible el aprovechamiento energético de los plásticos de desecho, si bien las composiciones de los mismos afectan a los diferentes rendimientos y composición de los gases obtenidos.

Palabras clave: Pirólisis, plástico, craqueo térmico, termogravimetría, residuos.

2. Abstract & keywords

The environmental difficulties concerning plastics lie on their resistance, as a result, they accumulate on the environment. The main aim of this research is the study of how plastics can be used as source of energy through the use of pyrolysis technology and pyrolysis technology + thermal cracking. By the use of these techniques it is expected to transform the recovered plastics into fuel.

It has been made the study of eight plastic samples from food sector (BAN, PSN, ENV and HDPE), automotive (Tradebé), recycling (Casalé and Power Bale) and a polymer that comes from vegetal origin. First of all, it has been carried out a characterization of the samples through the elemental analysis, immediate and the calorific value of themselves. Thus, it was established the most appropriate samples for pyrolysis process were: BAN, PSE, LDPE y Casalé.

Secondly, it has been studied the behavior of these materials on the thermobalance, the aim of this was to establish which was the appropriate temperature range for the pyrolysis process; and determine the mayor compositon of the sample through the comparison with other studies in thermobalance, which has been got by the bibliographic study. Hence, it was concluded that BAN sample is mainly prolypopylene, PSE sample is mainly expanded polystyrene, etc.

Finally, it was made the experimentation in the pyrolysis reactor for all of these samples. In the cases of Tradebé and Casalé samples, it was used a cracker reactor, after the corresponding pyrolysis one. By using a condenser is possible to extract liquids; furthermore, gas are collected through the use of Tedlar bags; carbon residue stays in the liner where it has been introduced the sample. After the study of the efficency and gas chromatography it was concluded that the majority of methane production is due to the ENV sample. However, the great efficency in gas it was obtained by the biopolymer.

Therefore, it can be concluded that is possible to benefit from the energetic use of plastics remains, depending on the raw material that is used.

Key Words: Pyrolysis, plastic, thermal cracking, thermogravimetry, waste

3. Introducción

3.1 Justificación

Los materiales plásticos, o simplemente plásticos, son aquellos de origen sintético o natural, fácilmente moldeables que se obtienen a través de un proceso de polimerización (García Fernández-Villa S., 2002).

La polimerización consiste en un proceso químico, generalmente facilitado por la acción de un catalizador, mediante el cual se unen varias moléculas de un compuesto para formar una cadena de múltiples eslabones de éstas y obtener una macromolécula.

Los polímeros pueden clasificarse de diversas formas:

1. Según su origen, dónde se consideran las materias primas utilizadas para su producción; de esta manera los plásticos pueden ser:

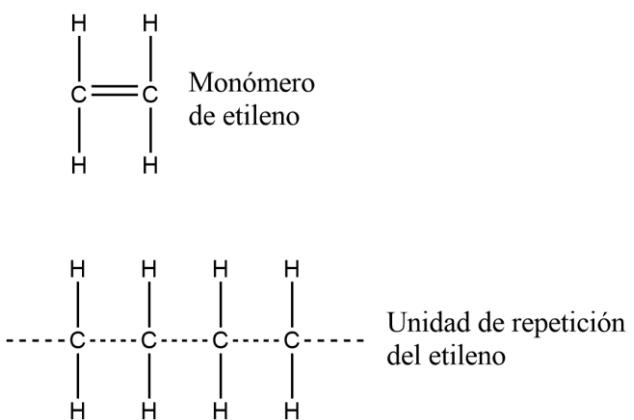
- Naturales: madera, algodón, biopolímeros del maíz, etc.
- Sintéticos: procedentes de la conversión química del petróleo, gas natural, carbón y otros hidrocarburos.

2. Según su comportamiento a diferentes temperaturas los polímeros pueden ser de dos tipos (Besednjak A., 2005):

- Termoplásticos: son materiales sólidos de gran estabilidad a temperatura ambiente. Su estructura molecular puede ser lineal o ramificada, lo que permite que puedan fluir al aportarles calor. Constituyen el grupo más importante y de mayor uso comercial.
- Termoestables: su estructura molecular es en forma de red tridimensional, lo que hace que al someterlos a temperaturas elevadas se produzca la descomposición química del polímero o carbonización.

3. Según el mecanismo de polimerización los plásticos pueden considerarse (Martínez Hernández N. B., 2009):

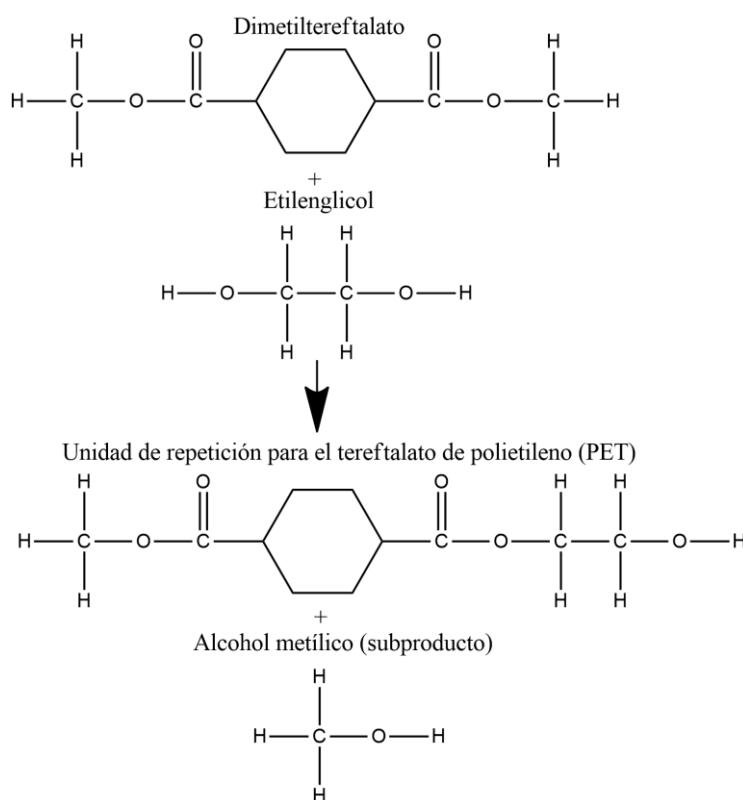
- De adición: los cuales se obtienen a partir de la adición rápida de una molécula a una cadena de polímeros por crecimiento, generalmente con un reactivo (catión, radical o anión) en el extremo de crecimiento de la cadena. Los monómeros son alquenos y la polimerización implica adiciones sucesivas de dobles enlaces.



El enlace doble no saturado del monómero se deshace para producir sitios activos, los cuales atraen posteriormente unidades de repetición adicionales a cualquiera de sus extremidades para producir una cadena (Martínez Hernández N. B., 2009).

Imagen 1: Reacción por adición para producir polietileno a partir de moléculas de etileno. Fuente: Elaboración propia a partir de Martínez Hernández N. B., 2009.

- De condensación: se obtienen mediante la formación de enlaces con pérdida de una molécula pequeña entre los monómeros; en una polimerización de condensación cualquiera de las dos moléculas puede condensar, no necesariamente ha de ser el extremo de la cadena.



De los monómeros se elimina en grupo OCH_3 y un átomo de hidrógeno, permitiendo así la unión de ambos monómeros y produciendo como subproducto alcohol metílico (Martínez Hernández N.B., 2009).

Imagen 2: Ejemplo de reacción por condensación para el tereftalato de polietileno.

Fuente: Elaboración propia a partir de Martínez Hernández N. B., 2009.

El desarrollo del plástico surgió al descubrirse que las resinas naturales se podían utilizar para elaborar objetos de uso práctico. Estas resinas como el betún, la goma laca o el ámbar son extraídas de ciertos árboles; se tienen referencias de que ya se utilizaban en Egipto, Babilonia, India, Grecia y China (García S. 2009).

Después de muchas investigaciones se llegaron a obtener resinas sintéticas, y a partir de este momento la investigación en el campo de los polímeros ha sido muy intensa e importante. En la imagen 3 se pueden apreciar algunos hitos destacables en la evolución de la misma

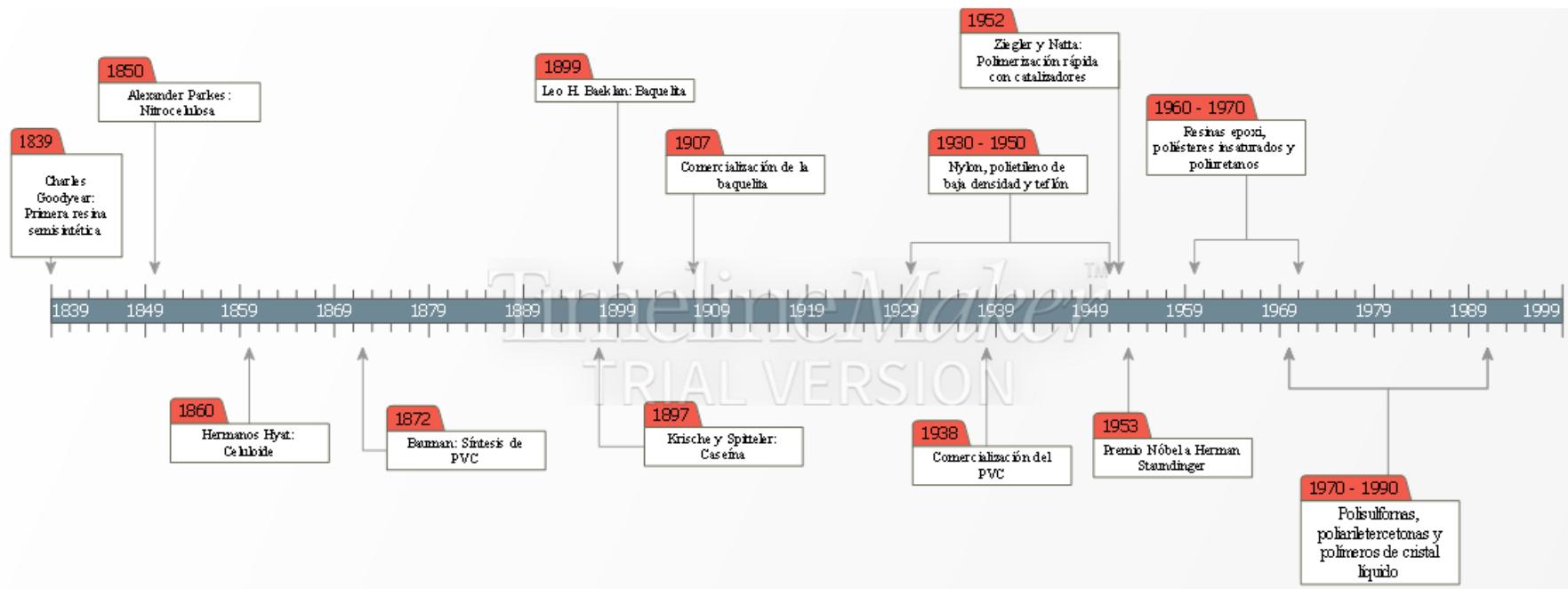


Imagen 3: Evolución histórica de los polímeros. Fuente: Elaboración propia con datos de García S. 2009.

Los polímeros sintéticos se usaron originalmente como sustitutos de materiales tradicionales como metales, maderas y fibras naturales. Hoy en día es difícil concebir la vida doméstica o industrial sin polímeros. La facilidad con que pueden ser trabajados o moldeados, su impermeabilidad, su baja densidad (pesan poco con relación a su volumen), su baja conductividad eléctrica, su resistencia a la corrosión y a la intemperie, su resistencia a diversos factores químicos y biológicos y su bajo costo, han hecho que los plásticos sean tan ampliamente usados (Segura D., 2007).

La producción del plástico ha mantenido un crecimiento constante desde 1950, ese año se registró una producción de 1,7 millones de toneladas; luego tuvo una tasa de crecimiento anual del 13,6% durante 26 años. A partir de 1976 el crecimiento ha sido más moderado (Pérez J. P., 2014). La evolución histórica de la producción de plásticos se muestra en el gráfico 1:

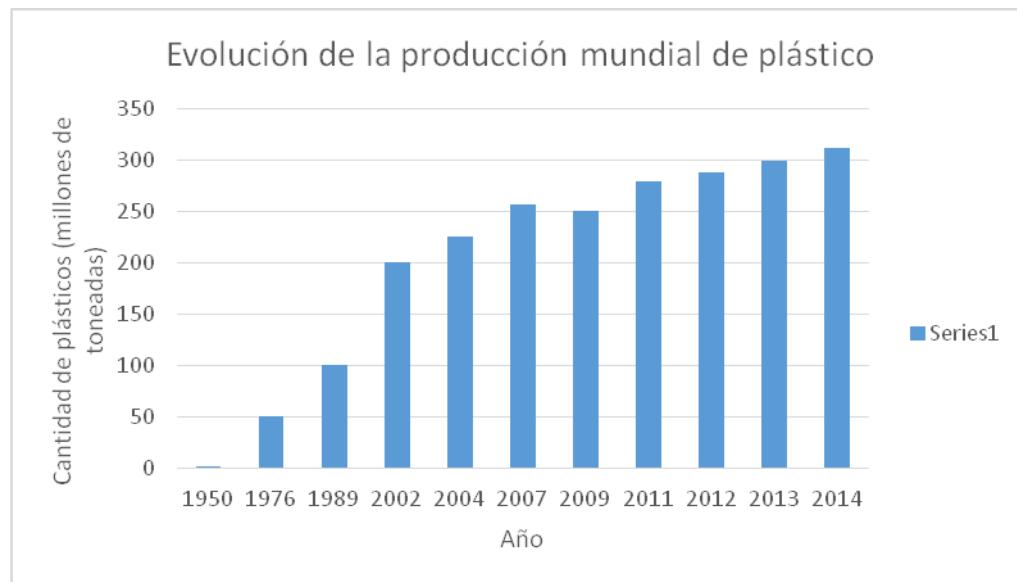


Gráfico 1: Evolución de la producción mundial de plástico. Fuente: Elaboración propia con datos de Plastics Europe. Asociation of plastics manufactures, 2016.

La producción de cualquier tipo de material está asociada a la demanda, en el caso de los plásticos, ésta ha aumentado debido a que estos materiales son capaces de satisfacer las necesidades de una amplia variedad de mercados. La distribución porcentual de la demanda de plásticos por mercado es la que se presenta en el gráfico 2:

Distribución por sectores de la demanda de plásticos en Europa

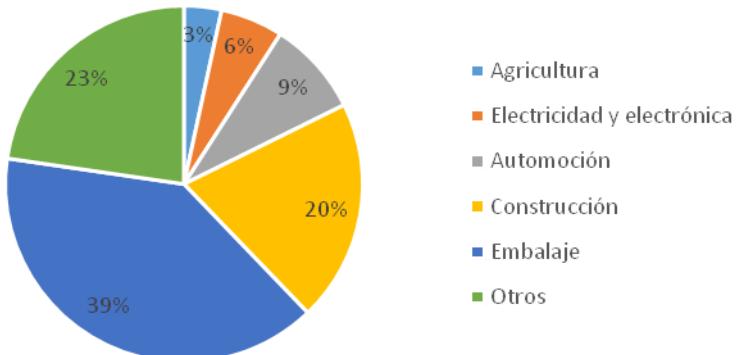


Gráfico 2: *Distribución por sectores de la demanda de plásticos en Europa.*

Fuente: *Elaboración propia con datos de Plastics Europe. Association of plastics manufacturers, 2016.*

El espectacular aumento en el consumo de los plásticos en la sociedad moderna, se ha producido en paralelo con el desarrollo tecnológico; sin embargo, este desarrollo no ha llevado emparejada una previsión de reciclado de los mismos (Arandes J. M., 2004). Así pues, a raíz de este consumo se generan miles de toneladas de residuos plásticos, los cuales, en parte van a parar al medio natural. Algunas de las características que los hacen tan útiles para sus diversos usos, como la resistencia a la degradación y la corrosión, son las que hacen que se acumulen en el medio ambiente. De esta manera, en la actualidad, existe una problemática importante por la contaminación del agua, aire y suelo, ocasionada en gran medida, por los grandes volúmenes de residuos que se generan diariamente y que reciben escaso o nulo tratamiento adecuado (Cristán Frías A., 2003).

La degradación de los plásticos sintéticos es muy lenta. Como ejemplo, la descomposición de productos orgánicos tarda 3 ó 4 semanas, la de telas de algodón 5 meses, mientras que la del plástico puede tardar 500 años, acumulándose así en los ecosistemas (Segura D, 2007). Los plásticos expuestos a la luz solar y acciones mecánicas y biológicas, inducidas por corrientes, olas, interacciones con arenas, rocas y organismos, se descomponen en fragmentos cada vez más pequeños, comúnmente denominados microplásticos.



Imagen 4: Microplásticos. Fuente: Mooney, 2014.

Uno de los mayores problemas ambientales asociados al plástico se encuentra en los océanos. Según Christoph R., 2016 se han encontrado fragmentos de plástico en cada uno de los 5 giros de las corrientes subtropicales de los océanos (hasta en el hielo antártico). El problema es tan grande que, a raíz del movimiento de las corrientes oceánicas, se han llegado a formar islas de basura. La más grande de ellas se encuentra a unos 1,000 kilómetros de Hawái y tiene 3.4 millones de km cuadrados (Meléndez Valencia M. A., 2013).



Imagen 5: Isla de Basura del Océano Pacífico. Fuente: Kavs8, 2014.

El problema de los plásticos ya no es sólo medioambiental, sino también económico; sólo en Europa, en el año 2014, ocho millones de toneladas de residuos plásticos acabaron en vertederos. Para la producción de esta cantidad de plástico son necesarios 100 millones de barriles de petróleo, los cuales suponen 8 billones de euros (Plastics Europe. Asociation of plastics manufacturers, 2016).

La solución a estos problemas debería afrontarse a través del reciclado y la valorización de los residuos. Desde la Directiva Marco de Residuos de 2008, se tiene como objetivo que, para el año 2020, al menos el 50% del papel, metal, plástico y vidrio procedente de residuos domésticos o asimilables a éstos, pueda ser recuperado para su reutilización o reciclado. En la imagen 6 se representa la evolución temporal de las distintas vías de tratamiento de residuos plásticos a nivel europeo:

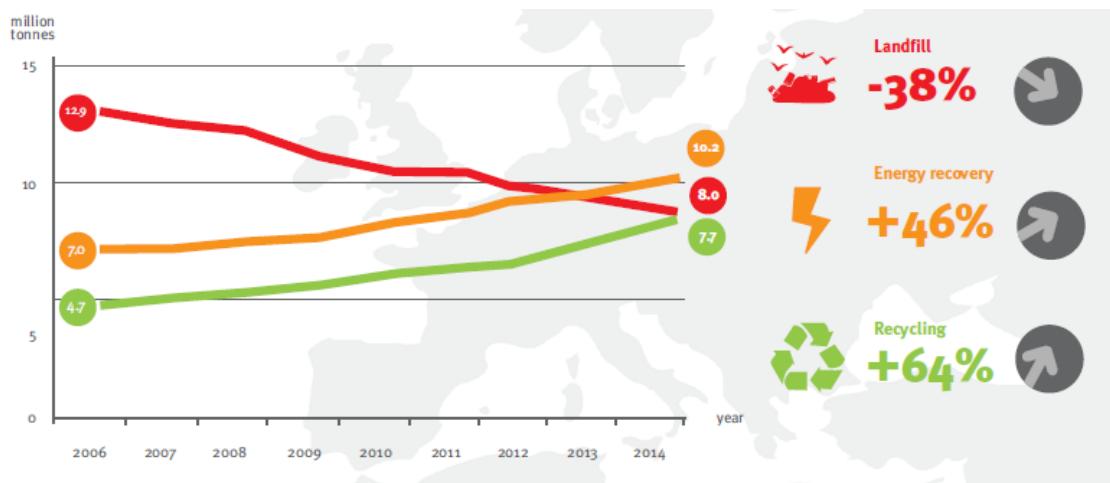


Imagen 6: Evolución temporal del tratamiento de los residuos plásticos en Europa. Fuente: Plastics Europe. Asociation of plastics manufactures, 2016.

Los datos de la imagen 6 muestran un aumento importante de la recuperación de residuos para reciclado o recuperación energética frente al abandono en vertedero; sin embargo, los esfuerzos han de dirigirse a conseguir una cifra de cero residuos plásticos en vertedero.

3.2. Antecedentes

Principalmente existen tres tipos de reciclado de residuos plásticos, definidos como primario, secundario o mecánico y terciario o químico (Jie Yu, 2015). En la imagen 7 se desglosa cada uno de ellos:

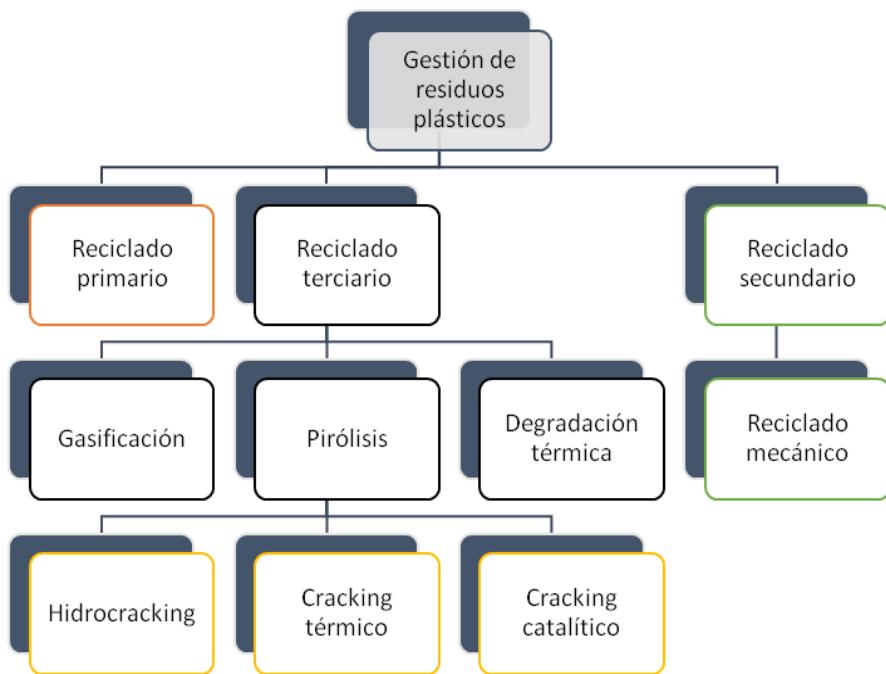


Imagen 7: Vías de reciclado de residuos plásticos. Fuente: elaboración propia con datos de Jie Yu, 2015; Sadat-Shojaei, 2011; Goodman, 2014.

La imposición legal de reducir las tasas de deposición en vertedero, la imposibilidad para incrementar la capacidad de incineración en muchos países, debido en gran medida al rechazo social, y ciertas limitaciones del reciclado mecánico, son algunos de los principales motivos que llevaron a buscar otros procesos alternativos para la valorización de los residuos plásticos (Aguado J., 2011). Estos procesos son de tipo químico, están mucho menos extendidos y no pretenden la recuperación del propio material sino la de aquellas materias primas que lo originaron; es decir, consiste en la obtención de los monómeros de partida de un polímero, mediante procesos de despolimerización u otros productos petroquímicos, a través de procesos como la gasificación o la pirólisis. Ésta última es una tecnología compleja, poco extendida, pero con mucho potencial e impulso para su desarrollo (Gaiker, 2007), pudiendo suponer una solución más a la crisis energética.

En las últimas décadas los científicos han descubierto que, en ausencia de oxígeno, el plástico, que consiste en polímero de cadena larga, puede ser fragmentado a alta temperatura para formar oligómeros. El término pirólisis se utiliza para referirse a ese proceso, a pesar de que normalmente se refiere a la descomposición termoquímica de materiales orgánicos a temperatura elevada en ausencia de oxígeno. En determinado contexto, el término de craqueo se utiliza en vez del de pirólisis (Wong S. L., 2015).

La pirólisis es la descomposición térmica de cualquier material orgánico en ausencia de oxígeno, la cual se desarrolla bajo barrido de un gas inerte (N_2 , Ar, He, etc.) y condiciones específicas de velocidad de calentamiento, temperatura, presión y tamaño de partícula. El gas de arrastre proporciona una atmósfera inerte para la descomposición del material a pirolizar y retira volátiles de la región caliente. En atmósfera inerte o vacío, los materiales se descomponen en volátiles gracias a que se le suministra calor. Algunos volátiles se pueden condensar y recuperar como productos líquidos y los no condensables se recuperan como productos gaseosos, además de esto también queda un sólido carbonoso comúnmente denominado char. La velocidad o rampa de calentamiento de las partículas es un parámetro muy importante para la pirólisis según la cual, este proceso se puede clasificar en pirólisis convencional o lenta, rápida y flash.

Al aplicar el proceso de pirólisis a los residuos plásticos, los productos que se obtienen son combustibles líquidos y gaseosos y char, de tal manera que un reactor de pirólisis se puede considerar un conversor de residuos a energía (Dezhen Chen, 2015).

4. Objetivos

4.1. Objetivo general

El objetivo fundamental de este Trabajo Fin de Grado (TFG) consistirá en estudiar la producción de combustibles líquidos y gaseosos mediante la tecnología de pirólisis y de pirólisis + craqueo térmico aplicada a muestras reales de plásticos usados y recuperados, utilizados en diversos sectores industriales.

4.2. Objetivos específicos

Se han identificado los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar las muestras de plásticos usados mediante técnicas estándar de caracterización de combustibles.
2. Estudiar en termobalanza la desvolatilización de las diferentes muestras para encontrar las ventanas de operación óptimas.
3. Estudiar en reactor de laboratorio, la pirólisis de los plásticos usados con el fin de poder calcular los rendimientos a las diversas fracciones (sólido, líquido y gas) y obtener muestras de las mismas para su posterior caracterización.

4. Analizar químicamente la composición de los productos de conversión.
5. Estudiar en el reactor de laboratorio la influencia sobre los rendimientos y características de los productos al añadir un reactor secundario de craqueo justo a la salida del reactor de pirólisis.

5. Material y métodos

5.1 Metodología

Para la realización de este TFG se han utilizado muestras reales de plásticos usados provenientes del sector agroalimentario, automoción (residuos provenientes del desguace de automóviles) y del reciclaje (residuos sólidos urbanos secos y residuos provenientes de construcción-demolición), así como un biopolímero de origen vegetal. Inicialmente se ha llevado a cabo una caracterización de estos materiales utilizando técnicas habituales en el análisis de combustibles y biomasas tales como el análisis elemental (C, H, N, y S), inmediato (humedad, cenizas y materia volátil) y poder calorífico.

Una vez conocidas las características básicas de los materiales, se procedió a estudiar su comportamiento en pirólisis en una termobalanza a presión atmosférica. Este aparato permite calentar la muestra a una velocidad determinada en una atmósfera controlada. Al llegar a una determinada temperatura, comienza la desvolatilización siendo posible registrar la pérdida de peso de la muestra de forma continua. Los datos de termogravimetría (TGA) permiten determinar la temperatura óptima a la que se debe trabajar para garantizar una conversión total del material de partida.

Conocido el comportamiento de las muestras en la termobalanza, se pasó a la realización de experimentos de pirólisis en un reactor de laboratorio. Este reactor, dependiendo de la densidad del material, permite procesar decenas de gramos. Además, dispone de un condensador para la recogida de los líquidos producidos y un sistema de toma de muestras para recoger el gas no condensado en bolsas tipo Tedlar para su posterior análisis por cromatografía de gases. A partir de los experimentos realizados y de los pesos de distintas partes del reactor antes y después del experimento, se han podido calcular los rendimientos a la fracción sólida, líquida y gaseosa.

Finalmente, también se han llevado a cabo experimentos en los que se colocó un reactor de craqueo térmico justo a la salida del reactor de pirólisis. Esta etapa permite generar una mayor cantidad de gas a partir de los productos primarios de pirólisis. Este sistema puede ser especialmente útil para el tratamiento de poliolefinas como el polietileno o el polipropileno que tienden a formar ceras tras la reacción de pirólisis.

En las imágenes 8 y 9 se muestra el reactor utilizado para los experimentos de pirólisis, así como sus partes:



Imagen 8: Partes del reactor de pirólisis (imagen frontal).

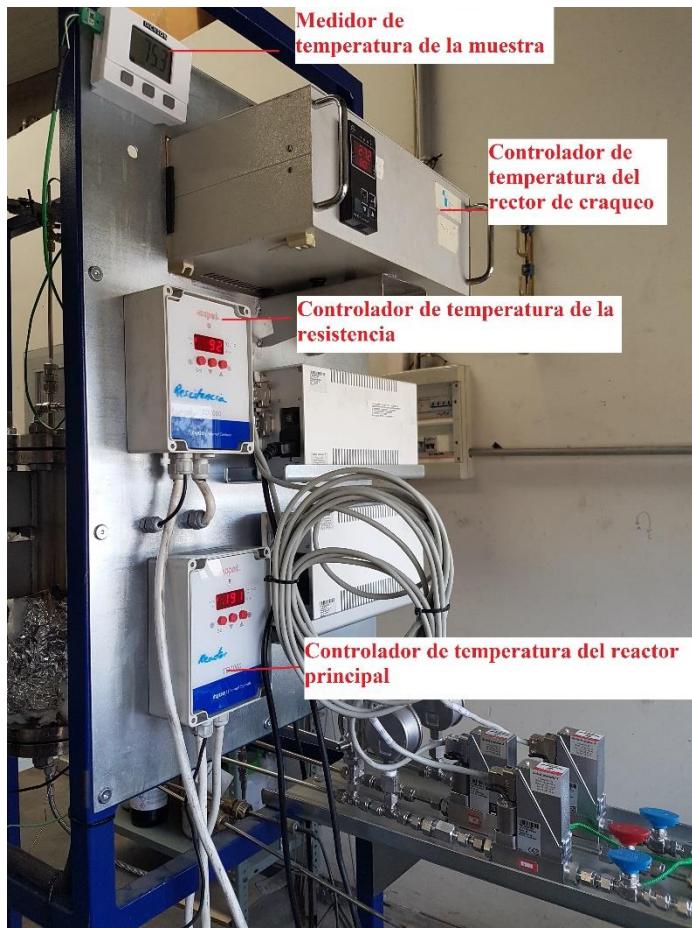


Imagen 9: Partes del reactor de pirólisis (imagen lateral).

5.2. Descripción de técnicas analíticas

En este apartado se explican las técnicas analíticas utilizadas en el desarrollo del presente TFG.

1. Análisis elemental: es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas, para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla (Universidad de Alicante, 2016). La Sección de

Caracterización de Combustibles del Instituto de Carboquímica dispone de un analizador Thermo Flash 1112 para la determinación de dichos elementos en un rango entre el 0.05% y 99.95%, que cumple las normas EN establecidas (Nicolás C., 2016).



Imagen 10: Analizador Thermo Flash 1112. Fuente: Nicolás C., 2016.

2. Análisis inmediato: consiste en un conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de Humedad, Cenizas y Materia Volátil de una muestra sólida determinada. Este tipo de análisis se realiza en una serie de estufas, tanto de ventilación forzada como de atmósfera inerte, para la Humedad y diferentes hornos de mufla para la determinación de la Materia Volátil y Cenizas. La determinación de la humedad se realiza por calentamiento de la muestra a 107 °C hasta pesada constante; el contenido en cenizas de biocombustibles sólidos y recuperados se determina mediante calentamiento a 550 °C hasta pesada constante, y por último para calcular la cantidad de volátiles se calienta 1 g exacto de muestra a 900 °C durante 7 min. El conjunto de estos equipos sigue las Normas UNE establecidas para este tipo de análisis. El carbono fijo es la parte que no es volátil y que quema en estado sólido. Se encuentra en el sólido carbonoso que queda en el crisol tras la determinación del contenido en materia volátil. Si a este residuo se le restan las cenizas se obtiene un parámetro denominado carbono fijo, por lo que generalmente el porcentaje de carbono fijo no se obtiene pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y la materia volátil.



Imagen 11: Mufles de alta temperatura para realizar el análisis inmediato.

Fuente: Nicolás C., 2016.

3. Determinación del poder calorífico: el poder calorífico de un combustible es la cantidad de calor generada en la combustión completa de una unidad de masa de dicho combustible. Este análisis se realiza en un calorímetro, el cual consiste en un recipiente cerrado con atmósfera enriquecida en oxígeno y previamente calibrado con ácido benzoico en pastilla. La combustión es inducida por una resistencia unida a la muestra por un hilo de algodón. Para la determinación del poder calorífico en combustibles minerales y biocombustibles, de naturaleza sólida y líquida, y combustibles sólidos recuperados, la Sección de Caracterización de Combustibles del Instituto de Carboquímica dispone de un calorímetro isoperibólico IKA C-2000 que cumple las correspondientes normas ISO, ASTM, UNE y EN (Nicolás C., 2016).



Imagen 12: Calorímetro isoperibólico IKA C-2000. Fuente: Nicolás C., 2016.

4. Análisis termogravimétrico: El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que la variación de masa de una muestra es registrada continuamente en función del tiempo o de la temperatura, cuando la temperatura de la muestra sigue un cierto programa y en una atmósfera específica función del tipo de experimento. Los ensayos para las diferentes materias primas han sido realizados con una termobalanza SETARAM SetsysEvolution con la que se pueden llevar a cabo experimentos termogravimétricos desde temperatura ambiente hasta 1600 °C en diferentes atmósferas. Dispone de un reactor de cuarzo para trabajar con gases corrosivos y de diversos controladores de flujo para poder crear diferentes composiciones de gases (Nicolás C., 2016).



Imagen 13: Termobalanza SETARAM SetsysEvolution. Fuente: Nicolás C., 2016.

En este tipo de instrumento se puede utilizar un programa de temperatura controlado y prefijado antes de cada experimento. Éste puede consistir en mantener la muestra a temperatura constante (régimen isotermo) o puede utilizar un calentamiento lineal a velocidad constante. También puede utilizarse un programa que consiste en diferentes etapas isotermas conectadas por calentamiento y enfriamiento rápido.

El programa utilizado para todas las muestras tratadas ha consistido en un calentamiento lineal en atmósfera de N₂ con una velocidad de calentamiento o rampa de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar 700 °C; a partir de este punto la temperatura se ha mantenido constante durante 20 minutos también en atmósfera de N₂. Durante el periodo de calentamiento y este tramo isotermo, se produce la descomposición de la muestra por efecto de la temperatura. Mientras que el material volátil generado abandona el aparato, en la cestilla queda un sólido carbonoso o char. Transcurrido el tiempo de tratamiento en atmósfera inerte, se sustituye el flujo de N₂ por un flujo de aire con el mismo caudal y se mantiene a 700 °C durante otros 20 minutos adicionales. De esa manera, todo el char formado durante la reacción se oxida quedando como remanente

únicamente el material inorgánico que poseía la materia prima en cuestión. La variación de la temperatura respecto al tiempo se presenta en el gráfico 3:

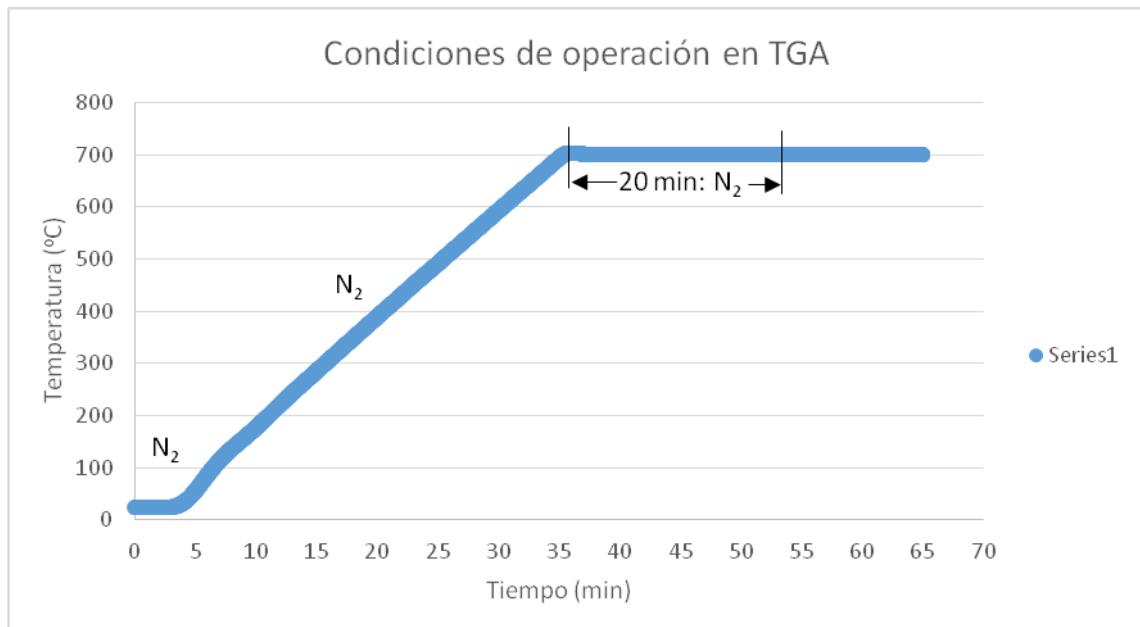


Gráfico 3: Condiciones de operación en termobalanza. Fuente: Elaboración propia.

La utilización de este programa de temperatura para el análisis termogravimétrico se debe a la experiencia previa que poseía el grupo de investigación en el área de pirólisis de materiales diversos.

De esta manera, a través del análisis de pérdida de masa de las muestras en TGA, se obtiene información sobre cómo transcurren los procesos de degradación de los materiales estudiados, las temperaturas a las que se producen las reacciones y si una determinada muestra está formada por uno o varios materiales diferentes mezclados.

Los resultados de los análisis termogravimétricos se representan generalmente de forma gráfica, en el caso concreto de este TFG se han realizado 2 representaciones gráficas por muestra:

- Conversión frente a temperatura
- Velocidad de reacción frente a temperatura

5. Cromatografía de gases: en esta técnica se utiliza como fase móvil un gas que arrastra los diferentes componentes de la muestra, que son separados dentro de la columna cromatográfica por la combinación de diversos procesos de interacciones físicas entre cada uno de los componentes de la mezcla problema, en estado gas o vapor, y la fase estacionaria. Los componentes de la muestra han de ser líquidos volátiles o gases, y se introducen en el circuito del instrumento con un inyector, el cual permite la vaporización de los componentes líquidos de la mezcla. La columna, que suele ser un tubo metálico, de vidrio o de sílice sintética fundida enrollado en serpentín, se sitúa dentro de un horno de temperatura programable. Se aprovecha una propiedad, física o química de los componentes de la muestra que interesa estudiar con el fin de detectarlos al salir de la columna cromatográfica. El Servicio de Análisis del ICB dispone de: Cromatógrafo HP 5890 con detector de conductividad térmica y columnas empaquetadas Porapak N de 10 ft y tamiz molecular para análisis de gases: CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, H₂S, etc. (Nicolás C., 2016).

6. Resultados y discusión

6.1. Caracterización de materias primas

Para la realización de este TFG se han utilizado muestras reales de plásticos usados provenientes de:

- Corporación Alimentaria Guissona S. A.: que desarrolla todas las actividades industriales (fabricación de piensos, sacrificio, transformación y elaboración de los productos cárnicos, etc.) y comerciales (tiendas bonÁrea), del Grupo Alimentario Guissona (Grup Alimentari Guissona, 2016).
- Tradebé: compañía dedicada a la gestión de residuos industriales (Tradebe, 2016).
- Casalé: empresa dedicada a la gestión de residuos tanto de construcción demolición (RCD) como industriales (Casalé Gestión de Residuos, 2016).
- Power Bale: residuos sólidos urbanos (RSU) secos, de origen canadiense.
- Biopolímero: se trata de un material polimérico de nueva generación obtenido a partir de productos vegetales. Fue suministrado por la empresa Ingeo Natureworks (Ingeo Natureworks, 2016).

Las muestras de la Corporación Alimentaria de Guissona S. A. contenían materiales de diversa naturaleza y morfología; estaban en general muy limpias y no se encontraron restos de material cárnico o similar. Considerando las fracciones mayoritarias, los residuos son:

	Bandeja de propileno (muestra BAN)
	Bandeja de poliestireno expandido (muestra PSE)
	Envoltorios (muestra ENV)
	Bolsas de plástico (muestra LDPE)

Tabla 1: Residuos de la Corporación Alimentaria Guissona S. A.

Entre el material recibido se encontraban otros componentes, pero claramente minoritarios (guantes de látex y nitrilo o virutas plásticas en forma de estrella).

En segundo lugar, las muestras de Tradebé son residuos producidos en el desguace de vehículos:

 	<p>Residuo de automoción (muestra Tradebé)</p>
---	--

Tabla 2: Residuo de Tradebé.

En tercer lugar, las muestras de Casalé son de tipo RCD:

	<p>Residuo RCD (muestra Casalé)</p>
--	---

Tabla 3: Residuo de casalé.

En cuarto lugar, las muestras de Power Bale, son RSU secados mediante aire a alta velocidad e impacto:

	Residuo RSU (muestra Power Bale)
---	--

Tabla 4: Residuos de Power Bale.

Por último, el biopolímero se encuentra en forma de granza comercial y como se muestra en la imagen de la tabla 5:

	Biopolímero
--	--------------------

Tabla 5: Biopolímero.

Los resultados de los análisis para cada muestra son los siguientes:

1. Muestras de la Corporación Alimentaria Guissona S. A.

	Muestras			
	BAN	PSE	ENV	LDPE
Análisis inmediato				
% Humedad	0.35	0.47	1.73	0.22
% Cenizas	0.27	0.26	1.81	0.09
% Carbono fijo	4.33	0.17	0.45	0.08
% Volátiles	95.05	99.10	96.01	99.61
Análisis elemental				
% C	76.96	91.94	75.26	85.32
% H	10.40	8.28	12.20	14.48
% N	0.00	0.00	4.86	0.00
% S	0.00	0.00	0.00	0.00
% O	11.12	-	7.68	-
Poder calorífico				
PCI (kcal/kg)	8704	9389	8821	10266

Tabla 6: Análisis de las muestras de la Corporación alimentaria del área de Guissona S. A.

En el análisis inmediato que se muestra en la Tabla 6, se puede observar como los contenidos en humedad y cenizas de todos los materiales son extremadamente bajos, lo cual unido al alto contenido en material volátil, hace que sean unas materias primas muy apropiadas para el proceso de pirólisis. El contenido en carbono fijo de las muestras ha resultado ser bastante bajo. Esto es un indicativo de que cuando se realice la pirólisis, las fracciones mayoritarias han de ser la líquida y la gaseosa. La experimentación en termobalanza y en reactor ha de servir para confirmar este resultado *a priori*, muy positivo.

En el análisis elemental que también se reporta en la Tabla 6, se puede observar que ninguna de las muestras posee azufre y tan solo la muestra ENV posee cierta cantidad de nitrógeno. De nuevo esto es muy positivo ya que la presencia de estos heteroátomos (en especial el azufre) haría que la calidad del combustible que se obtuviese fuera inferior. Por lo que respecta al poder calorífico, se observa que en todos los casos es muy alto, en especial para la muestra LDPE. Una vez más, esto es positivo para el proceso de pirólisis ya que, si la materia prima tiene un poder calorífico alto, los combustibles líquidos y gaseosos que se obtengan también lo tendrán.

2. Muestra Tradebé

Análisis inmediato	
% Humedad	2.31
% Cenizas	24.19
% Carbono fijo	9.11
% Volátiles	64.39

Análisis elemental	
% C	52.15
% H	6.77
% N	1.60
% S	0.22
% O	16.26

Poder calorífico	
PCI (kcal/kg)	5494

Tabla 7: Análisis de la muestra de Tradebé.

En el caso de la muestra de Tradebé el resultado del análisis inmediato arroja unos resultados menos óptimos para la pirólisis ya que los valores de humedad, carbono fijo y cenizas son más altos que en las muestras de Guissona.

De estos datos se puede prever la obtención de fracciones significativas tanto sólida, como líquida, como gaseosa.

Del análisis elemental también se determina que esta muestra no va a rendir bien en el proceso de pirólisis, debido a la alta cantidad de oxígeno que contiene. Además de los datos del porcentaje de nitrógeno y azufre se puede deducir que la calidad del combustible obtenido no será óptima; por ello se puede suponer que habrá que realizar craqueo térmico para obtener unos productos más deseables. Como se ha comentado en el caso anterior, el poder calorífico de los combustibles líquido y gaseoso será similar al de la materia prima.

3. Muestra Casalé

Análisis inmediato	
% Humedad	0.22
% Cenizas	4.09
% Volátiles	95.32
% Carbono fijo	0.37

Análisis elemental	
% C	82.52
% H	13.80
% N	0.09
% S	0.00
% O	2.40

Poder calorífico	
PCI (kcal/kg)	9661

Tabla 8: Análisis de la muestra de Casalé.

En el análisis inmediato que se muestra en la Tabla 8, se puede observar como el contenido en humedad y cenizas de este material es muy bajo, esto unido al alto contenido en material volátil, como ocurre en el caso de las muestras de Guissona hace que sea una materia prima muy apropiada para el proceso de pirólisis. El contenido en carbono fijo también es bastante bajo (prácticamente cero). Así pues, cuando se realice la pirólisis, las fracciones mayoritarias serán la líquida y la gaseosa.

En el análisis elemental que también se reporta en la Tabla 8, se puede observar que el material no posee azufre. Tan solo están presentes unas trazas de nitrógeno que no afectarán ni al proceso ni a la calidad del producto final, por lo que cabe suponer que la calidad del combustible será buena. Por lo que respecta al poder calorífico, se observa que es muy alto, 9661 kcal/kg, lo que es también muy positivo.

4. Muestra de Power Bale

Análisis inmediato	
% Humedad	5.96
% Cenizas	14.96
% Carbono fijo	10.77
% Volátiles	68.31

Análisis elemental	
% C	45.33
% H	6.44
% N	1.37
% S	0.18
% O	30.02

Poder calorífico	
PCI (kcal/kg)	4418

Tabla 9: Análisis de la muestra de Power Bale.

Del análisis inmediato se extrae que la muestra de Power Bale *a priori* no dará muy buenos resultados, debido a la cantidad de humedad y de cenizas, lo que perjudica el proceso de pirólisis. Por otro lado, se obtendrán productos en fase sólida, líquida y gaseosa.

Al igual que en el caso de la muestra de Tradebé, esta muestra contiene azufre y un porcentaje alto de oxígeno por lo que la calidad del combustible no será buena. Esto favorece la hipótesis de la utilización de craqueo térmico secundario para maximizar la producción de gas. En cuanto al poder calorífico, esta muestra tiene un valor bajo.

5. Biopolímero

Análisis inmediato	
% Humedad	0.43
% Cenizas	0.01
% Carbono fijo	0.30
% Volátiles	99.26

Análisis elemental	
% C	51.13
% H	5.77
% N	0.00
% S	0.00
% O	44.00

Poder calorífico	
PCI (kcal/kg)	4109

Tabla 10: Análisis de la muestra de biopolímero.

Del análisis inmediato del biopolímero se obtiene que la fracción mayoritaria del material son los volátiles, por lo que se puede suponer que la fracción mayoritaria que se obtendrá en la experimentación en reactor será la gaseosa.

A partir del análisis elemental se extrae, la ausencia de nitrógeno y azufre, sin embargo, la presencia de oxígeno dará lugar a un combustible de menos calidad a pesar del alto porcentaje en carbono de la muestra ya que podrá formarse agua en el interior del reactor.

Por último, en el caso del biopolímero, éste presenta el poder calorífico más bajo de las muestras estudiadas, lo que se traducirá en un valor de poder calorífico bajo del combustible obtenido.

6.2. Experimentación en TGA

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en la termobalanza (TGA) para el conjunto de materiales estudiados. A partir de esta técnica, es posible proponer temperaturas que garanticen una conversión total de los diferentes polímeros. Los datos principales que se obtienen a partir de esta técnica son los siguientes:

- Peso inicial (W_0): es el peso de la muestra al comenzar la experimentación en la TGA.
- Peso final (W_f): es el peso de la muestra al finalizar la experimentación en la TGA. Este peso englobaría el correspondiente a cenizas o material inorgánico no degradado, el peso de char o carbonizado en el que parcialmente se puede transformar el polímero y el peso de posible material no convertido.
- Peso a 700 °C ($W_{700^\circ C}$): es el peso de la muestra al finalizar el proceso de pirólisis. El análisis de los resultados indica que a esta temperatura la pirólisis de prácticamente cualquier polímero es completa.

- Porcentaje de char en la muestra (% Char): es el residuo carbonoso obtenido tras el proceso de pirólisis. Este porcentaje se calcula de la siguiente manera:

$$\% Char = \frac{W_{700^{\circ}C}}{W_0} \cdot 100$$

Ecuación 1: Cálculo del porcentaje de char.

- Representación gráfica de la conversión frente a la temperatura: mediante esta representación gráfica se puede representar de manera visual el proceso de descomposición química que se produce mediante pirólisis en la TGA con el fin de determinar el intervalo de temperaturas a las que se produce el proceso.

El cálculo de la conversión (X) se ha realizado de la siguiente manera:

$$X = \frac{W_0 - W(t)}{W_0 - W_f}$$

Ecuación 2: Cálculo de la conversión.

- Representación gráfica de la velocidad de reacción frente a la temperatura: esta gráfica muestra una información similar a la anterior, sin embargo, se puede ajustar más el rango de temperaturas de pirólisis y se puede comparar con bibliografía para determinar la composición mayoritaria de las muestras plásticas estudiadas.

La velocidad de reacción está definida como la cantidad de sustancia que se transforma por unidad de tiempo, es decir, se obtiene calculando la derivada de la conversión con respecto del tiempo. Si se define de esta manera, las unidades de la velocidad de reacción serán s^{-1} :

$$-r_a = \frac{dX}{dt}$$

Ecuación 3: Cálculo de la velocidad de reacción.

La medición de estas magnitudes implica la existencia de errores experimentales. En el caso de los pesos, el error corresponde a una medida directa; por tanto, éste será la mínima división de la escala del aparato de medida, que en este caso es de 0,001 mg. Por otro lado, el % Char se calcula mediante la fórmula descrita anteriormente, por lo que el error que se produce en el cálculo es de tipo indirecto. Así pues, el cálculo del error del % Char se realiza mediante propagación de errores utilizando diferenciación directa:

$$\Delta\%Char = \left| \frac{\partial\%Char}{\partial W_{700^{\circ}C}} \right| \cdot \Delta W_{600^{\circ}C} + \left| \frac{\partial\%Char}{\partial W_0} \right| \cdot \Delta W_0 = 100 \cdot \left(\left| \frac{1}{W_0} \right| \cdot \Delta W_{600^{\circ}C} + \left| -\frac{W_{700^{\circ}C}}{W_0^2} \right| \cdot \Delta W_0 \right)$$

Ecuación 4: Cálculo del error del porcentaje de char.

De igual manera es posible calcular el error experimental asociado a la conversión (error de cálculo indirecto):

$$\begin{aligned}\Delta X &= \left| \frac{\partial X}{\partial W_0} \right| \cdot \Delta W_0 + \left| \frac{\partial X}{\partial W_f} \right| \cdot \Delta W_f + \left| \frac{\partial X}{\partial W} \right| \cdot \Delta W(t) \\ \Delta X &= \frac{W(t) - W_f}{(W_0 - W_f)^2} \cdot \Delta W_0 + \frac{W_0 - W_f}{(W_0 - W_f)^2} \cdot \Delta W_f + \frac{1}{W_0 - W_f} \cdot \Delta W(t)\end{aligned}$$

Ecuación 5: Cálculo del error en la conversión.

En este caso el error contiene la variable del peso respecto del tiempo ($W(t)$), por lo que este error se representará conjuntamente en el gráfico de la conversión frente a la temperatura.

Los resultados de TGA para cada muestra fueron los siguientes:

1. Muestras de la Corporación Alimentaria de Guissona S.A.

• **Muestra BAN**

Los datos para el cálculo de la conversión se presentan en la tabla 11:

Peso inicial (W_0)	$19,250 \pm 0,001$ mg
Peso final (W_f)	$0,393 \pm 0,001$ mg
Peso a 700 °C ($W_{700^\circ C}$)	$0,761 \pm 0,001$ mg
Porcentaje de char	$3,953 \pm 0,005\%$

Tabla 11: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra BAN.

La relación entre la conversión y la temperatura queda tal y como se muestra en el gráfico 4:

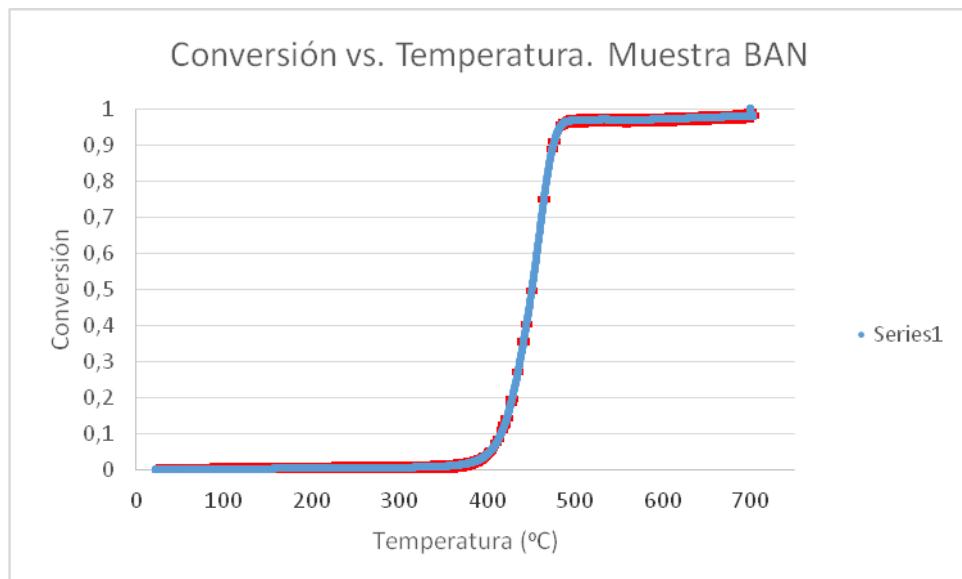


Gráfico 4: Conversión frente a temperatura, muestra BAN.

En el gráfico 5 se muestra la velocidad de reacción frente a la temperatura:

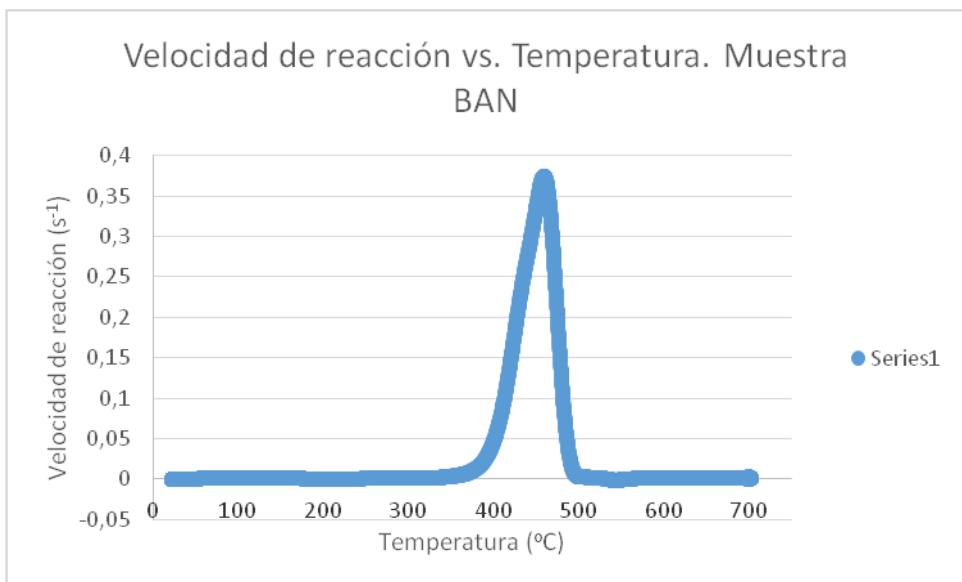


Gráfico 5: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra BAN.

De la tabla 11 y los gráficos 4 y 5, se extrae que la conversión de este material es completa a 700 °C en las condiciones establecidas, esto determina que el programa de temperatura elegido para la TGA es óptimo. También se puede observar como estos resultados son congruentes con los mostrados en el análisis inmediato (ver Tabla 1); ya que el contenido de carbono fijo de este material era muy bajo, por lo que la conversión en condiciones de pirólisis se aproxima al 100%. Por lo tanto, los productos de conversión obtenidos en el reactor serán mayoritariamente líquidos y gaseosos.

Además, a partir de los gráficos 4 y 5 se puede deducir el intervalo de temperaturas al que se producen de forma mayoritaria las reacciones de descomposición, estando comprendido entre 350 y 500 °C. Finalmente, se puede observar también como la muestra BAN está compuesta sólo por una sustancia ya que en el gráfico 5 sólo se aprecia un único pico.

La imagen 14 ha sido obtenida a partir de la referencia Xiuyun Wu, 2015 y muestra el comportamiento del polipropileno (PP) en pirólisis, bajo un flujo de nitrógeno de alta pureza (50 ml/min) a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 20 y 40 °C/min), desde temperatura ambiente hasta 800 °C. El eje de abscisas define la derivada del peso medida en %/°C y el de ordenadas la temperatura en °C:

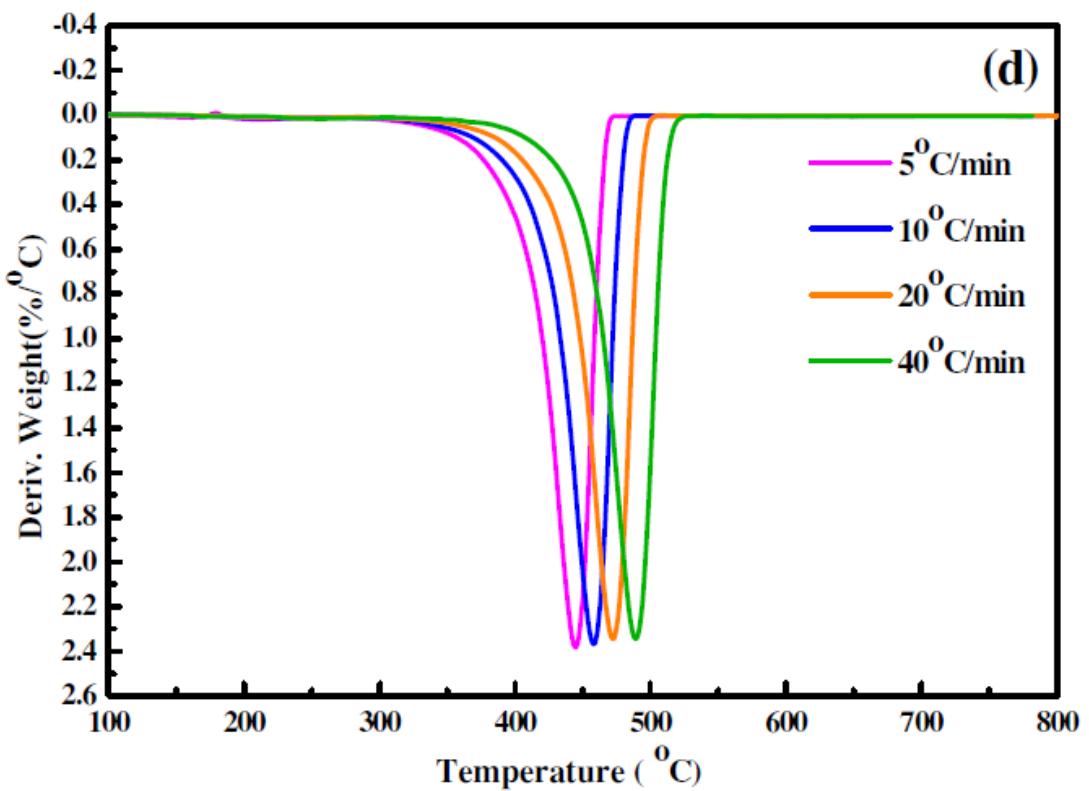


Imagen 14: Velocidad de reacción de la pirólisis del polipropileno frente a la temperatura. Fuente: Xiuyun Wu, 2015.

Las condiciones de análisis utilizadas por Xiuyun Wu, 2015 coinciden con las empleadas para la TGA de las muestras de este TFG (línea naranja obtenida con una rampa de 20 °C/min). Por lo tanto los resultados obtenidos por Wu *et al.* pueden ser comparados con los mostrados en el gráfico 5, a pesar de que las unidades de la velocidad de reacción no son las mismas. Se puede observar como en ambos casos la temperatura a la que la velocidad de reacción alcanza su pico más alto es la misma: 475 °C, por ello se determina que la composición de la muestra BAN es mayoritariamente polipropileno.

- **Muestra PSE**

Los datos para el cálculo de la conversión de la muestra PSE se presentan en la tabla 12:

Peso inicial (W_0)	$14,966 \pm 0,001$ mg
Peso final (W_f)	$0 \pm 0,001$ mg
Peso a 700 °C	$0,113 \pm 0,001$ mg
Porcentaje de char	$0,755 \pm 0,007\%$

Tabla 12: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra PSE.

La relación entre la conversión y la temperatura se describe en el gráfico 6:

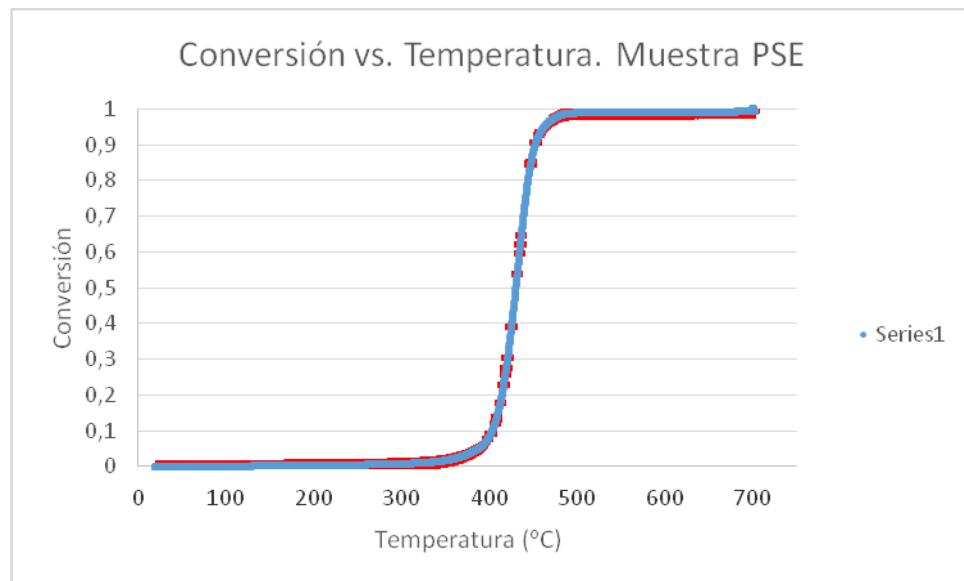


Gráfico 6: Conversión frente a temperatura, muestra PSE

La velocidad de reacción frente a la temperatura se muestra en el gráfico 7:

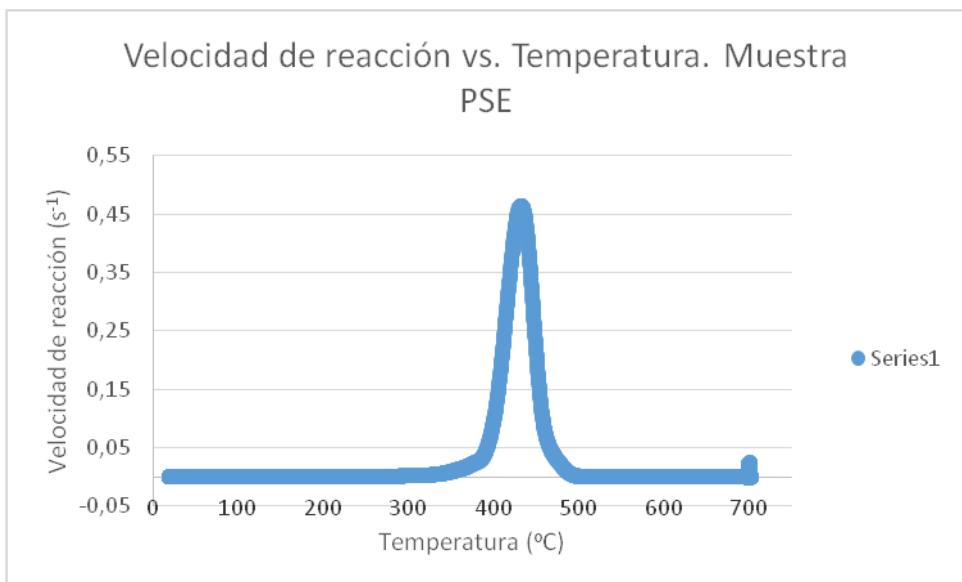


Gráfico 7: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra PSE.

En primer lugar, destacar que los resultados mostrados en la tabla 12 son muy prometedores ya que el porcentaje de char observado en la TGA no llega al 1% por lo que se puede deducir que los resultados tras el tratamiento en reactor serán buenos: no se producirá prácticamente residuo sólido, es decir, los productos obtenidos estarán en forma gaseosa y líquida, siendo estos los productos con mayor valor.

Al igual que ocurre con la muestra BAN, en este caso la conversión comienza a la misma temperatura, unos 350 °C llegándose a la conversión total de la muestra a una temperatura de 510 °C, siendo éste el rango óptimo para la pirólisis de este material polimérico.

Como ocurre en el caso anterior, la muestra PSE también está compuesta por una única sustancia, ya que sólo aparece un pico en la curva de la velocidad de reacción (gráfico 7).

La imagen 15 muestra el comportamiento en pirólisis del poliestireno (PS) a diferentes rampas de temperatura (2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min), bajo flujo de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 600 °C (Maite Artetxe, 2015). El eje de abscisas define la pérdida de peso medida en porcentaje de pérdida de peso por minuto, mientras que el eje de ordenadas define la temperatura medida en °C:

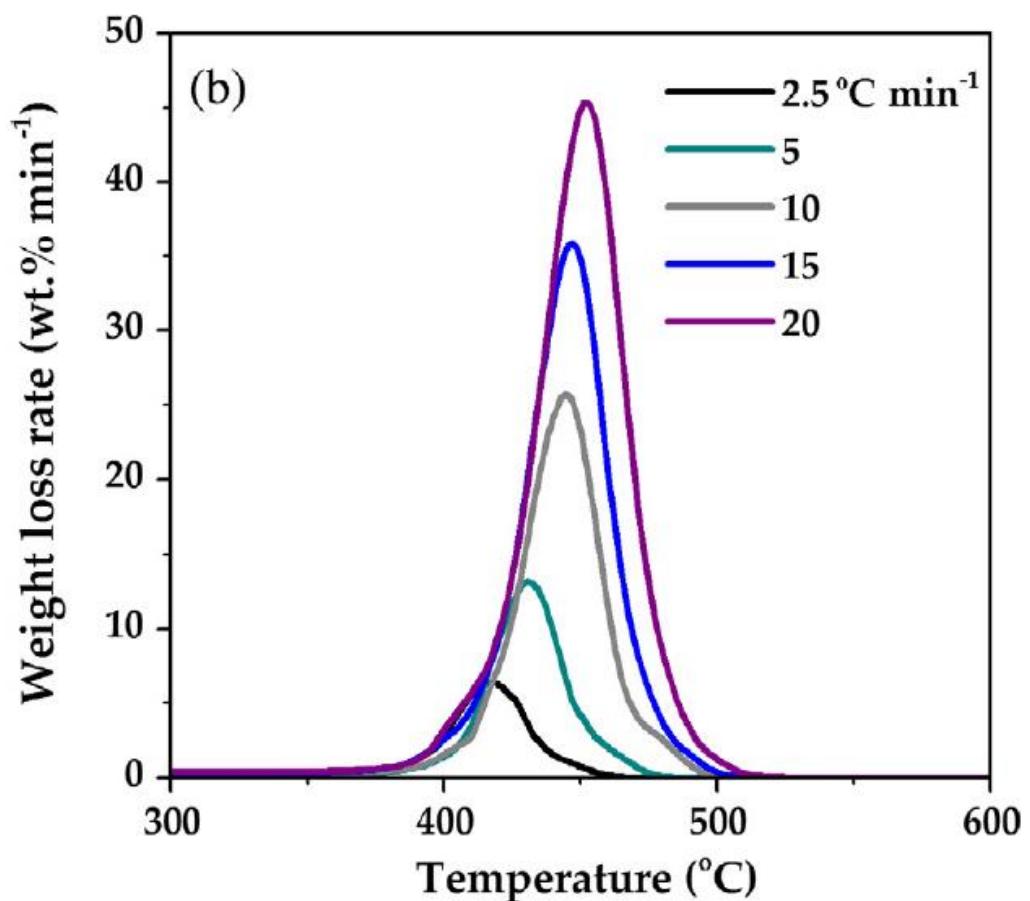


Imagen 15: Velocidad de reacción de la pirólisis del poliestireno. Fuente: .Maite Artetxe, 2015.

En esta ocasión, la curva a comparar sería la de color morado, que corresponde a la rampa de calentamiento de 20°C/min. Comparando esta curva con la realizada para la muestra PSE, se determina que esta está compuesta por poliestireno. Como en el caso anterior, a pesar de que las unidades de la velocidad de reacción no sean las mismas, se puede observar como el pico de la curva cuando la velocidad de reacción es máxima se da a la misma temperatura, unos 450 °C.

- **Muestra ENV**

Los datos para el cálculo de la conversión de la muestra ENV son los que aparecen en la tabla 19:

Peso inicial (W_0)	$17,321 \pm 0,001$ mg
Peso final (W_f)	$0 \pm 0,001$ mg
Peso a 700 °C	$0 \pm 0,001$ mg
Porcentaje de char	$0 \pm 0,006\%$

Tabla 13: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra ENV.

La relación entre la conversión y la temperatura para la muestra ENV se presenta en el gráfico 8:

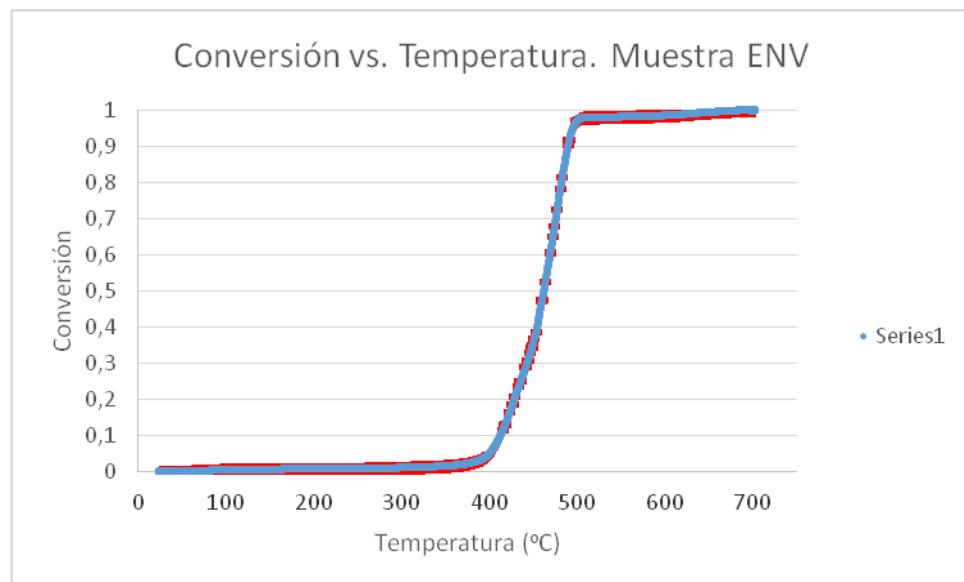


Gráfico 8: Conversión frente a temperatura, muestra ENV.

La velocidad de reacción frente a la temperatura se muestra en el gráfico 9:

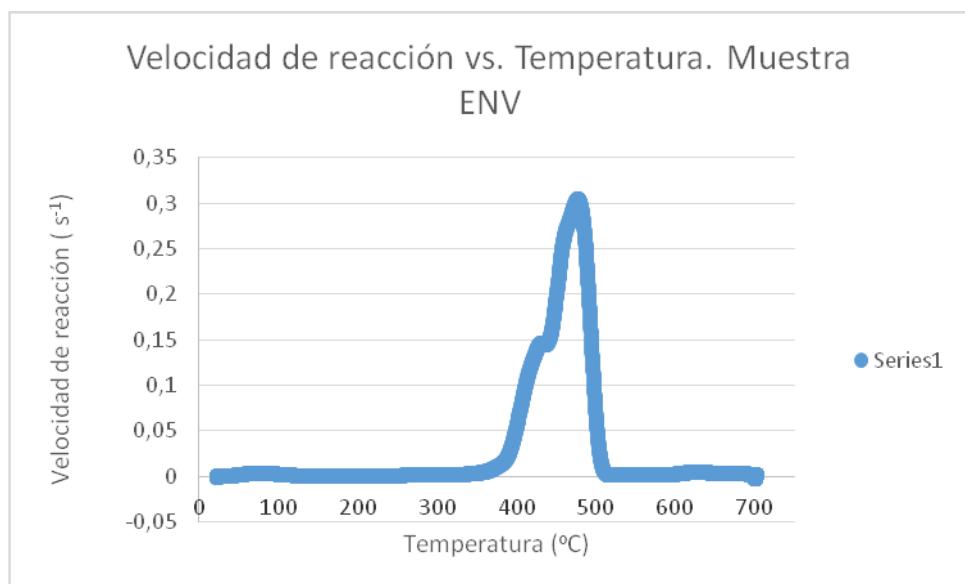


Gráfico 9: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra ENV.

Estos datos son similares a los de la muestra PSE, con un porcentaje de char prácticamente despreciable. El intervalo de temperatura al que se produce la conversión está comprendido entre 350 °C y 520 °C.

Sin embargo, en esta ocasión se puede observar que en el gráfico 9 aparecen 2 picos (410 y 475 °C) que se solapan parcialmente entre sí. Por lo tanto, se determina que la muestra está formada por dos compuestos mayoritarios. De la misma forma que en los casos anteriores, se determina la composición de la muestra por comparación bibliográfica.

La imagen 16 fue obtenida a partir de la referencia Zoe Terzopoulou, 2015 y muestra el comportamiento del poliéster en pirólisis, bajo una atmósfera de N₂ a diferentes rampas de temperatura: 5, 10, 15 y 20 °C/min. El calentamiento se produce desde temperatura ambiente hasta 600 °C. En el eje de abscisas se representa el porcentaje de pérdida de masa y su derivada y en el eje de ordenadas la temperatura (°C):

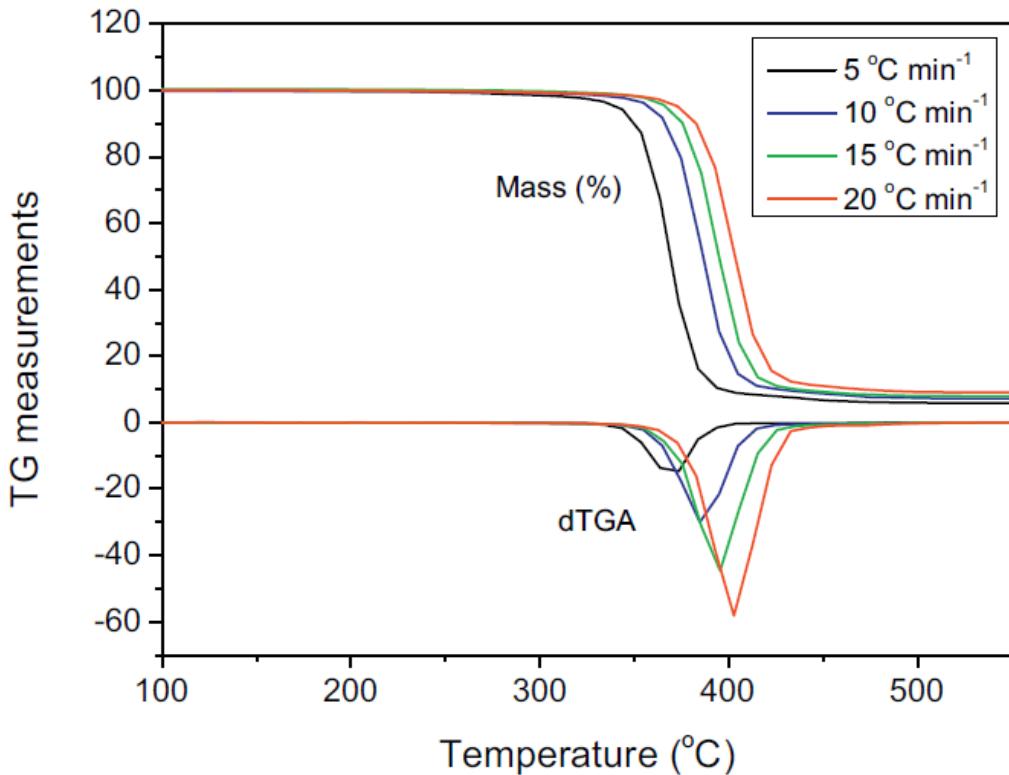


Imagen 16: Velocidad de reacción de la pirólisis del poliéster frente a la temperatura. Fuente: Zoe Terzopoulou, 2015.

El primer pico del gráfico de la velocidad de reacción frente a la temperatura de la muestra ENV, podía corresponderse con el poliéster, ya que coincide con el pico naranja presentado en la imagen 16, cuya rampa de calentamiento es de 20 °C/min. Por otro lado, al igual que en caso de la muestra BAN, en la tabla 6 se determina que la muestra ENV contiene oxígeno, lo que refuerza la hipótesis de que este pico corresponde al poliéster.

La imagen 17 obtenida a partir de la referencia Omar Gutierrez, 2015 describe el comportamiento en pirólisis de una muestra de polipropileno en atmósfera de nitrógeno, con una rampa de temperatura de 20 °C/min. El calentamiento de la muestra se produce desde temperatura ambiente hasta los 600 °C. El eje de abscisas define la derivada del peso, medida en %/min, mientras que en el eje de ordenadas se presenta la temperatura medida en °C:

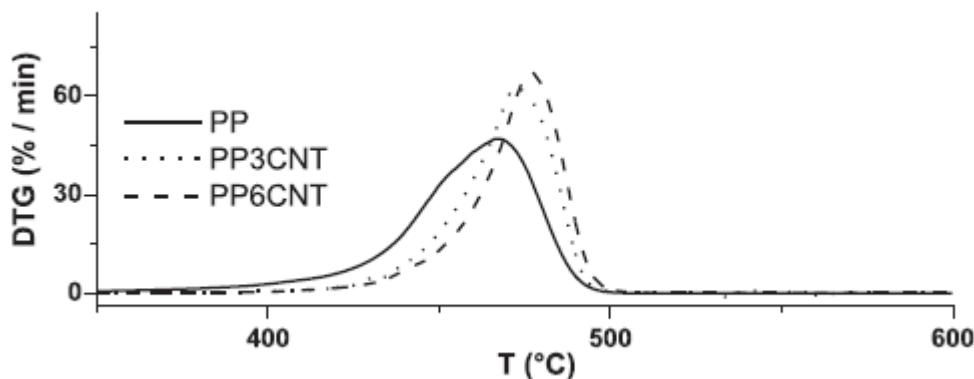


Imagen 17: Velocidad de reacción del polipropileno en pirólisis frente a la temperatura. Fuente: Omar Gutierrez, 2015.

La línea de la imagen 17 a comparar con el gráfico 9 es la gruesa (PP), en los dos casos el pico está situado en torno a los 475 °C. Por lo tanto, se puede inferir que en la muestra ENV estará también presente el polipropileno.

- **Muestra HDPE**

Los datos para el cálculo de la conversión de la muestra HDPE son los que aparecen en la tabla 14:

Peso inicial (W_0)	$9,992 \pm 0,001$ mg
Peso final (W_f)	$0 \pm 0,001$ mg
Peso a 700 °C	$0 \pm 0,001$ mg
Porcentaje de char	$0 \pm 0,010\%$

Tabla 14: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra HDPE.

La relación entre la conversión y la temperatura para la muestra HDPE se presenta en el gráfico 10:

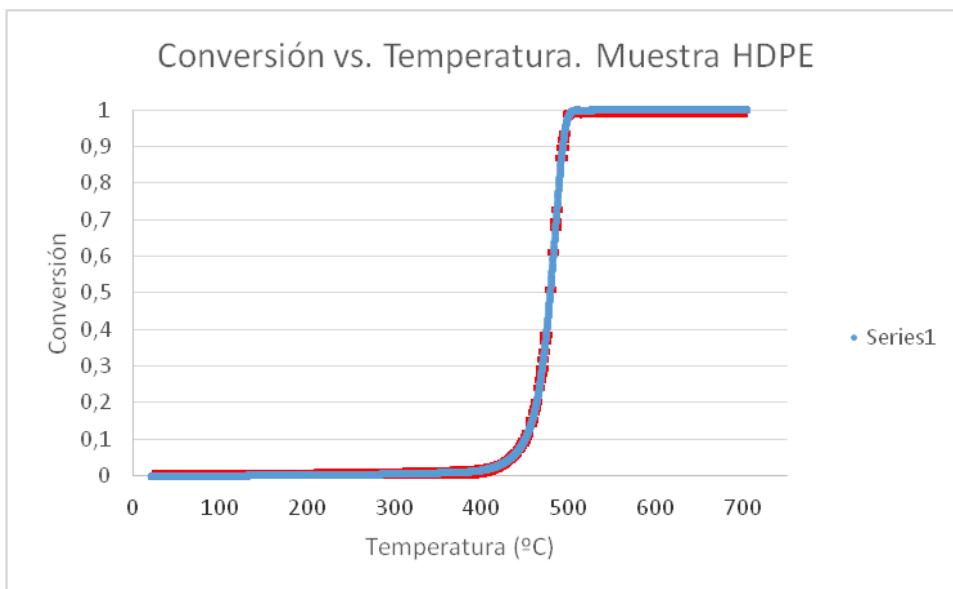


Gráfico 10: Conversión frente a temperatura, muestra HDPE.

La velocidad de reacción frente a la temperatura se muestra en la gráfica 11:

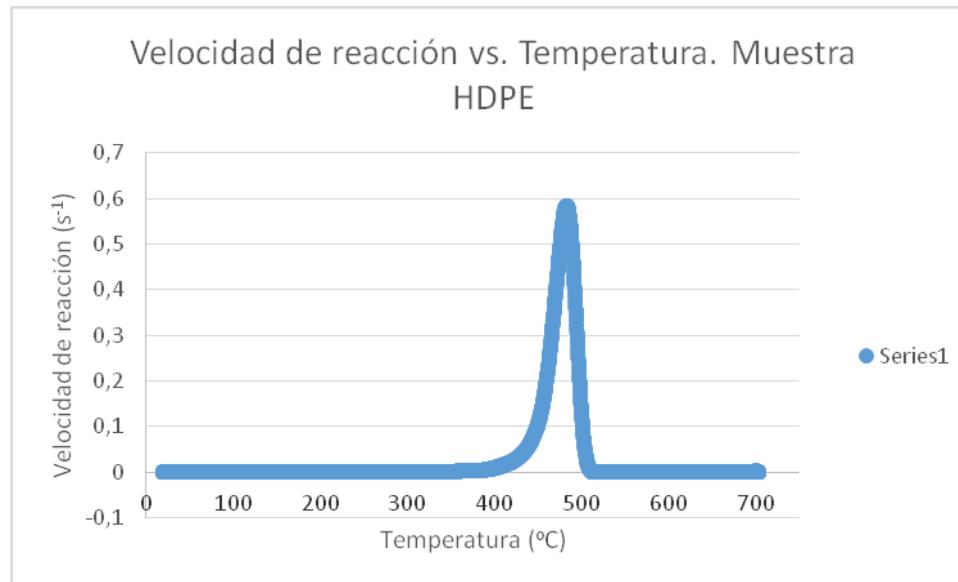


Gráfico 11: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra HDPE.

El gráfico 10 muestra como la conversión de la muestra HDPE es completa en la pirólisis en el rango de temperaturas utilizado; el porcentaje de char es 0 por lo que los productos obtenidos serán exclusivamente líquidos y gaseosos, lo cual es recomendable desde un punto de vista de aplicabilidad del proceso.

De acuerdo al gráfico 10 se estima que el intervalo de temperatura al que se producen las reacciones es entre los 350 y 500 °C. Este intervalo se ajusta más con ayuda del gráfico 11, situándose entre los 400 y 510 °C. Además de esto, sólo se aprecia un pico en la gráfica por lo que la muestra estará compuesta mayoritariamente por un único componente.

La imagen 18, obtenida de la referencia Sijiang Xiong, 2015, representa el comportamiento en pirólisis del polietileno de alta densidad (HDPE) y un biopolímero obtenido a partir de la patata. En este caso el gas inerte utilizado es argón, no como en el caso de la muestra HDPE que se utilizó nitrógeno, pero esto no influye a la hora de realizar la comparación gráfica. Tanto para el HDPE como para el biopolímero se representan 3 curvas, correspondientes a las siguientes rampas de temperatura: 10, 20 y 30 K/min. Las muestras se calientan desde temperatura ambiente hasta 900 °C. El eje de ordenadas recoge los datos de la derivada del peso medida en %/min, mientras que el eje de abscisas define la evolución de la temperatura en °C:

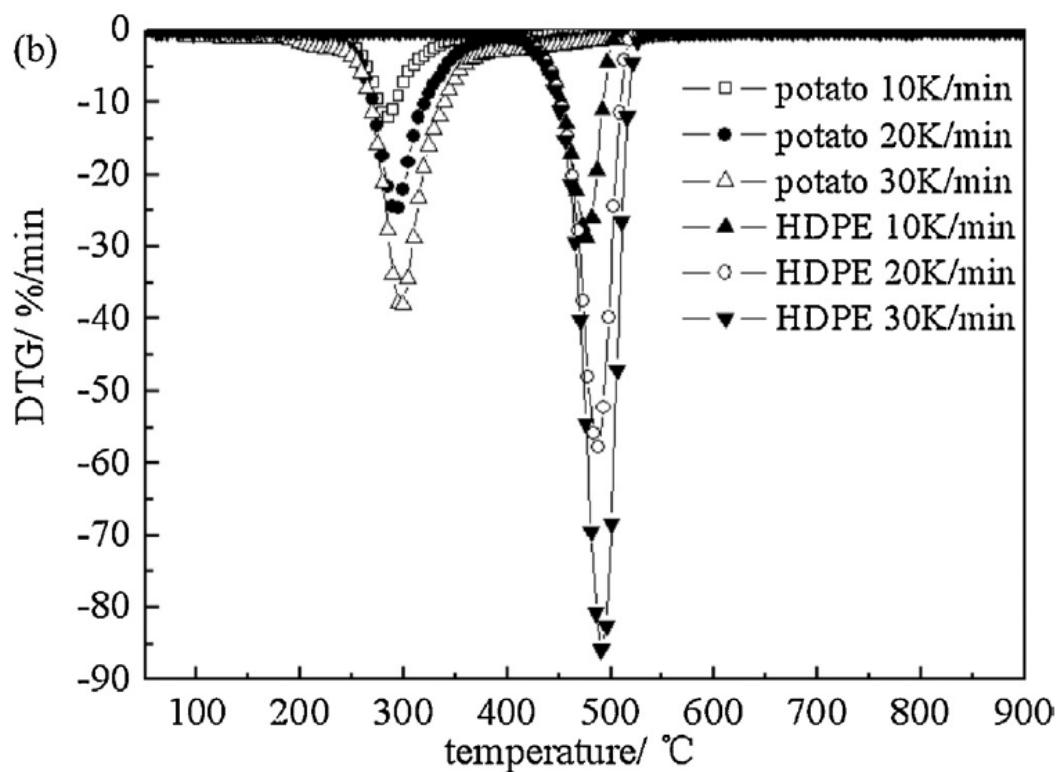


Imagen 18: Velocidad de reacción de la pirólisis del polietileno de alta densidad frente a la temperatura. Fuente: Sijiang Xiong, 2015.

La línea a tener en cuenta para la comparación es HDPE 20K/min, ya que las condiciones de pirólisis son las que concuerdan con el tratamiento de las muestras de

este TFG. Así pues, se determina que la muestra HDPE está compuesta en mayor medida por polietileno de alta densidad, ya que como ocurre en los casos anteriores a pesar de que las unidades de la velocidad de reacción no coincidan con las del gráfico 11, la máxima velocidad de reacción se produce a la misma temperatura: 490 °C.

2. Muestra Tradebé

Los datos para el cálculo de la conversión en pirólisis de la muestra Tradebé son los que aparecen en la tabla 15:

Peso inicial (W_0)	$6,124 \pm 0,001$ mg
Peso final (W_f)	$1,277 \pm 0,001$ mg
Peso a 700 °C ($W_{700^\circ C}$)	$1,885 \pm 0,001$ mg
Porcentaje de char	$30,785 \pm 0,021\%$

Tabla 15: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra Tradebé.

La relación entre la conversión y la temperatura queda tal y como se muestra el gráfico 12:

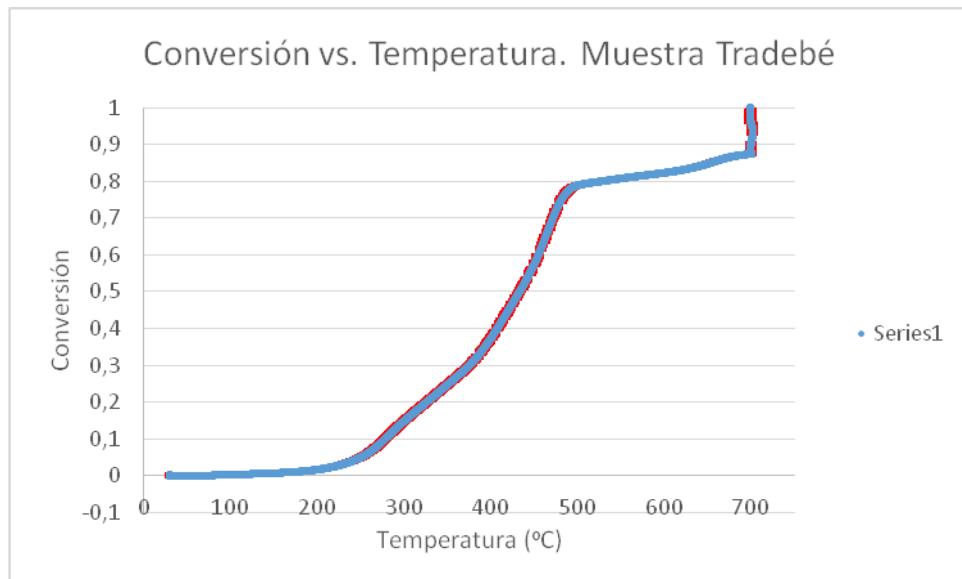


Gráfico 12: Conversión frente a temperatura, muestra Tradabé.

La velocidad de reacción frente a la temperatura se muestra en el gráfico 13:

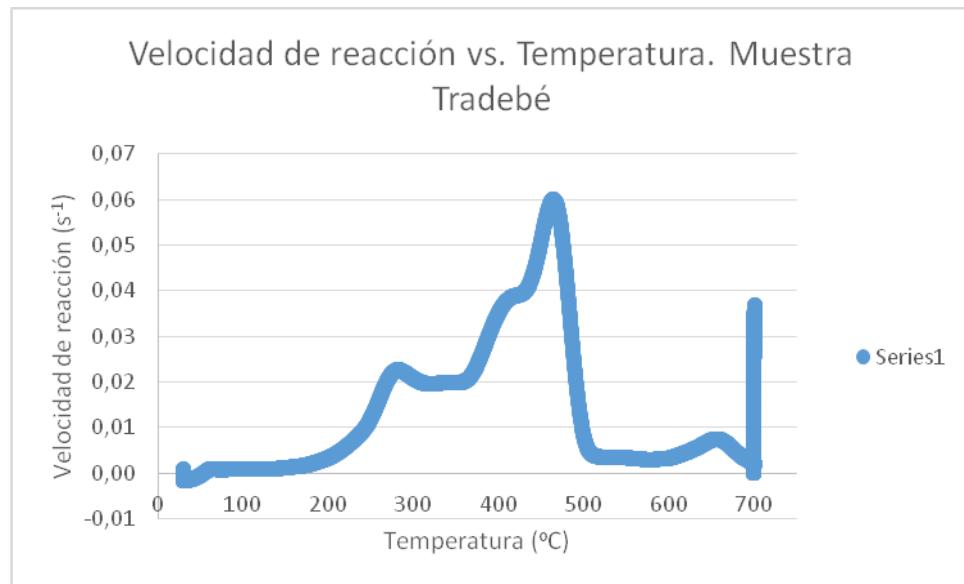


Gráfico 13: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra Tradebé.

Los resultados obtenidos en la TGA de la muestra de Tradebé son muy distintos a los obtenidos para las muestras procedentes de Área de Guissona. Ya con la tabla 15 se determina que tras la pirólisis quedará un porcentaje muy alto de residuo carbonoso, alrededor del 30,785%. Esto se completa con el peso de la muestra a 700 °C, que es la temperatura a la que la pirólisis ha finalizado, siendo este de 1,885 mg y el peso inicial de 6,124 mg. En las muestras ENV y HDPE este peso era nulo.

En segundo lugar, del gráfico 12 se puede extraer que la muestra estará compuesta por varios materiales ya que en la curva se aprecian claramente dos rampas. El intervalo en el que se producen las reacciones es entre los 200 y los 700 °C.

Por último, con el gráfico 13 se refuerza la hipótesis de que la muestra está formada por una mezcla compleja de varios materiales. En concreto se pueden apreciar claramente 4 picos en la curva, a 290 °C, 400 °C, 475 °C y 670 °C. El pico a 700 °C corresponde a la combustión del char, es decir, no está relacionado con la pirólisis. En este caso, a raíz del gráfico 13, se amplía el intervalo de temperatura al que se producen las reacciones, quedando entre los 170 °C y los 700 °C.

La imagen 19, obtenida de la referencia Ghassan Jomaa, 2015, muestra la velocidad de reacción en prólisis del poliuretano (eje de ordenadas, mg/°C) frente a la temperatura (eje de abscisas, °C), bajo flujo de nitrógeno a diferentes rampas de temperatura: 20 °C/min, 60 °C/min y 89 °C/min. El rango de temperatura representado va desde 0 °C a 1000 °C:

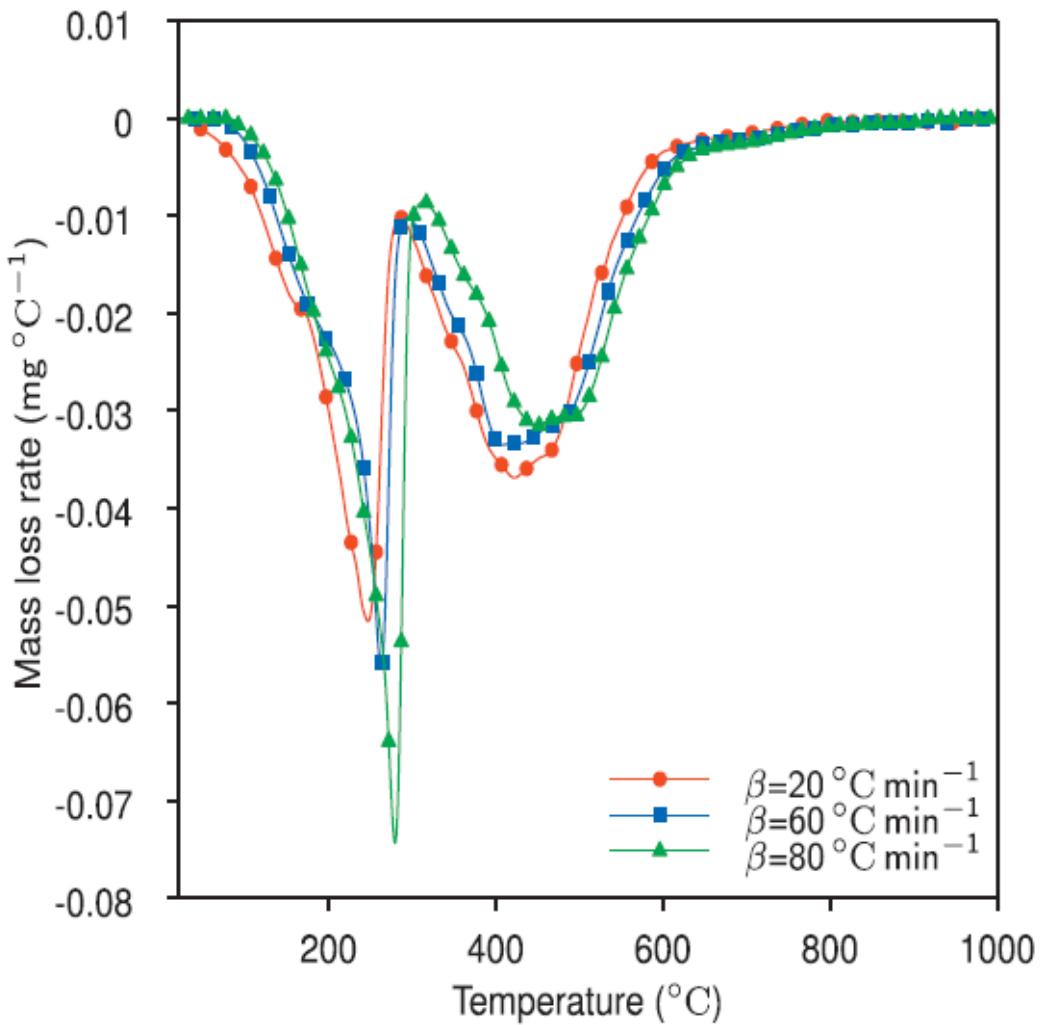


Imagen 19: Velocidad de reacción en pirólisis del poliuretano frente a temperatura. Fuente: Ghassan Jomaa, 2015.

La línea a tener en cuenta es la de color rojo, cuya rampa de temperatura es 20 °C/min, el pico de esta curva se da a los 290 °C, al igual que el primer pico del gráfico 13; por lo que se determina que este corresponde al poliuretano.

En la imagen 20, adquirida de la referencia Gyung-Goo Choi, 2014, se representa el comportamiento en pirólisis de una muestra de caucho en una atmósfera de nitrógeno a diferentes rampas de temperatura: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min y 20 °C/min. El calentamiento se produce desde los 30 °C hasta los 800 °C. En el eje de ordenadas se representa la derivada del peso medida en %/°C, mientras que en el de abscisas se describe la temperatura medida en °C.

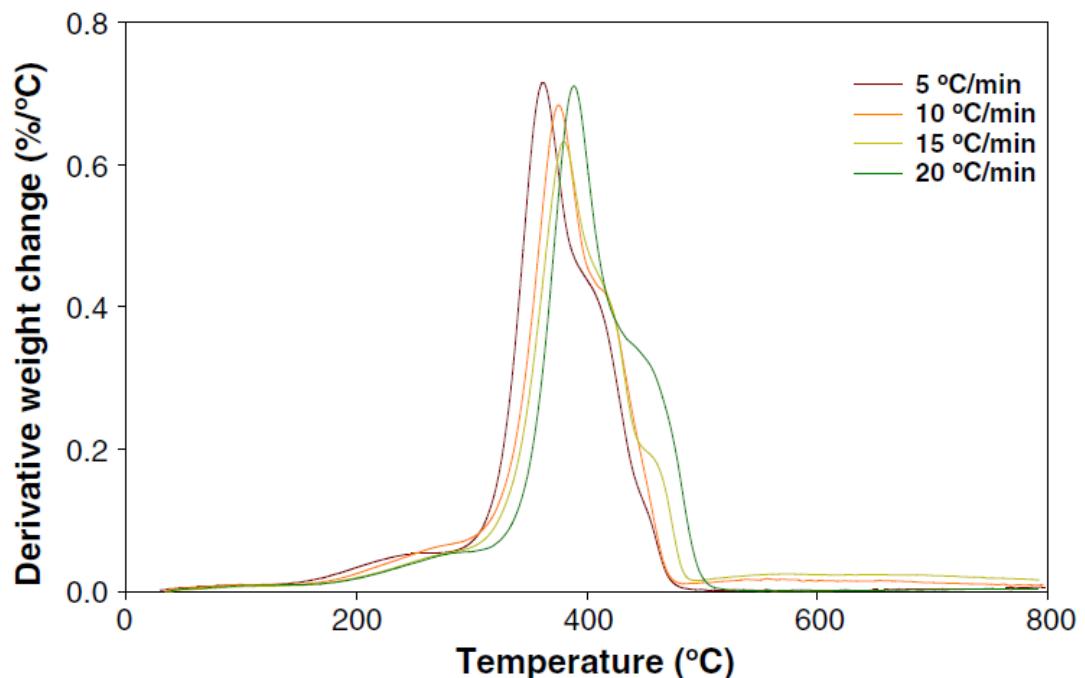


Imagen 20: Velocidad de reacción en pirólisis del caucho frente a la temperatura: Fuente: Gyung-Goo Choi, 2014.

En el gráfico 13 se puede apreciar un codo en torno a los 400 °C, el cual se puede asociar al caucho por comparación con la imagen 20. En esta imagen habría que tener en cuenta la línea de color verde, cuya rampa de temperatura se sitúa en los 20 °C/min.

El último pico del gráfico 13 se sitúa en torno a los 475 °C, al igual que en la imagen 14 (Velocidad de reacción de la pirólisis del polipropileno frente a la temperatura), en el caso de la curva de color naranja con una rampa de temperatura de 20 °C/min. Por tanto, se deduce que este pico está asociado al polipropileno.

- **Muestra Casalé**

Los datos para el cálculo de la conversión se presentan en la tabla 16:

Peso inicial (W_0)	$19,850 \pm 0,001$ mg
Peso final (W_f)	$0,641 \pm 0,001$ mg
Peso a 700 °C	$0,665 \pm 0,001$ mg
Porcentaje de char	$3,350 \pm 0,005\%$

Tabla 16: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra Casalé.

La relación entre la conversión y la temperatura queda tal y como se muestra en la gráfica 14:

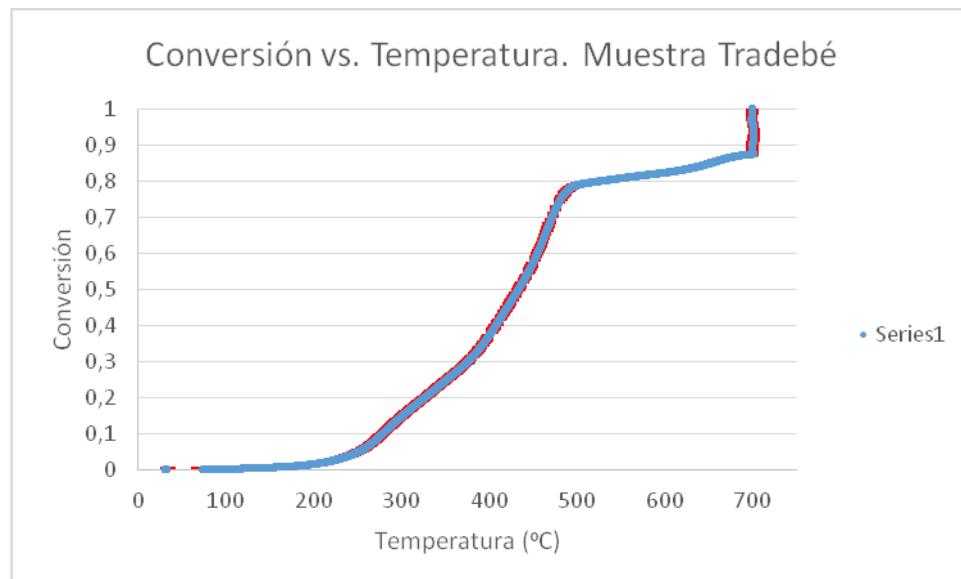


Gráfico 14: Conversión frente a temperatura, muestra Casalé.

La velocidad de reacción frente a la temperatura se muestra en el gráfico 15:

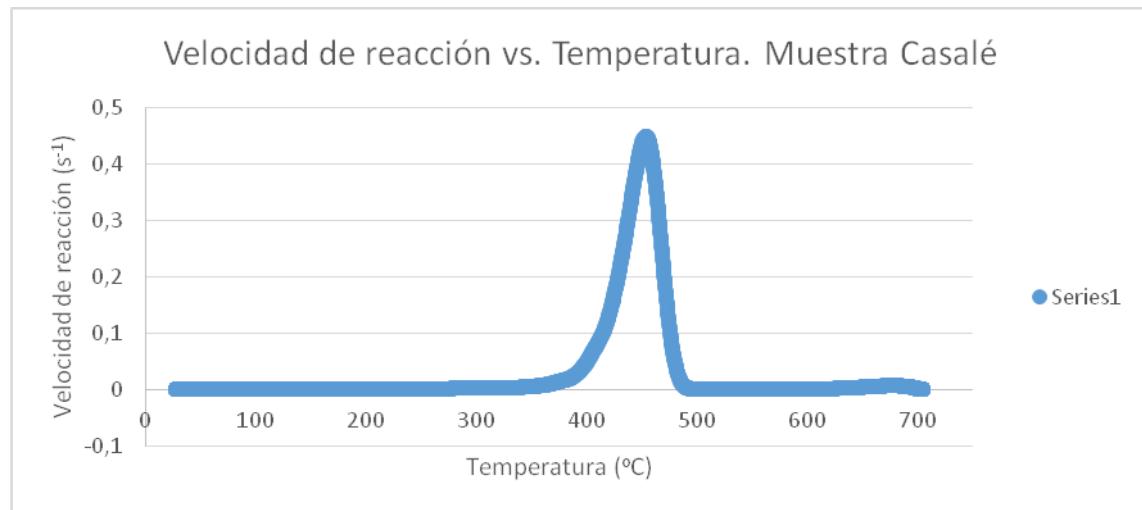


Gráfico 15: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra Casalé.

Los datos de la tabla 16 contribuyen a la hipótesis planteada en la caracterización de las materias primas, ya que se extrae que la muestra Casalé dará unos buenos resultados en el reactor; los productos mayoritarios serán líquidos y gaseosos ya que el porcentaje de char es bajo.

Por otro lado, el gráfico 14 muestra que el intervalo de conversión se sitúa entre los 300 °C y los 700 °C; este intervalo se puede ajustar más con el gráfico 15, donde se determina que la pirólisis de la muestra tiene lugar de forma mayoritaria entre los 350 °C y los 500 °C, obteniéndose solamente un pico en el gráfico por lo que la muestra Casalé está compuesta mayoritariamente por un solo componente.

La comparación bibliográfica en este caso se realizará con la imagen 17, ya que el pico de la muestra de Casalé se sitúa en torno a los 450 °C, al igual que en el caso del polipropileno obtenido de la referencia Omar Gutierrez, 2015. Así pues, se determina que la composición mayoritaria de la muestra Casalé es polipropileno.

- **Muestra Power Bale**

Los datos para el cálculo de la conversión de la muestra Power Bale son los que aparecen en la tabla 17:

Peso inicial (W_0)	$23,987 \pm 0,001$ mg
Peso final (W_f)	$3,472 \pm 0,001$ mg
Peso a 700 °C	$6,002 \pm 0,001$ mg
Porcentaje de char	$25,023 \pm 0,005\%$

Tabla 17: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra Power Bale.

La relación entre la conversión y la temperatura queda tal y como se muestra en el gráfico 16:

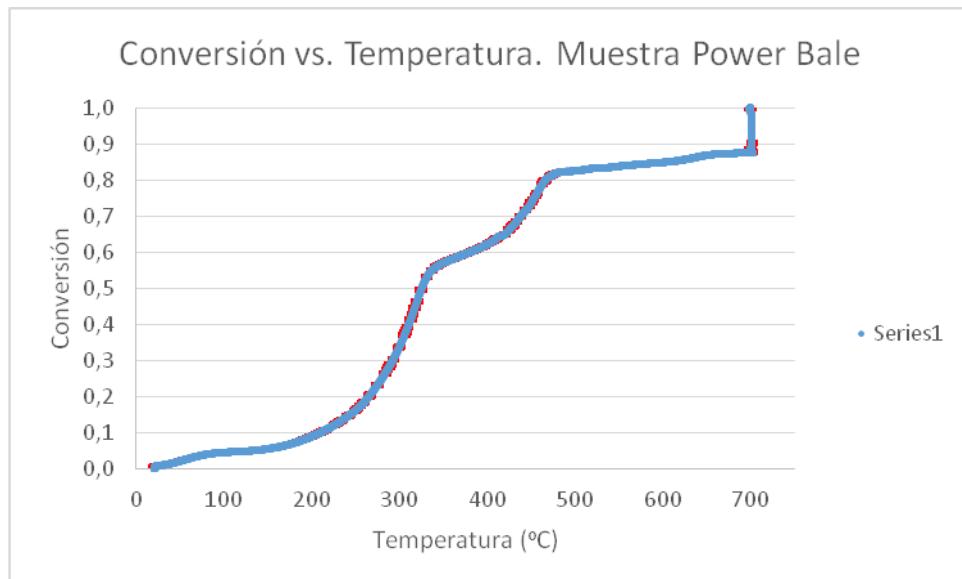


Gráfico 16: Conversión frente a temperatura, muestra Power Bale.

La velocidad de reacción frente a la temperatura se representa en el gráfico 17:

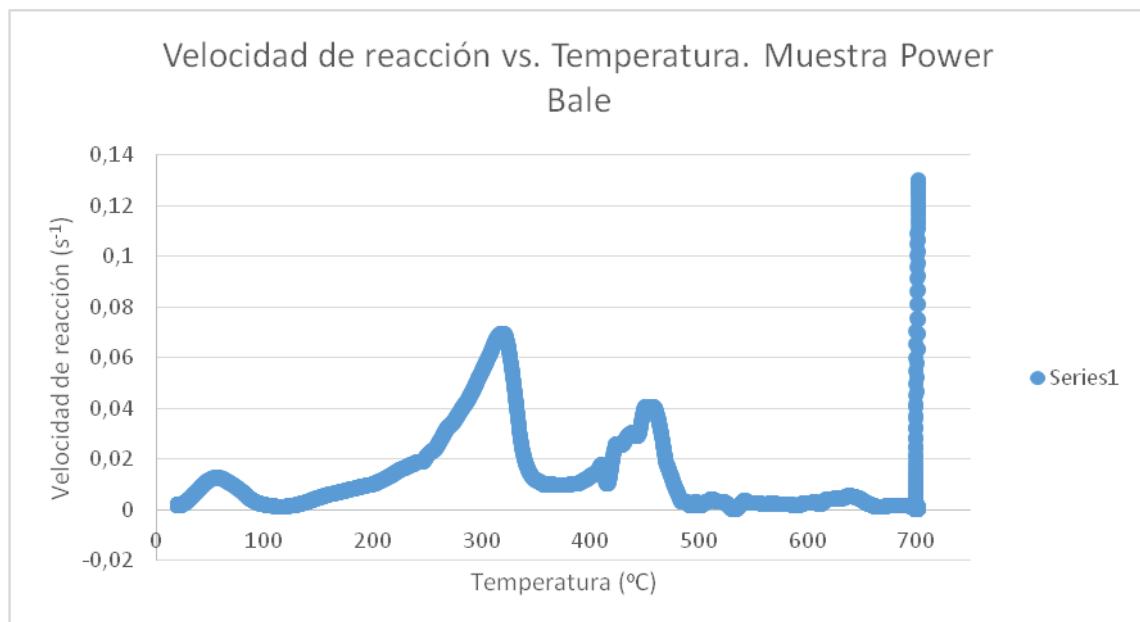


Gráfico 17: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra Power Bale.

Como se comentó en el apartado de caracterización de materias primas, la muestra de Power Bale está compuesta por RSU, por ello los resultados obtenidos en la TGA son complejos de interpretar, al tratarse de una mezcla de diversos materiales. En la tabla 17 el porcentaje de char obtenido es muy elevado comparado con los materiales precedentes, lo que favorecerá la obtención de compuestos sólidos en la pirólisis, disminuyendo así la de líquidos y gases, siendo estos dos últimos los más favorables. Esta hipótesis se complementa con el dato del peso a los 700 °C (temperatura a la que finaliza la pirólisis de los plásticos): 6,002 mg de los 23,987 mg de muestra iniciales.

Por otro lado, la curva de la conversión frente a la temperatura es bastante irregular; en ella se aprecian claramente tres tramos. Este comportamiento determina que la muestra está compuesta por diferentes materiales como cabía esperar al tratarse de una muestra de RSU.

Como en el caso de la muestra de Tradebé, el último pico a 700 °C corresponde a la combustión del char; por otro lado, el primer pico a 60 °C corresponde a la humedad. Tanto del gráfico 16 como del 17 se extrae que el intervalo de temperatura de acción es de 0 °C a 700 °C, dato que contribuye a la determinación de que es una muestra compleja.

En la imagen 21, obtenida de la referencia Shen Chen, 2014, se muestra la velocidad de reacción en pirólisis frente a la temperatura de una muestra de biomasa, con una rampa de temperatura de 20 °C/min en atmósfera de N₂. En el eje de ordenadas se representa la derivada del peso de la muestra respecto al tiempo y en el de abscisas la temperatura en °C, desde 0 a 700 °C:

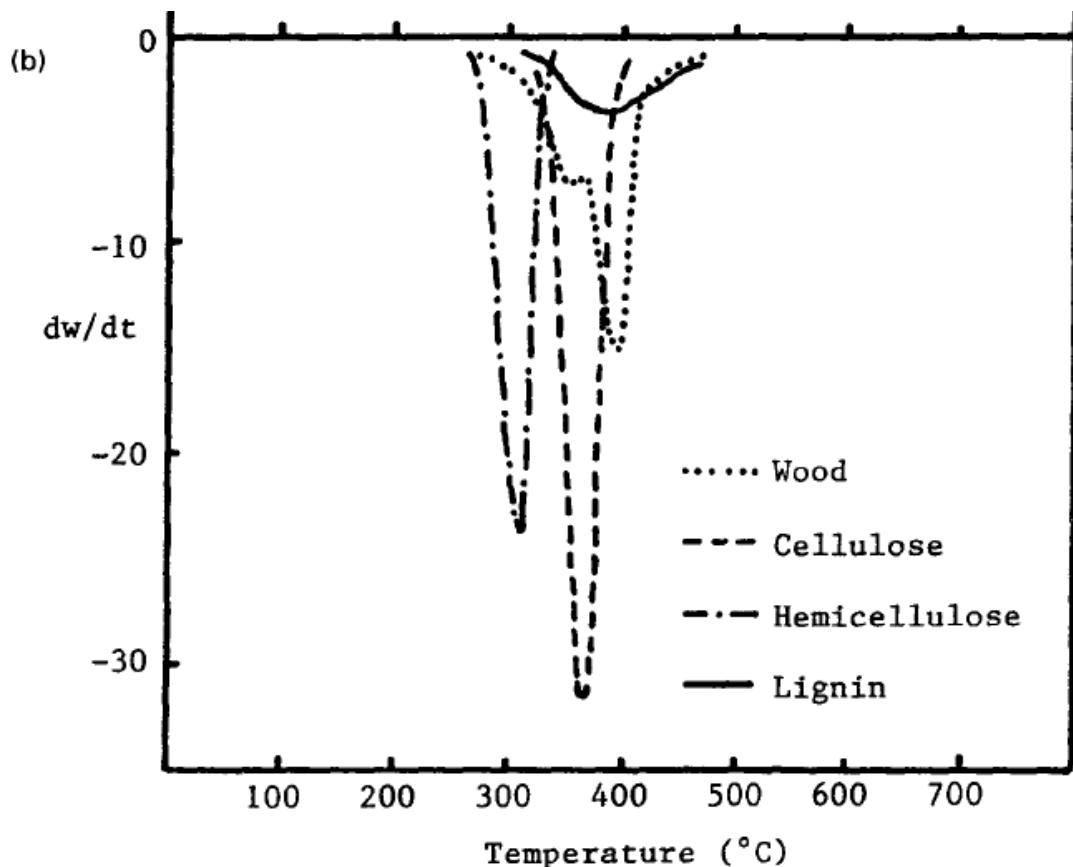


Imagen 21: Velocidad de reacción de la pirólisis de la biomasa frente a la temperatura. Fuente: Shen Chen, 2014.

Tal y como se representa en la imagen 21, las reacciones de pirólisis de la biomasa se producen entre los 300 °C y los 400 °C, en concreto la temperatura para la hemicelulosa ronda los 325 °C. Por tanto, el pico a esta temperatura del gráfico 17 corresponderá a una biomasa en la que domina la presencia de hemicelulosa.

La pirólisis de los plásticos se produce entre los 350 °C y los 500 °C, los picos en esta zona se encuentran muy superpuestos por lo que la determinación de cada uno de ellos es complicada. Como se ha comentado anteriormente, esta muestra es muy compleja por lo que estará formada por multitud de componentes.

El primer pico del gráfico 17 podría estar asociado al poliéster, como se puede determinar por comparación con la imagen 16 (línea roja con rampa de temperatura de 20 °C/min), obtenida de la referencia Zoe Terzopoulou, 2015.

El gráfico 17 muestra su siguiente pico alrededor de los 445 °C, temperatura similar a la de la imagen 15. Con esto se determina que este pico podría corresponderse con el poliestireno.

El último pico del gráfico 17 es más un intervalo, por lo que en este punto habrá varios plásticos. Entre ellos se podrá encontrar el polipropileno, ya que el punto en el que la velocidad de reacción es más alta está dentro de este intervalo como demuestra la imagen 17. Otro material integrado en este intervalo puede ser el HDPE, ya que como se puede observar en la imagen 18, la temperatura a la que la velocidad de reacción es la máxima se corresponde con el intervalo del gráfico 17.

- **Muestra biopolímero:**

En la tabla 18 se muestran los datos para el cálculo de la conversión del biopolímero:

Peso inicial (W_0)	100 ± 0,001 mg
Peso final (W_f)	0,489 ± 0,001 mg
Peso a 700 °C	1,014 ± 0,001 mg
Porcentaje de char	1,014 ± 0,001%

Tabla 18: Datos para el cálculo de la conversión de la muestra biopolímero.

La representación gráfica de la conversión frente a la temperatura se muestra en el gráfico 18:

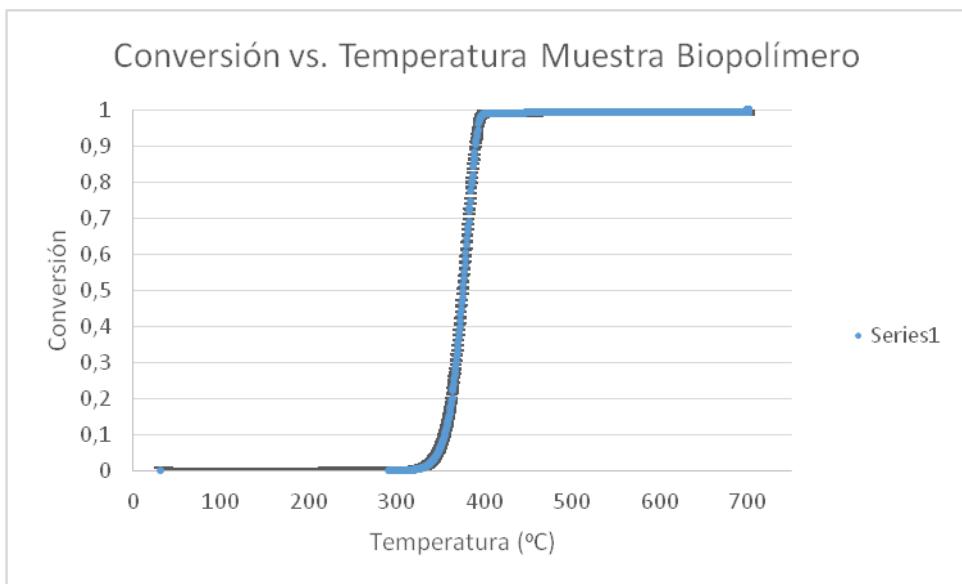


Gráfico 18: Conversión frente a temperatura, muestra biopolímero.

Por último, en el gráfico 19 se muestra la relación entre la velocidad de reacción y la temperatura:

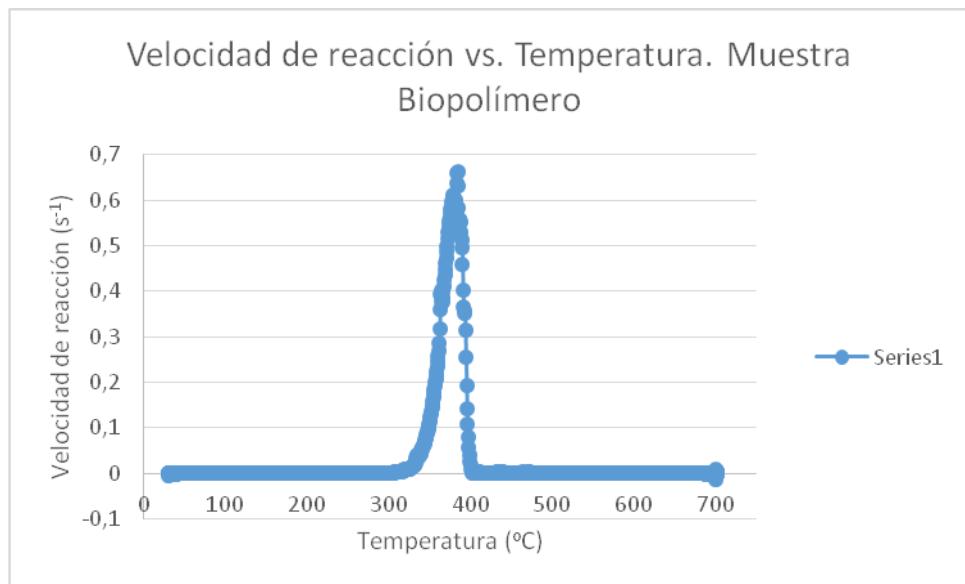


Gráfico 19: Velocidad de reacción frente a temperatura, muestra biopolímero.

Tanto de la tabla 18 como del gráfico 18 se extrae que la conversión de la muestra es prácticamente completa, ya que el peso de la misma al finalizar el experimento es significativamente menor a la inicial. En el gráfico 18 también se puede observar que la transformación del material se sitúa en un intervalo muy pequeño de temperatura. Este intervalo va desde los 330 hasta los 400 °C y viene definido por el gráfico 19.

Por otro lado, también se puede deducir que la muestra está formada por un solo componente ya que en el gráfico 19 sólo se distingue un pico. En la imagen 22 se muestra la velocidad de reacción frente a la temperatura de una muestra de ácido poliláctico (PLA), obtenido de la referencia Arrieta, M. P., 2014. La rampa de calentamiento utilizada en este caso es de 10 °C/min, en atmósfera inerte de argón. En el eje de ordenadas se representa la velocidad de reacción, mientras que en el de abscisas la temperatura (°C):

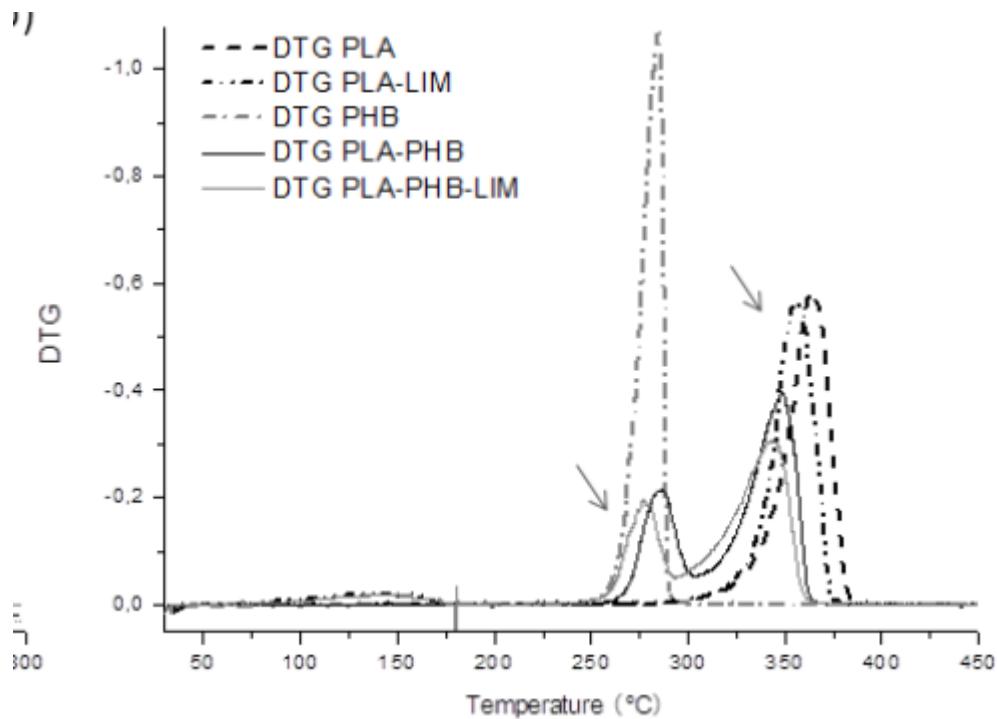


Imagen 22: Velocidad de reacción frente a temperatura de PLA. Fuente: Arrieta M. P., 2014.

La línea a tener en cuenta para la comparación es DTG PLA, ya que el resto corresponden a combinaciones de PLA con otros materiales. En el gráfico 19 el punto máximo de la velocidad de reacción se sitúa en torno a los 360 °C al igual que en la imagen 22, por lo que se determina que el biopolímero se trata de ácido poliláctico.

6.3. Experimentación en reactor

Este apartado corresponde a la descripción de los resultados obtenidos en la experimentación en el reactor de pirólisis. Los gases recuperados en las bolsas Tedlar fueron sometidos a cromatografía de gases para determinar su composición. No se realiza ningún análisis a los líquidos, ya que se obtuvo muy poca cantidad de muestra y su recuperación del condensador no garantizaba la homogeneidad de la misma y por lo tanto la fiabilidad de los resultados analíticos. El análisis de gases se realizó para todas las muestras. Sin embargo, dependiendo del plástico utilizado no se obtenía una fracción sólida significativa por lo que no se realizó el análisis pertinente.

A partir de los resultados obtenidos es posible determinar aquella temperatura que proporcione unos rendimientos mejores; así pues, los datos que se describen para cada muestra son:

- Rendimientos de la fracción sólida (char), líquida y gaseosa, en forma de porcentaje
- Composición de gases a la salida del reactor en tanto por ciento en volumen. Los gases estudiados son:
 - Metano (CH_4): hidrocarburo alcano que constituye el 97% del gas natural, utilizado tanto para generar electricidad a nivel industrial, como para calefacción en los hogares, entre otros usos.
 - Etano (C_2H_6): hidrocarburo alifático alcano utilizado como combustible en estado gaseoso.
 - Etileno (C_2H_4): compuesto químico orgánico ampliamente utilizado en la industria química, en gran parte se utiliza para la producción de polietileno.
 - Propano (C_3H_8): hidrocarburo alifático utilizado principalmente como combustible.
 - Propeno (C_3H_6): hidrocarburo de la familia de los alquenos ampliamente utilizado en la industria química.
 - Isobutano (C_4H_{10}): compuesto orgánico de la familia de los alcanos utilizado mayormente en la industria petroquímica para la síntesis de otros compuestos.
 - Butano (C_4H_{10}): hidrocarburo alifático utilizado principalmente como combustible en hogares, para cocina o agua caliente.

- Isómeros del buteno (C_4H_8): *trans*-2-buteno, 1-buteno, *cis*-2-buteno, isobutileno. Alquenos empleados principalmente en la síntesis de otras sustancias.
- 1,3-Butadieno (C_4H_6): alqueno obtenido de la destilación del petróleo, presente en la gasolina en forma de traza, utilizado principalmente para la síntesis de otras sustancias.
- Ciclopentano, C5 (C_5H_{10}): hidrocarburo del grupo de los alkanos utilizado como disolvente en la industria química.
- Hidrógeno (H_2): utilizado ampliamente en la industria química y petroquímica.
- Monóxido de carbono (CO): gas altamente tóxico producido por la presencia de oxígeno en las muestras.
- Dióxido de carbono (CO_2): crucial para la fotosíntesis, pero se trata de un gas de efecto invernadero; al igual que el CO se produce en la pirólisis por la presencia de oxígeno en las muestras.

Los resultados de los análisis en reactor se presentan a continuación:

1- Muestras de la Corporación Alimentaria Guissona:

Los rendimientos obtenidos para las muestras de la Corporación alimentaria de Guissona a 700 °C de temperatura se presentan en la tabla 19:

RENDIMIENTOS (%)

Muestras	BAN	PSE	ENV	LDPE
Char	2	1	9	3
Líquido	13	69	22	23
Gas	85	30	69	71

Tabla 19: Rendimientos en reactor de las muestras de la Corporación Alimentaria de Guissona.

Como se preveía a partir de los resultados de la caracterización de materias primas y la experimentación en TGA, los rendimientos obtenidos en el reactor para las muestras de Guissona son buenos. La fracción sólida es baja en todos los casos; para la muestra ENV el resultado es más alto debido a que la misma contiene una película de aluminio que no se desvolatiliza y aparece conjuntamente con el char.

Las fracciones más deseables son la líquida y la gaseosa, las muestras BAN, ENV y LDPE dan unos porcentajes altos de gas, siendo el mayor para la muestra BAN con un 85%. Por otro lado, en el caso de la muestra PSE se reduce el rendimiento a gas, aumentándose el de líquido con un valor del 69%.

Los resultados de la cromatografía de gases para las muestras son los que aparecen en la tabla 20:

COMPOSICIÓN DE GASES (% vol.)

MUESTRAS	BAN	PSE	ENV	LDPE
Metano	36,77	27,11	37,65	35,36
Etano	3,88	1,02	2,83	4,73
Etileno	23,64	24,47	29,33	34,73
Propano	0,50	0,02	0,16	0,67
Propeno	8,92	0,72	2,57	6,28
Isobutano	0,77	1,06	0,06	0,59
Butano	0,03	0,03	0,02	0,12
trans-2-Buteno	0,00	0,00	0,05	0,19
1-Buteno	0,82	0,04	0,13	1,19
Isobutileno	3,56	0,00	0,06	0,16
cis-2-buteno	0,12	0,00	0,04	0,16
1,3-Butadieno	1,83	0,36	1,33	2,64
C5	1,50	0,00	0,00	0,00
Hidrógeno	17,32	44,66	14,14	12,62
CO	0,00	0,00	8,43	0,00
CO₂	0,00	0,00	3,53	0,00

Tabla 20: Composición de gases a la salida del reactor de las muestras de la Corporación Alimentaria de Guissona.

En todas las muestras, la producción mayoritaria de gases es de metano etileno e hidrógeno. De los cuales, para las muestras BAN, ENV y LDPE, se produce en mayor medida metano; mientras que para la muestra PSE el porcentaje más alto es de hidrógeno. Hay que recordar que para la muestra PSE la mayor producción es de

líquido, lo que explica esta variación. La producción de otros gases es en forma de traza en todas las muestras no siendo posible realizar su cuantificación.

2- Tradebé:

En el caso de la muestra Tradebé, se realizaron 3 ensayos diferentes; la temperatura de pirólisis se mantuvo constante, mientras que el post-tratamiento de pirólisis se realizó a 600, 700 y 750 °C. De esta manera, los resultados obtenidos fueron los recogidos en la tabla 21:

RENDIMIENTOS (%)

	650 °C	700 °C	750 °C
Char	37,3	36,3	36,0
Líquido	17,3	16,7	16,0
Gas	45,3	47,0	48,0

Tabla 21: Rendimientos en reactor de la muestra Tradebé.

La variación de temperaturas no afecta al rendimiento del char, ya que la temperatura de pirólisis fue la misma para todos los experimentos. Sin embargo, la relación gas/líquido sí que depende de la temperatura de post-tratamiento. Se produce un craqueo en el que se tienden a formar gases más ligeros como el H₂ y el CH₄; por lo que estaríamos dirigiendo de esta manera el proceso de pirólisis hacia una gasificación suave.

Como cabía esperar, el mayor rendimiento a gas se obtiene a la mayor temperatura. Sin embargo, analizándolo desde otro punto de vista, el aumento de rendimiento en la fracción gaseosa se produce de manera más significativa de los 650 a los 700 °C, con un 1,7% más de mezcla gaseosa. Sin embargo, el paso de los 700 a los 750 °C, sólo aumenta este porcentaje en un 1%.

La composición de gases a las 3 temperaturas estudiadas aparece en la tabla 22:

COMPOSICIÓN DE GASES (% vol)

	650 °C	700 °C	750 °C
Metano	28,39	32,39	36,48
Etano	2,56	0,95	0,30
Etileno	18,67	17,38	3,70
Propano	0,23	0,02	0,00
Propeno	3,81	0,96	0,06
Isobutano	0,17	1,19	0,73
Butano	0,02	0,08	0,01
trans-2-Buteno	0,06	0,01	0,00
1-buteno	0,21	0,01	0,00
Isobutileno	0,86	0,07	0,00
cis-2-Buteno	0,06	0,01	0,00
1,3-Butadieno	1,26	0,52	0,02
C5	0,00	0,00	0,00
Hidrógeno	15,38	23,98	40,98
CO	18,29	12,28	9,44
CO₂	10,94	10,51	8,77

Tabla 22: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra Tradebé.

Los gases con un porcentaje significativo de producción para las tres temperaturas en este caso han sido: metano, etileno, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. De la misma manera, para las tres temperaturas, se produce en mayor medida metano.

Como en el caso de los rendimientos, la mayor producción de metano se obtiene a 750 °C. Además, a esta temperatura, se limita la producción de otros gases menos deseables ya que el resto de gases excepto el hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono se producen en forma de traza.

Se producen variaciones significativas de una temperatura a otra. Por ejemplo, en el caso del metano, la producción del mismo aumenta alrededor de un 4% a 700 °C y un 8% a 750 °C respecto a los 650 °C iniciales. En el caso del resto de gases, los porcentajes disminuyen, excepto para el caso del hidrógeno, cuya producción a los 750 °C se sitúa en torno al 40,98%.

3- Muestra Casalé:

Al igual que para la muestra Tradebé, para Casalé se realizaron ensayos a 3 temperaturas diferentes de craqueo. Los resultados de los rendimientos se presentan en la tabla 23:

RENDIMIENTOS (%)

	650 °C	700 °C	750 °C
Char	4	5	4
Líquido	14	11	9
Gas	82	84	87

Tabla 23: Rendimientos en reactor de la muestra Casalé.

Tal y como se ha comentado en el caso de la muestra Tradebé y como demuestran los datos de la tabla 23, la variación de temperaturas no afecta a los porcentajes de char. Por otro lado, sí se aprecia aumento de rendimiento a gas con la consiguiente disminución de líquido. En este caso el aumento de temperatura es similar tanto de 650 a 700 °C, como de 700 a 750 °C.

Los resultados de la cromatografía de gases para las 3 temperaturas se describen en la tabla 24:

COMPOSICIÓN DE GASES (% vol)

	650 °C	700 °C	750 °C
Metano	31,71	37,12	40,00
Etano	4,20	3,23	2,65
Etileno	30,60	21,24	16,76
Propano	5,20	2,83	0,36
Propeno	7,81	5,16	4,38
Isobutano	0,21	0,23	0,10
Butano	0,00	0,00	0,04
trans-2-Buteno	1,05	0,17	0,10
1-buteno	1,56	0,05	0,52
Isobutileno	0,00	0,52	1,34
cis-2-Buteno	0,48	0,23	0,09
1,3-Butadieno	2,67	1,58	1,17
C5	0,00	0,00	0,00
Hidrógeno	16,34	26,82	31,74
CO	0,00	0,00	0,00
CO₂	0,73	0,82	0,73

Tabla 24: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra Casalé.

En el caso de la cromatografía de gases, en concreto para la producción de metano, el cambio es más significativo de 650 a 700 °C. Sin embargo, la mayor generación de este gas se produce a los 750 °C, tal y como cabía esperar. Este aumento de la producción de metano hace que disminuya la de etileno con el aumento de la temperatura.

El resto de gases se producen en muy poca cantidad, excepto en el caso del hidrógeno; dónde se eleva su producción con el aumento de temperatura.

4- Muestra Power Bale:

Los rendimientos en el reactor para la muestra Power Bale aparecen en la tabla 25:

RENDIMIENTOS (%)	
700 °C	
Char	30
Líquido	21
Gas	49

Tabla 25: Rendimientos en reactor de la muestra Power Bale.

Como se ha comentado en apartados anteriores, la muestra Power Bale es bastante compleja, a pesar de ello no se obtienen unos malos rendimientos ya que un 70% (líquido + gas) de los productos obtenidos son aprovechables. Estos resultados son similares a los de la muestra Tradebé a pesar de que Power Bale es mucho más compleja.

Por otro lado, la cromatografía de gases obtenida de la muestra quedó tal y como se muestra en la tabla 24:

COMPOSICIÓN DE GASES (% vol.)

700 °C	
Metano	27,84
Etano	0,67
Etileno	14,03
Propano	0,01
Propeno	0,52
Isobutano	1,20
Butano	0,06
trans-2-Buteno	0,00
1-buteno	0,01
Isobutileno	0,02
cis-2-Buteno	0,00
1,3-Butadieno	0,39
C5	0,00
Hidrógeno	21,72
CO	14,11
CO₂	19,91

Tabla 26: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra Power Bale.

Los resultados de la cromatografía de gases no son buenos ya que se obtiene menos metano y más monóxido y dióxido de carbono, gases que no son útiles para el aprovechamiento energético. Los análisis que se han ido realizando de la muestra ya hacían prever que los resultados iban a ser peores que en otras muestras.

5- Biopolímero:

Los rendimientos para la muestra biopolímero son los que se presentan en la tabla 27:

RENDIMIENTOS (%)

700 °C	
Char	1
Líquido	1
Gas	98

Tabla 27: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra biopolímero.

Del biopolímero se obtiene el mejor rendimiento a gas, con un 98%. Tal y como ocurría con otras muestras antes mencionadas, los resultados previos a la experimentación en reactor hacían prever que el rendimiento del biopolímero en reactor iba a ser bueno.

Por otro lado, de la cromatografía de gases se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 28:

COMPOSICIÓN DE GASES (% vol.)

700 °C	
Metano	27,69
Etano	0,46
Etileno	3,40
Propano	0,01
Propeno	0,20
Isobutano	0,29
Butano	0,02
trans-2-Buteno	0,00
1-buteno	0,01
Isobutileno	0,00
cis-2-Buteno	0,00
1,3-Butadieno	0,10
C5	0,00
Hidrógeno	5,67
CO	57,96
CO₂	4,43

Tabla 28: Composición de gases a la salida del reactor de la muestra biopolímero.

Los resultados de la cromatografía de gases dan que la mayor parte del gas producido es monóxido de carbono, cuyo oxígeno proviene de la misma muestra, ya que esta contiene un 44% del mismo. Por otro lado, también se produce alrededor de un 27,69% de metano, siendo este resultado similar al del resto de las muestras. Además, como ocurre en casos anteriores, el resto de gases se presentan en forma de traza.

7. Conclusiones

Del estudio realizado para las **muestras del Área de Guissona** se puede concluir lo siguiente:

- A través del análisis inmediato realizado, para la caracterización de las materias primas, se determina que el alto contenido en materia volátil de las muestras, así como los bajos contenidos en humedad y cenizas hacen que se trate de unas materias primas muy apropiadas para el proceso de pirólisis.
- Por otro lado, el análisis elemental ofrece unos resultados muy positivos. Las muestras no contienen heteroátomos de azufre y nitrógeno (sólo la muestra ENV), lo que hace que la calidad del combustible obtenido sea superior, así como los elevados valores de poder calorífico.
- Del estudio en termobalanza se especifica que la temperatura óptima de pirólisis para todas las muestras del área de Guissona se encuentra entre los 350 y los 550 °C.
- Por comparación bibliográfica del estudio en termobalanza de cada muestra, se concluye que la composición mayoritaria de los materiales estudiados es la siguiente:
 - Muestra BAN: Polipropileno.
 - Muestra PSE: Poliestireno expandido.
 - Muestra ENV: Poliéster y polipropileno.
 - Muestra HDPE: Polietileno de alta densidad.
- Los rendimientos de las muestras de Guissona en reactor son buenos, tal y como se preveía desde los análisis anteriores. El mayor rendimiento a gas se obtiene de la muestra BAN, mientras que de la muestra PSE se obtiene un mayor porcentaje de líquido combustible.

- En último lugar, de la cromatografía de gases también se obtienen buenos resultados, ya que la producción de metano de BAN, ENV y HPDE se sitúa alrededor del 36%.

Para la **muestra Tradebé**, las conclusiones son:

- Tanto del análisis inmediato como elemental de la muestra Tradebé, se obtienen unos resultados menos óptimos. La presencia de oxígeno determina que la muestra no rendirá bien en el proceso de pirolisis. Además, a través de los porcentajes de nitrógeno y azufre se determina que el combustible obtenido no será de buena calidad.
- Los resultados de la caracterización determinan que la muestra Tradebé es idónea para el proceso de craqueo térmico. El valor del poder calorífico del combustible obtenido rondará los 5500 kcal/kg.
- De la experimentación en TGA se concluye que la temperatura óptima de pirólisis se encuentra entre los 200 y los 700 °C.
- Además, de los gráficos de conversión y velocidad de reacción de la muestra, se determina que se trata de una muestra compuesta por varios materiales. Los materiales de los que está compuesta la muestra Tradebé son:
 - Poliuretano.
 - Caucho.
 - Polipropileno.
- En el caso de la muestra Tradebé, los ensayos en reactor se llevaron a cabo a 3 temperaturas diferentes de post-tratamiento de pirólisis (craqueo), mediante lo cual se determina que al aumentar la temperatura se obtienen mayores rendimientos líquidos y gaseosos.
- De la cromatografía de gases se obtiene la misma conclusión respecto al craqueo térmico ya que al aumentar la temperatura, aumenta también la producción de metano; situándose en un 36,48% a 750 °C.

Del estudio realizado a la **muestra Casalé** se sacan las siguientes conclusiones:

- Como ocurre con las muestras de Guissona, el bajo contenido en humedad y cenizas de la muestra, muestra que el de materia volátil es alto.

Por tanto, al igual que en el caso de las muestras de Guissona se trata de un material óptimo para pirólisis.

- En este caso sí que hay presencia de nitrógeno, pero en un porcentaje bajo por lo que no afecta a la calidad del producto final. Por lo que respecta al poder calorífico, se observa que es muy alto, 9661 kcal/kg, lo que es muy positivo.
- El intervalo idóneo para el proceso de pirólisis de la muestra Casalé es de los 350 a los 500 °C.
- Por otro lado, por la comparación con bibliografía que la muestra Casalé está compuesta en mayor medida por polipropileno.
- El rendimiento a gas de la muestra en reactor aumenta con la temperatura.
- Como para la muestra Tradebé, de la cromatografía de gases se obtiene la misma conclusión respecto al craqueo térmico; al aumentar la temperatura, aumenta también la producción de metano e hidrógeno.

Del estudio realizado para la **muestra Power Bale** se determina lo siguiente:

- Mediante el análisis elemental, se extrae que la muestra Power Bale no dará muy buenos resultados debido al alto contenido en humedad, lo que dificulta el proceso de pirólisis.
- Al igual que en el caso de la muestra de Tradebé, esta muestra contiene azufre y un porcentaje alto de oxígeno por lo que la calidad del combustible no será buena. En cuanto al poder calorífico, esta muestra tiene un valor bajo.
- A raíz del análisis en TGA se concluye que el intervalo de temperatura óptimo para la pirólisis abarca desde temperatura ambiente hasta los 700 °C.
- Se trata de una muestra de Residuos Sólidos Urbanos, por lo que la composición de la misma es compleja. Se ha determinado que los compuestos que la forman son:
 - Biomasa.
 - Poliéster.
 - Poliestireno.
 - Polipropileno.
 - Polietileno de alta densidad.

- Como cabía esperar los resultados en reactor no son tan buenos como en muestras anteriores ya que para la muestra Power Bale se produce el rendimiento más alto a char con un valor del 30%.
- Los resultados de la cromatografía de gases no fueron buenos ya que se obtubo menos metano y más monóxido y dióxido de carbono, gases que no son útiles para el aprovechamiento energético.

En último lugar, para la muestra **biopolímero** las conclusiones son:

- La muestra está compuesta mayormente por volátiles por lo que el rendimiento en reactor a gas será alto, como luego se constató.
 - La presencia de oxígeno dará lugar a un combustible de menos calidad a pesar del alto porcentaje en carbono de la muestra. Por otro lado, el poder calorífico es bajo, lo que producirá que el combustible obtenido también tenga un valor bajo del mismo.
 - La temperatura óptima de pirólisis para este compuesto obtenida del estudio en TGA se sitúa entre los 330 y los 400 °C.
 - Por otro lado, de la comparación con bibliografía se determina que este compuesto de origen natural se trata de ácido poliláctico.
 - Como se preveía desde la caracterización de materias primas el rendimiento a gas es muy alto con un valor del 98%.
 - A pesar de tener un rendimiento a gas tan alto, de la cromatografía de gases, se determina que el combustible obtenido no será de buena calidad ya que se produce una elevada cantidad de monóxido de carbono, producido a raíz del oxígeno presente en la muestra.

8. Bibliografía

Aguado J., Serrano, D. P., Escola J. M. (2008). Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: A review. *Industrial & Egineering Chemistry Reasearch*, 7982-7992.

Al-Salem S.M., L. P., Lettieri P., Baeyens J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 2625-2643.

Al-Salem S.M., L. P., Lettieri P., Baeyens J. (2010). The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*, 103-129.

Arandes, J. M., Bilbao J., López Valerio D. (2004). Reciclado de residuos plásticos. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 28-45.

Artetxe M., López G., Amutio M., Barbarias I., Arregui A., Aguado R., Bilbao J., Olazar M. (2015). Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed styrene. *Waste Management*, 126-133.

Besednjak Dietrich, A. (2005). *Materiales compuestos: Procesos de fabricación de embarcaciones*. Barcelona: Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya S. L.

Casalé Gestión de Residuos. [Fecha de consulta: 26 de agosto de 2016]. [casalé.info](http://casale.info/). Obtenido de: <http://casale.info/>

Chuan Ma, Jie Yu, Ben Wang, Zijian Song, Jun Xiang, Song Hu, Sheng Su, Lushi Sun (2016). Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 433-450.

Cristán Frías A., Ize Lema I., Gavilán García A. (2003). La situación de los envases plásticos en México. *Gaceta Ecológica [en línea]*, 68-82. [Fecha de consulta 15 de mayo de 2016] Obtenido de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53906905>

Dezhen Chen, Lijie Yin, Huan Wang, Pinjing He (2015). Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*, 116-136.

Gaiker. (2007). *Reciclado de materiales: Perspectivas, tecnologías y oportunidades*. Diputación Foral de Bizkaia: Departamento de Innovación y Promoción Económica.

García Fernández-Villa S., San Andés Moya M. (2002). El plástico como interés de cultusal (I): Aproximación a la historia y composición de los plásticos de moldeo naturales y artificiales. *PH Boletín del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico*, 87-102.

García S. (2009). Referencias históricas y evolución de los plásticos. *Revista iberoamericana de polímeros*, 71-80.

Grup Alimentari Guissona. [Fecha de consulta 15 de mayo de 2016]
Obtenido de: cag.es. Obtenido de: <https://www.cag.es/default.asp?id=2>

Gyung-Goo Choi, S.-H. J.-J.-S. (2014). Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char. *Fuel Processing Technology*, 57-64.

Ingeo Natureworks. [Fecha de consulta: 26 de agosto de 2016].
Obtenido de: <http://www.natureworksllc.com/>

Jie Yu, L. S. (2015). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, 300-314.

Jomaa G., Goblet P., Coquelet C., Morlot V. (2015). Kinetic modeling of polyurethane pyrolysis using non-isothermal thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 10-18.

José Aguado, D. P. (2011). El papel de la Química en la valorización de los residuos plásticos. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 76-83.

Kavs8. 3GreenSouls. [Fecha de consulta 20 de mayo de 2016]
Obtenido de: <https://3greensouls.wordpress.com/>

Kumar S., P. A. (2011). A review on tertiary recycling of HDPE to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, 893-910.

Martínez Hernández, N. B., Vásquez Escobar M. (2009). Obtención y caracterización de un material polimérico a partir de la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y almidón de maíz modificado. Tesis doctoral en ingeniería química. Universidad veracruzana. Coatzacoalcos, Veracruz.

Meléndez Valencia, M. A., Meléndez Torres, P. I. (2013). Influencia de la circulación eólica y marítima en la formación de las islas de basura en el mundo. *Ciencia y sociedad*, 743-792.

Mooney, C. (10 de diciembre de 2014). Good job, humans: The oceans now contain 5 trillion pieces of floating plastic. [Fecha de consulta: 20 de mayo de 2016] Obtenido de: <https://www.washingtonpost.com/news/wonk/wp/2014/12/10/good-job-humans-the-ocean-now-contains-5-trillion-pieces-of-floating-plastic/>

Nicolás, C. *Instituto de Carboquímica*. [Fecha de consulta 5 de mayo de 2016]. Obtenido de Técnicas analíticas: <http://www.icb.csic.es/index.php?id=417>

Omar Gutierrez, H. P. (2015). Effect of carbon nanotubes on thermal pyrolysis of high density polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 122-134.

Panda A. K., S. R. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products - a world prospective. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 233-248.

Pérez, J. P. (2014). La industria del plástico en México y en el mundo. *Comercio exterior*, 6-9.

Plastics Europe. Asociation of plastics manufacturers. [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx?FolID=2). [Fecha de consulta: 30 de Abril de 2016]. Obtenido de: <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx?FolID=2>

Plastics Europe. Asociation of plastics manufactures. [Fecha de consulta: 25 de abril de 2016]. Obtenido de: <http://www.plasticseurope.es/>

Rainer Christoph, R. M. (2016). Aspectos nano de los deshechos de plástico. *Revista de Física*, 65-76.

Sadat-Shojaei, M. B. (2011). Recycling of PVC wastes. *Polymer Degradation and Stability*, 404-415.

Segura D., Noguez R., Espín G. (2007). Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables. *Biotecnología*, 361-371.

Shen Chen, A. M. (2014). TGA pyrolysis and gasification of combustible municipal solid waste. *Journal of the Energy Institute*, 332-343.

Sijiang Xiong, J. Z. (2015). Study on the co-pyrolysis of high density polyethylene and potato blends using thermogravimetric analyzer and tubular furnace. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66-73.

Tradebe. [Fecha de consulta: 26 de Agosto de 2016]. Obtenido de: <http://www.tradebe.com/>

Universidad de Alicante. *Servicios Técnicos de Investigación*. [Fecha de consulta: 5 de mayo de 2016]. Obtenido de: <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html>

Wong S. L., Ngadi N., Abdullah T. A. T., Inuwa I. M. (2015). Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1167-1180.

Xiuyun Wu, Y. W. (2015). Study on pyrolytic kinetics and behavior: The co-pyrolysis of microalgae and polypropylene. *Bioresource Technology*, 522-528.

Zoe Terzopoulou, V. T. (2015). Thermal degradation of biobased polyesters: Kinetics and decomposition mechanism of polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and long-chain aliphatic diols. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 162-175.