

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS APLICADAS

Determinación de productos de la
degradación plástica tras ser sometidos
al proceso de pirólisis

MEMORIA PRESENTADA POR MARTÍN ESPINEL

Fecha de matriculación y defensa: 21 de Junio del 2023

Director/a: Eva Pocurull/ Belén Maestre

INDICE

1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	5
3. Materiales y equipos.....	5
3.1. Materiales y reactivos.....	5
3.2. Equipos empleados.....	6
4. Parte experimental.....	6
4.1. Pirólisis de muestras de plástico.....	6
4.2. GC-FID.....	8
4.3. Identificación de compuestos mediante GC-MS.....	9
5. Resultados y discusión.....	10
5.1. Puesta a punto del método en GC-FID.....	10
5.1.1. Muestras de polietileno de alta densidad (HDPE).....	10
5.1.2. Muestras de polietileno de baja densidad (LDPE).....	13
5.2. Identificación de compuestos mediante GC-MS.....	14
5.2.1. Productos de la pirólisis del HDPE.....	14
5.2.2. Productos de la pirólisis del LDPE.....	16
5.3. Cálculo de abundancias relativas.....	17
5.3.1. Productos de la pirólisis del HDPE.....	18
5.3.2. Productos de la pirólisis del LDPE.....	19
6. Conclusiones.....	20
7. Bibliografía.....	21
ANEXO.....	22

1. Introducció

El basto incremento de la població en los últimos 50 años ha conllevado un aumento de producción de bienes de primera necesidad. En relación a ello, la producción de plásticos ha experimentado un incremento exponencial debido a su infinidad de aplicaciones en sectores como en agricultura, industria, construcción, alimentación o en el propio consumo diario. Su amplio uso se debe principalmente a su versatilidad, pudiendo ser empleado en diferentes sectores industriales gracias a su maleabilidad y resistencia tanto a la degradación biológica como ambiental, resistencia mecánica y corrosiva [1]. Además, su producción es muy económica en comparación con otros materiales empleados en sectores como la construcción, como pueden ser los metales o aceros.

Estos motivos justifican el drástico incremento en su producción y uso en los últimos años. Sin embargo, el plástico amenaza con contaminar cada rincón del planeta, en especial los mares, destino final de la mayoría de ellos, donde debido a su lenta degradabilidad afectan directamente al ecosistema marino y a los millones de seres vivos que se encuentran en él. Se calcula que al año los mares y océanos son receptores de más de 12 millones de toneladas de plásticos, cantidad que va en aumento año tras año al verse su producción aumentada [2], tal y como se observa en la figura 1, en la que se muestra la producción de plásticos desde los años 50 hasta el 2019 [3].

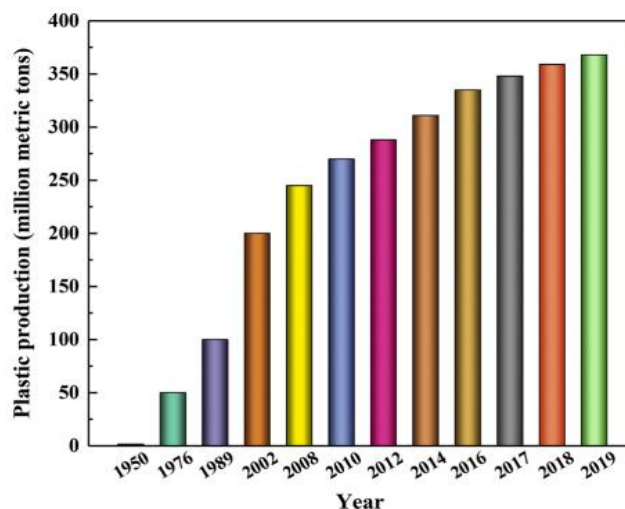


Figura 1. Producción mundial de plásticos de los últimos 70 años [3]

Con el fin de evitar que dichos plásticos acaben no sólo en el fondo de los océanos, si no en alimentos en forma de microplásticos, es indispensable llevar a cabo un proceso de reconversión de los mismos en productos de interés. El reciclado de plásticos es el proceso de recuperación de desechos de plásticos. Existen tres principales finalidades del plástico reciclado, como son la reutilización directa, el aprovechamiento como materia prima para la fabricación de nuevos productos y su conversión como combustible o nuevos productos químicos [4]. El miedo a una posible escasez de combustible en los próximos años ha provocado que esta última finalidad mencionada haya ganado popularidad en la comunidad científica, llevándose a cabo múltiples estudios para la obtención eficiente de combustibles a partir del reciclado de plásticos [5].

Existen principalmente dos procesos para obtener productos de interés energético. Por un lado se encuentra la pirólisis de los plásticos y por otro la gasificación. La principal diferencia de estos dos procesos se encuentra en la temperatura de trabajo, siendo superior para el segundo mencionado, y en el empleo de oxígeno para el proceso de gasificación.

La pirólisis de los plásticos es un procedimiento de destilación que permite transformar residuos plásticos en compuestos de interés energético. Se trata de una descomposición térmica en ausencia de oxígeno, en la que el rango de temperaturas al que se trabaja es de 200-750°C [6]. En la figura 2 se observa un esquema general del proceso. Tras homogeneizar las muestras estas se calientan hasta una temperatura lo suficientemente alta como para producir la conversión de los plásticos en compuestos alifáticos o aromáticos. Estos compuestos se traspan a un condensador donde se recogen en forma de líquidos o sólidos, y los compuestos no condensables (gases) se recogen por separado. Dependiendo de las condiciones a las que se trabaje, los condensados pueden generar más producto de interés, como son los compuestos aromáticos u olefinas frente a los alcanos [3].

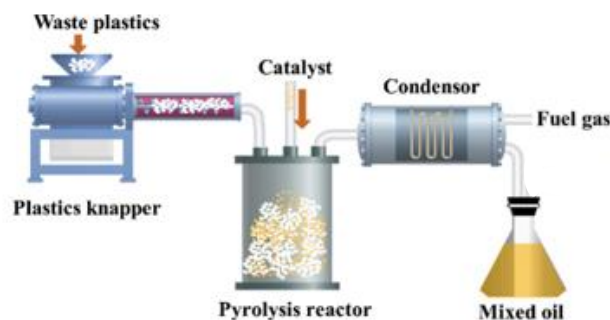


Figura 2. Esquema general del proceso de pirólisis [4]

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso es transformado en un gas combustible mediante una serie de reacciones que ocurren en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno, vapor de agua o hidrógeno). En este proceso las temperaturas a las que se trabaja son mucho mayores que en la pirólisis, debido a que existe parcialmente oxidación, la cual genera energía y hace aumentar la temperatura en el horno. Los principales gases de interés obtenidos son metano (CH_4), hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) los cuales presentan poderes caloríficos altos por lo que pueden ser empleados como fuentes de energía [7]. Dependiendo de los parámetros a los que se trabaje, el porcentaje de producto obtenido puede variar. Los parámetros que se emplean son, temperatura del proceso, flujo y composición de la corriente de aire, y tiempo de reacción. La principal ventaja de la gasificación es la versatilidad que presenta a la hora de escoger los productos que se emplean para su combustión. Además de los compuestos gaseosos, se obtienen también compuestos sólidos como ceras, las cuales pueden ser analizadas también.

Existe una amplia gama de tipos de plásticos. Para entender esto, cabe destacar que los plásticos forman parte de la familia de los polímeros, los cuales son sustancias compuestas por grandes moléculas formadas por la unión mediante enlaces covalentes de una o más unidades simples llamadas monómeros. Dependiendo de la estructura química de estos monómeros, se pueden obtener polímeros (o plásticos, en este caso) con distintas propiedades fisicoquímicas, pudiendo ser termoplásticos, termoestables o elastómeros. Por ejemplo, el PVC (policloruro de vinilo) es un material muy empleado en construcción para la fabricación de tuberías debido a su gran capacidad aislante y buenas propiedades mecánicas. Para su obtención, se parte del monómero cloruro de vinilo al cual se le aplica un proceso de polimerización para que así estos monómeros formen largas cadenas y así obtener el plástico deseado. Este mismo procedimiento se aplica a la gran mayoría de monómeros para la obtención de sus respectivos polímeros.

En la figura 3 se muestra un gráfico que recoge la producción de los distintos tipos de plástico empleados por las industrias [3]. En él se puede apreciar como el polietileno tanto de baja (57) como de alta (40) densidad (LDPE y HDPE, respectivamente) representan un porcentaje muy elevado de la producción total de plástico. Esto se debe a que su uso es muy demandado por las industrias para la fabricación de tuberías o productos empleados en el día a día como botes de jabón o detergente y su uso más común las bolsas de plástico.

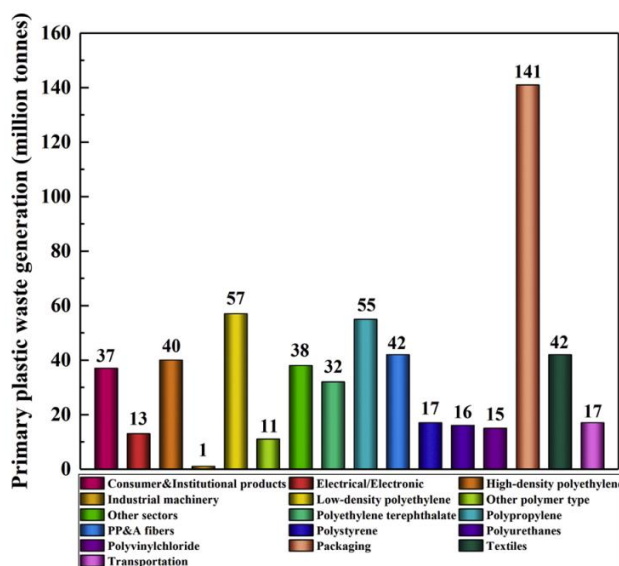


Figura 3. Producción mundial de distintos tipos de plástico [3]

Al ser el polietileno uno de los plásticos más empleados por su amplia gama de productos, es también uno de los polímeros que más contamina y afecta al medio ambiente. Por ello, llevar a cabo estudios para su reutilización o conversión a posibles combustibles está adquiriendo popularidad en los últimos años. Zhang et al. llevaron a cabo la pirólisis de estos dos plásticos, obteniendo compuestos alifáticos desde C₉-C₅₀ los cuales se aprecian en el cromatograma en grupos de 3, siendo diolefinas, olefinas y parafinas, respectivamente, de gran interés energético. Compararon valores de poder calorífico tanto de HDPE (40.5 MJ/kg) como de LDPE (39.5 MK/kg) y se asemejaban mucho a los valores de la gasolina (42.5 MJ/kg) y diésel (43 MJ/kg) comercial [3].

El desarrollo de nuevos estudios de pirólisis incluye el empleo de catalizadores, los cuales reducen la energía de activación del proceso, acelerando de este modo la velocidad de reacción. Por lo tanto, el empleo de catalizadores en ensayos de pirólisis reduce la temperatura óptima requerida para la degradación plástica, lo cual es crucial ya que el proceso de pirólisis requiere una alta energía que dificulta su aplicación comercial debido a los altos costes que supone. Estudios han demostrado que el empleo de catalizadores en ensayos de pirólisis de distintos plásticos favorece el craqueo catalítico, rompiendo las largas cadenas poliméricas y generar como productos principales compuestos aromáticos con propiedades similares a las de los combustibles convencionales, como la gasolina y el gasóleo. Los catalizadores más empleados son Zeolitas del tipo Y y ZSM-5. Estudios llevados a cabo con este último catalizador en ensayos de pirólisis de polietileno demuestran que además de reducir el número de carbonos de las olefinas obtenidas, el porcentaje de compuestos aromáticos se vio aumentado drásticamente [8].

Conocer y analizar las propiedades de los productos de la degradación térmica de los plásticos mencionados resulta muy útil para estudiar su posible empleo y por lo tanto reutilizarlos evitando así su desecho en océanos y vertederos. Sin embargo, en muchas ocasiones puede resultar complicado aislar los diferentes tipos de plásticos, encareciendo mucho el proceso global y resultando poco rentable. Es por esto por lo que de forma paralela se estudia la pirólisis de mezclas de residuos plásticos. Kumaran et al [5] llevaron a cabo la pirólisis de residuos plásticos constituidos mayoritariamente por HDPE y LDPE, y estudiaron y compararon su poder calorífico con el del diésel estándar, observando que el valor obtenido (41.7-44.2 MJ/kg) se aproxima mucho al valor del diésel estándar (43 MJ/kg).

Existen diferentes técnicas para la determinación e identificación de los productos de la degradación térmica de los plásticos. Entre estas, la cromatografía de gases es una técnica muy empleada por los investigadores de los artículos mencionados anteriormente. La cromatografía de gases (GC) es una técnica de separación que nos permite determinar los diferentes componentes de una muestra compleja formada por compuestos volátiles. Esta técnica utiliza como fase móvil un gas inerte que arrastra los diferentes componentes de la muestra a través de la columna cromatográfica donde son separados por la combinación de diversos procesos de interacciones físicas y/o químicas entre los componentes de la muestra y la fase estacionaria. Para la detección de los compuestos, estos equipos llevan incorporados un detector a la salida de la columna, generando de este modo una señal eléctrica del compuesto. Entre los distintos detectores posibles, el detector de ionización de llama (FID, Flame Ionization Detector, por sus siglas en inglés) es uno de los más empleados para el estudio de hidrocarburos. En él, los iones generados se miden como una corriente de iones que, en primera aproximación, es proporcional a los átomos de carbono orgánico involucrados en el proceso. Se trata del detector más sensible para la identificación de hidrocarburos, por lo que su empleo para determinar compuestos alifáticos resulta muy útil con límites de detección bajos.

Otro de los detectores más empleados no solo para la identificación de hidrocarburos, sino para todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, es el espectrómetro de masas. Se trata de una técnica de análisis que permite determinar la distribución de las moléculas de una sustancia en función de su masa. Los analitos o compuestos se ionizan y se fragmentan en diferentes iones, los cuales el detector los analiza y quedan

recogidos en un espectro. Cada uno de los analitos presenta un espectro con una fragmentación específica. Muchos de los espectros de los compuestos quedan recogidos en bases de datos como NIST14 o ChemSpider, facilitando de este modo la identificación de las moléculas al poder comparar las fragmentaciones de los analitos con las recogidas en las bases de datos.

2. Objetivos

En el presente trabajo se llevará a cabo procesos de pirólisis de los plásticos polietileno tanto de alta como de baja densidad. Se llevarán a cabo ensayos en los que se emplee un catalizador para estudiar así su posible efecto en la composición de los productos obtenidos y poder hacer una comparativa con los ensayos en los que no se emplee dicho catalizador.

3. Materiales y equipos

3.1. Materiales y reactivos

El polietileno de alta densidad (HDPE) fue adquirido en Aligoplast (Vitoria), con una pureza superior al 99%. El polietileno de baja densidad (LDPE) provenía de bolsas de basura comercial. Los disolventes suministrados por Scharlab empleados en los equipos cromatográficos (Hexano, Diclorometano) presentan una pureza del grado HPLC.

Como catalizador se ha empleado una Zeolita ZSM-5 (Alfa Aesar, Germany), cuyas características de esta quedan recogidas en la tabla 1.

Tabla 1. Características de la Zeolita empleada como catalizador

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	SiO ₂ :Al ₂ O ₃
Zeolite ZSM-5	425	23:1

Además se empleó otro catalizador de Níquel (Ni:Al₂O₃ 1:4) sintetizado en el laboratorio de Tecnalia Research & Innovation.

Para la correcta identificación de los productos obtenidos tras los ensayos de pirólisis, se emplearon dos patrones comerciales:

- Patrón de alcanos pares desde C₁₀-C₄₀; n-Alkane standard solution-16 components (Scharlab) de 5000 µg/mL de cada uno de ellos en n-hexano.
- Patrón de GRO (Gasoline Range Organics) de Merck; 9 compuestos (2-metilpentano; benceno; 2,2,4-trimetilpentano; n-heptano; tolueno; etilbenceno; m-xileno; o-xileno; 1,2,4-trimetilbenceno) todos ellos de 1500 µg/mL en metanol.

3.2. Equipos empleados

Para la preparación de las muestras se empleó una balanza analítica Trescal GR-200 con precisión de 0.1 mg, y para su correcta disolución se hizo uso de un baño ultrasonidos Elmasonic S.

La puesta a punto del método, así como la determinación de la abundancia relativa de los compuestos se llevó a cabo mediante Cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de llama (GC-FID). Para la identificación de los compuestos, se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas (GC-MS). Cromatógrafo de gases (GC) de la serie 7890B acoplado a un detector de espectrometría de masas (MS) cuadrupolo de la serie 5977A, ambos de Agilent Technologies.

Para la separación cromatográfica se empleó una columna HP-5MS, con fase estacionaria de polisiloxano, de 30 metros de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 μm de espesor.

La identificación de los compuestos individuales se ha realizado por comparación de los espectros de masas de los compuestos individuales con los de la librería NIST14. Además, se hizo uso de los patrones descritos anteriormente para la identificación de algunos de los compuestos por comparación de los espectros de masas y tiempos de retención.

4. **Parte experimental**

4.1. Pirólisis de muestras de plástico

En este proyecto se trabajó con polietileno tanto de alta como de baja densidad (HDPE y LDPE, respectivamente). El primer paso fue llevar a cabo la pirólisis de dichos plásticos. Para ello, se pesó la muestra, se trituró para su homogenización y una vez triturada, esta se introdujo en un reactor a una temperatura y tiempo determinado para llevar a cabo la pirólisis completa de las muestras. En la tabla 2 se recogen las condiciones de trabajo para cada uno de los plásticos estudiados. Estas condiciones se tomaron del estudio de Zhang et al [3], para así poder replicar los resultados obtenidos por él y su equipo. Todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo. Tal y como se muestra en la tabla, las condiciones de temperatura y tiempo de reacción para el ensayo sin catalizador son mayores que bajo el empleo de catalizador. Esto se debe a que en un primer ensayo realizado a 450 °C y 30 minutos no fueron suficientes para poder obtener ningún producto, por lo que se aumentó tanto la temperatura y tiempo de reacción como la cantidad de plástico de partida, consiguiendo así la formación de producto condensado.

Para el caso del polietileno de baja densidad, se llevaron a cabo dos ensayos de pirólisis; uno de ellos sin el empleo de catalizador, y otro empleando una Zeolita ZSM-5 como catalizador. Para el polietileno de alta densidad, se llevaron a cabo estos dos ensayos además de un tercero empleando una mezcla de Ni:Al₂O₃ (1:4) como catalizador. En todos los casos se empleó una relación muestra:catalizador de 2:1. El procedimiento fue

el mismo para todos los ensayos, con la diferencia de que para los ensayos bajo catalizador, este se carga en el reactor antes de la muestra. Para todos los ensayos se aplicó una corriente de N₂ puro, a excepción del ensayo bajo el catalizador Ni:Al₂O₃, en el cual se empleó una corriente de N₂:H₂ (95:5).

Tabla 2. Condiciones de pirólisis de distintos plásticos

	Muestra	Peso (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tipo Catalizador/ peso (g)	
HDPE	M1	4.0	450	30	-	-
	M2	4.0	450	30	Zeolita ZSM-5	2.0
	M3	2.5	450	30	Ni/Al ₂ O ₃	1.25
LDPE	M4	6.0	500	65	-	-
	M5	4.0	450	30	Zeolita ZSM-5	2.0

Los productos de la reacción se recogen en borboteadores colocados a la salida del reactor. Estos se encuentran sumergidos en un baño de hielo para así poder recoger los condensados, y los gases no condensables recorren los diferentes borboteadores donde acaban siendo almacenados en una bolsa tedlar. Los aceites y ceras se retiran de los borboteadores haciéndoles pasar un volumen de acetona y recogiendo el producto en un vial vacío. A estos viales se les aplicó una corriente de N₂ para evaporar la acetona y así tener únicamente los productos de la pirólisis. El montaje del sistema de ensayos de pirólisis se muestra en la figura 4.

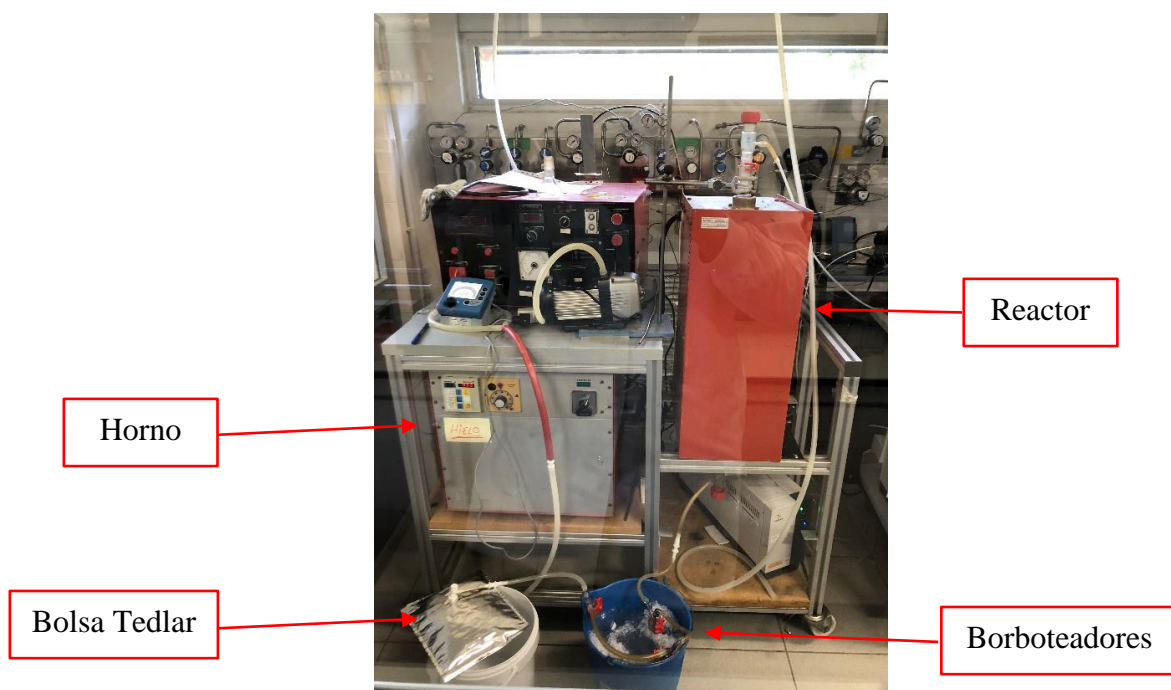


Figura 4. Equipo de ensayos de pirólisis

La figura 5 recoge cada uno de los productos obtenidos tras los diferentes ensayos realizados. Los productos formados empleando el catalizador (M2 y M5) presentan una apariencia aceitosa con un olor similar a la gasolina.

En cambio, los productos formados tras los ensayos de pirólisis sin empleo de catalizador (M1, M3 y M4) se encuentran en forma sólida, con una textura similar a una cera. Para el ensayo M4, correspondiente al LDPE sin catalizador, se obtuvo un sólido grisáceo, probablemente debido a la naturaleza del plástico de partida, que al tratarse de bolsas de basura comercial, los aditivos le confirieron dicho color.

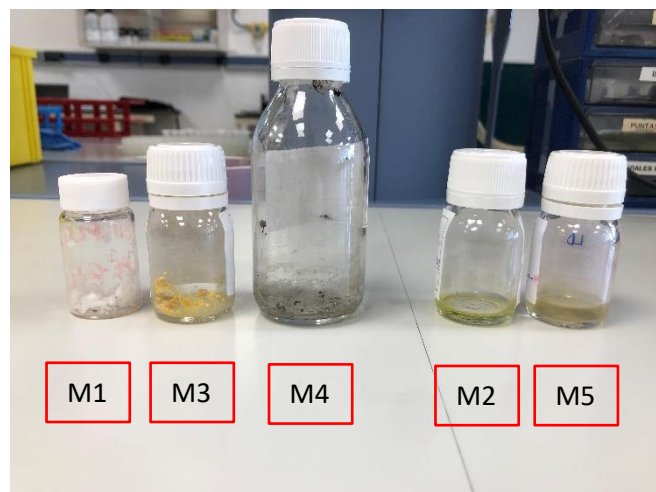


Figura 5. Productos obtenidos tras los ensayos de pirólisis

4.2. GC-FID

Los condensados obtenidos se analizan en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de llama (FID). En este equipo se llevará a cabo la puesta a punto del método, y una vez optimizados los diferentes parámetros para la correcta separación y resolución de los picos cromatográficos, se analizarán las muestras en el GC-MS para la identificación de la composición de cada una de las muestras.

A partir de los condensados obtenidos como producto del proceso de pirólisis se preparan disoluciones de concentración similar para su posterior análisis en el equipo GC-FID como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Concentraciones de productos de pirólisis de distintos plásticos

	Muestra	Condensados (mg)	Volumen dvte (mL)	Concentración (mg/mL)
HDPE sin cat.	M1	30.5	2	15.2
HDPE con cat.	M2	29.9	2	14.9
HDPE con cat Ni	M3	30.8	2	15.4
LDPE sin cat	M4	32.0	2	16.0
LDPE con cat.	M5	31.9	2	16.0

Se comprobó que tanto las muestras de HDPE como de LDPE se disolvían correctamente en dos disolventes; n-hexano y diclorometano. Por lo tanto, se estudió en cuál de los dos se obtenía un cromatograma más limpio y con menor interferencias. Para todos los casos, el disolvente n-hexano presentaba una mayor respuesta cromatográfica y una menor distorsión de la línea base, por lo que es el disolvente con el que se trabajó a lo largo de todo el estudio

Para la preparación de las muestras, se disuelven cantidades conocidas de muestra en hexano. Se introducen las disoluciones en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos para una correcta disolución. Una vez pasados los 10 minutos, se hace pasar la disolución a través de un filtro de nylon (0.45 μm), se lleva a viales de 1,5 mL y se inyectan en el equipo. Los volúmenes restantes no empelados se guardan en viales de 20 mL y se mantienen en el congelador a -10 °C, para su correcta conservación. Las condiciones de partida para la puesta a punto del método analítico fueron aplicar un gradiente lineal, con una temperatura inicial de 40 °C hasta 300 °C a 6 °C/min. La temperatura de inyección se estableció en 250 °C y la del detector a 300 °C.

En la tabla 4 quedan recogidos los parámetros cromatográficos optimizados para la determinación de los productos tras la pirólisis de las muestras de plástico. En cuanto al gradiente aplicado, la temperatura inicial se mantuvo a 40 °C y se aumentó a 60 °C a 8 °C/min, y se mantuvo a dicha temperatura 5 minutos. Pasado este tiempo, se aplicó una rampa de 6 °C/min hasta alcanzar los 300 °C, donde se mantuvo durante 15 minutos para permitir la completa elución de todos los compuestos de la composición de la muestra.

Tabla 4. Parámetros cromatográficos para el HDPE

Parámetros cromatográficos optimizados	
Inyector	Splitless
Temperatura inyector (°C)	250
Temperatura FID (°C)	300
Volumen inyección (μL)	2
Flow rate (mL/min)	1.2

4.3. Identificación de compuestos mediante GC-MS

Una vez optimizado los parámetros cromatográficos de las distintas muestras estudiadas, se trasladan al equipo GC-MS para la identificación de cada uno de los compuestos. Las muestras empleadas en este análisis son las mismas que en el equipo GC-FID. Para su análisis, se retiraron del congelador y se atemperaron. Tanto la muestra M2 como la M4 presentaban partículas sólidas en el fondo del vial, por lo que se introdujeron en el equipo de ultrasonidos durante 5 minutos y se volvieron a filtrar antes de introducir las en nuevos viales de análisis.

Para los análisis en el equipo GC-MS, se modificó el Split ratio ya que la resolución cromatográfica se veía ligeramente afectada. Se trabajó en modo Split con un ratio de 5:1. La tabla 5 recoge los parámetros actualizados. Además, se disminuyó el volumen de inyección a 1 μL . El gradiente aplicado se mantuvo igual que en el equipo anterior para así poder hacer una comparativa entre los cromatogramas obtenidos en ambos equipos.

Para los ensayos en los que se empleó el catalizador en ambos tipos de plástico, los cromatogramas obtenidos presentaban un gran número de interferencias que dificultaban el correcto estudio de los resultados. Con el fin de evitar modificar el gradiente, se aumentó el split ratio a 20:1. De este modo, la cantidad de muestra introducida fue reducida, mejorando la resolución de los picos, favoreciendo así la identificación de cada uno de los compuestos de las muestras.

Tabla 5. Parámetros cromatográficos para el equipo GC-MS

Parámetros cromatográficos optimizados	
Inyector	5:1
Temperatura inyector (°C)	250
Volumen inyección (μL)	1
Flow rate (mL/min)	1.2
Modo de trabajo	FULL SCAN

5. Resultados y discusión

Los condensados obtenidos tras los ensayos de pirólisis se recogen con ayuda de acetona en matraces, y una vez evaporada la acetona se traspasan a viales de 5 mL y se pesan. La tabla 6 recoge los pesos de producto obtenido tras los ensayos.

Tabla 6. Pesos obtenidos de los diferentes ensayos de pirólisis

Muestra	Peso (mg)
M1	330.4
M2	120.7
M3	187.7
M4	90.3
M5	105.9

5.1. Puesta a punto del método en GC-FID

5.1.1. Muestras de polietileno de alta densidad (HDPE)

En la figura 6 se muestra el cromatograma correspondiente al ensayo sin catalizador (M1), en el cual los primeros compuestos no eluyen hasta pasados 16 minutos. Sin embargo, esto es inevitable, ya que al tratar de reducir el tiempo de análisis, la resolución de múltiples picos se veía afectada. En él se muestran grupos de 3 picos, que tal y como analizaron Zhang et al. [3], corresponden a diolefinas, olefinas y parafinas

respectivamente de cadenas de diferente número de átomos de carbono. Estos grupos se observan de manera más clara en el cromatograma 1 y 2 en el apartado del anexo.

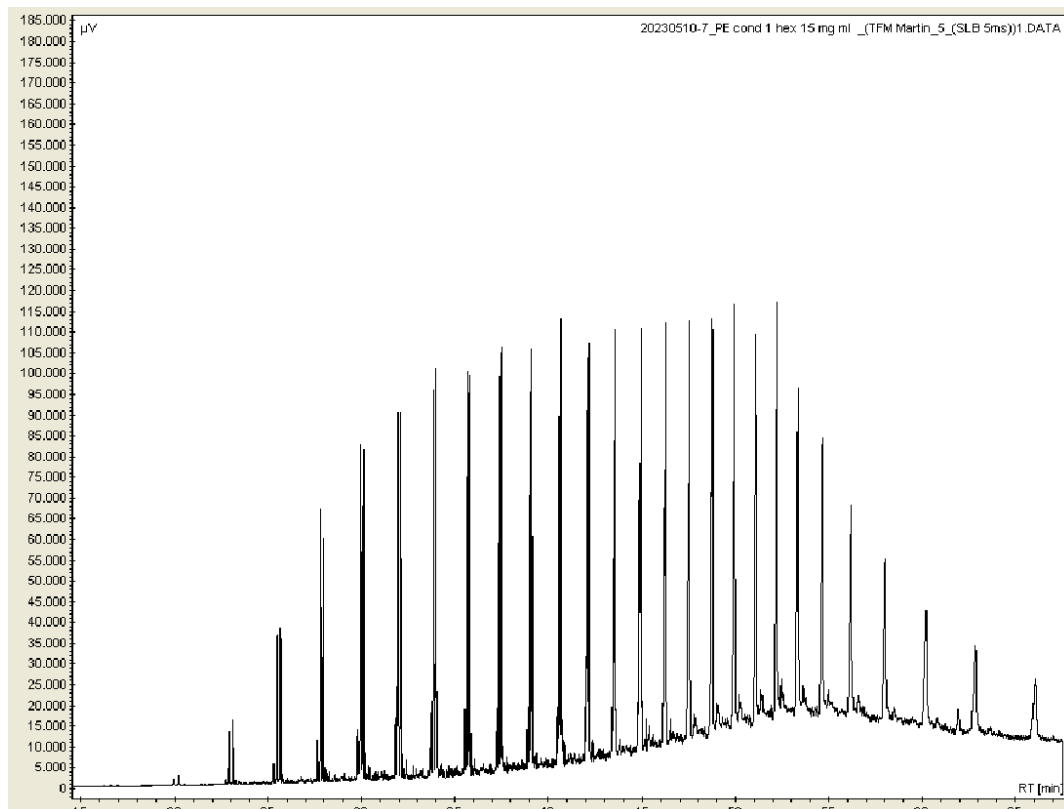


Figura 6. Cromatograma del ensayo M1

Con el fin de comprobar que dichos grupos corresponden a los hidrocarburos alifáticos descritos por Zhang y sus compañeros, se comparó con un patrón comercial que contenía alcanos lineales pares desde C₁₀-C₄₀. La figura 7 muestra la superposición del cromatograma de la muestra obtenida en el ensayo sin catalizador y el cromatograma del patrón. En él se observa que el tercer pico de cada uno de los grupos coincide con el pico relativo a las parafinas de diferente número de átomos de carbono del patrón comercial. Al no tener patrones de las olefinas y diolefinas no se pudo comprobar si los 2 primeros picos correspondían a dichos compuestos; sin embargo, son varios los estudios que demuestran que bajo las condiciones de trabajo empleadas en este ensayo la formación de los alquenos mencionados se da de forma inequívoca. Para poder verificar su formación, se analizarán dichas muestras en el equipo GC-MS y se compararán sus respectivos espectros de masas con los que se recogen en la librería NIST14 a fin de poder verificar la presencia de dichos compuestos.

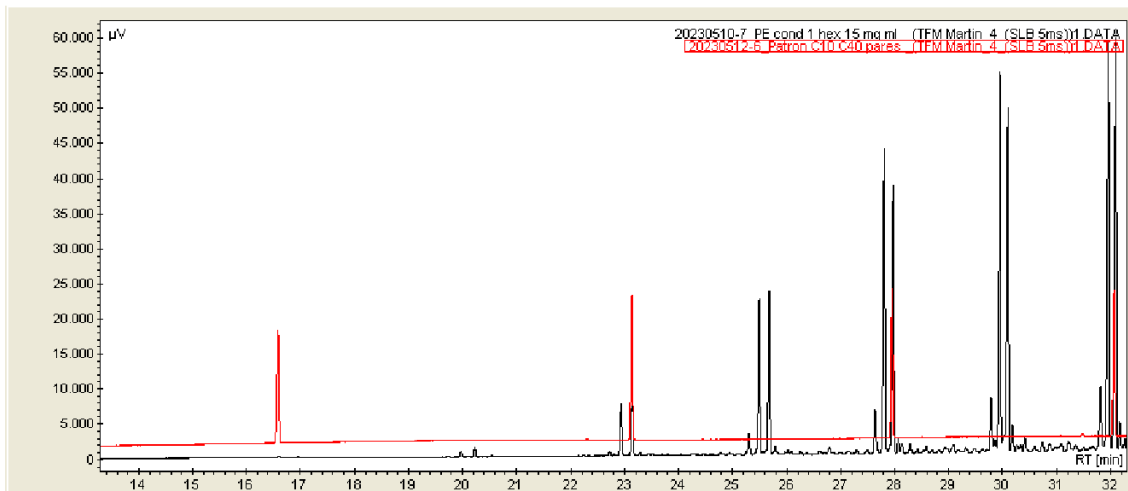


Figura 7. Comparación de cromatogramas de M1 y patrón de hidrocarburos

Para el ensayo 2, que corresponde a la reacción con el catalizador Zeolite ZSM-5 (M2), se aplicó inicialmente las mismas condiciones cromatográficas. En dicho cromatograma no se observan los grupos de 3 picos mencionados anteriormente (ver cromatograma 3 en el apartado del anexo). En cambio, se aprecian un conjunto de picos en el rango de 4-22 min. Jung et al [9] describieron la pirólisis de HDPE empleando un catalizador para favorecer la formación de compuestos de alto octanaje a partir de hidrocarburos de alto peso molecular mediante un proceso denominado craqueo catalítico, conocido comúnmente como FCC (Fluid Catalytic Cracking, por sus siglas en inglés). Este craqueo genera la formación de compuestos BTEX (siendo las iniciales de los hidrocarburos aromáticos Benceno, Tolueno, Etilbenceno y los 3 isómeros del Xileno) los cuales son compuestos muy empleados en la industria petroquímica debido a su alto poder calorífico. Por ello, se comparó el cromatograma de la muestra de reacción con el patrón comercial GRO (Gasoline Range Organics, por sus siglas en inglés) que contenía dichos compuestos además de otros. La figura 8 muestra la superposición de ambos cromatogramas verificando la presencia de estos compuestos. Para la correcta identificación de cada uno de ellos, se analizan las muestras en el equipo GC-MS y se comparan los espectros obtenidos con los de la librería NIST14 con el fin de demostrar la formación de los compuestos BTEX.

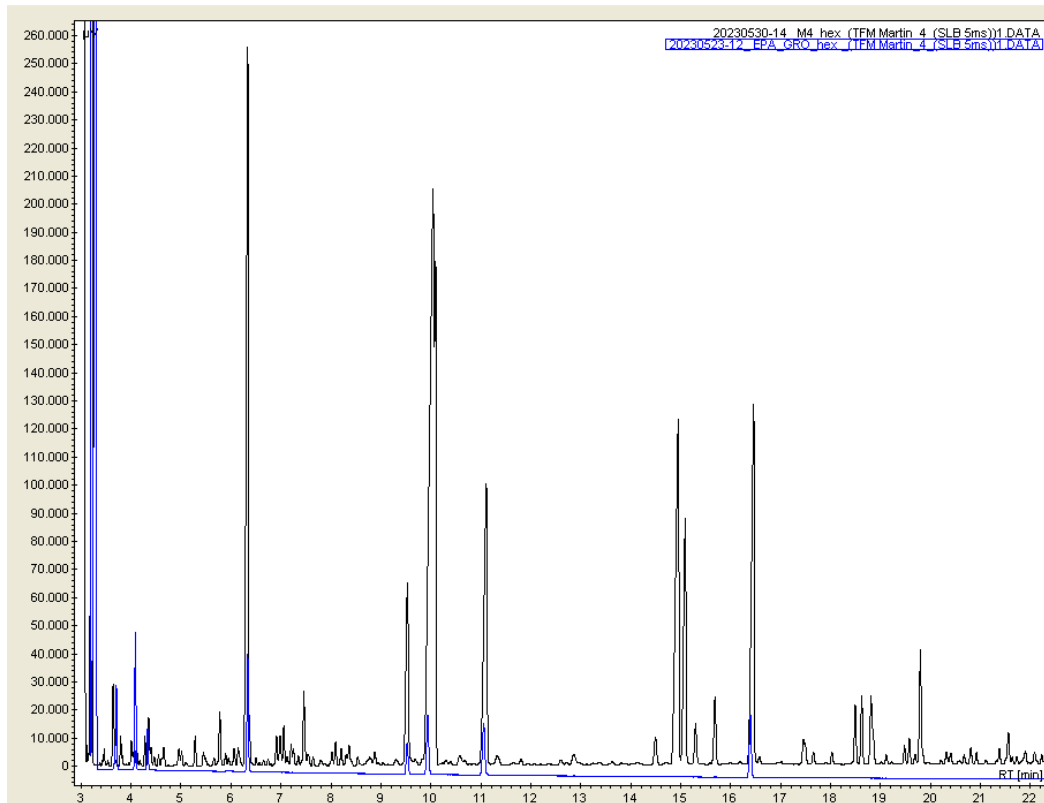


Figura 8. Comparación cromatogramas del ensayo M2 y del patrón GRO

5.1.2. Muestras de polietileno de baja densidad

Del mismo modo, para el ensayo de HDPE sin catalizador, se obtuvo un cromatograma con grupos de 3 picos, como se puede observar en la figura 9 (M4). La intensidad de los picos, así como el número de compuestos alifáticos formados se vio reducido en comparación con el ensayo M1.

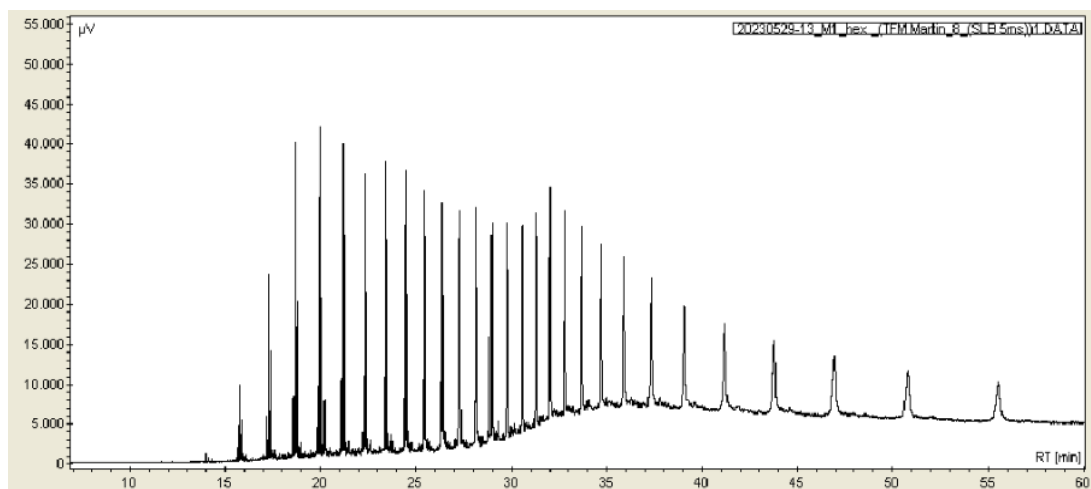


Figura 9. Cromatograma del ensayo M4

En cambio, para el ensayo bajo catalizador, estos grupos no se aprecian, por lo que tal y como ocurre en el caso del HDPE, se produce el craqueo catalítico de los hidrocarburos más pesados, favoreciendo de este modo la formación de compuestos aromáticos de menor peso molecular. Del mismo modo, se verificó la presencia de estos compuestos comparando su cromatograma con el del patrón comercial GRO.. Sin embargo, en este caso los tiempos de retención del patrón no coincidían con los de los productos del ensayo. Sharuddin et al. [6] comprobaron que la pirólisis de muestras de LDPE bajo el empleo de un catalizador FCC formaban mayoritariamente derivados del benceno y naftaleno. Estos compuestos aromáticos son cruciales en la composición de la gasolina ya que mejoran el índice de octanaje, el cual es una medida que indica la capacidad antidetonante del combustible.

Para la correcta identificación de los compuestos formados tras este ensayo, es necesario emplear patrones comerciales de los compuestos que se cree que se forman, en este caso mezclas de compuestos aromáticos que contengan derivados del benceno y naftaleno. Al no poseer dichos patrones, se estudiaron los productos obtenidos en el equipo GC-MS y mediante la base de datos NIST14 se identificaron de acuerdo con los resultados obtenidos por Sharuddin et al [6].

5.2. Identificación de compuestos mediante GC-MS

5.2.1. Productos de la pirólisis del HDPE

La figura 10 muestra el cromatograma del ensayo M1. Tal y como se observó en el equipo GC-FID, se obtiene un cromatograma compuesto principalmente por grupos de tres picos. Para la identificación de las señales, se estudió la fragmentación de los compuestos a partir de sus espectros de masas. Estos se introdujeron en la librería NIST, y se comprobó que el primer pico corresponde en todos los casos a una diolefina, el segundo a la olefina y el tercer y último pico a la parafina, tal y como se demostró con el patrón comercial en el apartado 4.2.1.

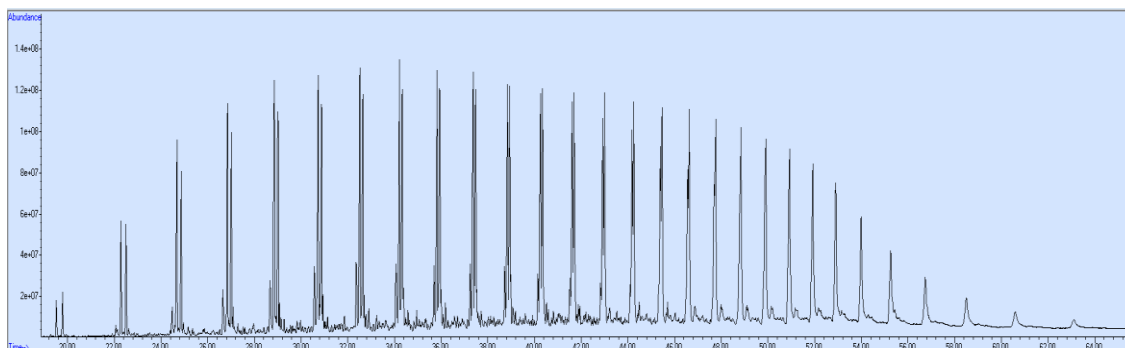


Figura 10. Cromatograma del ensayo M1

Se han podido identificar hidrocarburos alifáticos desde C₁₂-C₃₈. En su gran mayoría, estos hidrocarburos se encontraban en forma de diolefina, olefina y parafina. La formación de las diolefinas se vio muy reducida en comparación con los otros dos tipos de hidrocarburos. Esto se debe a que la energía para la formación del enlace C=C (614 kJ/mol) es superior a la del enlace simple C-C (347 kJ/mol), y la temperatura aplicada en el proceso de pirólisis no es lo suficientemente alta como para favorecer la formación de las diolefinas frente a las olefinas y parafinas. Sin embargo, la intensidad de la señal de estos dos últimos compuestos es muy similar en la mayoría de los casos, siendo mayor desde C₁₄ hasta C₂₁ para las olefinas (ver cromatograma 7 del anexo).

Las parafinas presentan un mayor interés en la industria al tener una capacidad calorífica mayor, por lo que puede ser empleado como combustibles o fuentes de alimentación energética. Para favorecer su formación, existe la hidrogenación catalítica, la cual mediante el empleo de un catalizador metálico (generalmente platino, níquel o paladio) y en presencia de una corriente de H₂, se produce la reducción del doble enlace a enlace simple, dando así como producto mayoritario alcanos lineales.

Se llevó a cabo un ensayo partiendo del HDPE y replicando las condiciones de la tabla 2 para tratar de favorecer la producción de parafina mediante la hidrogenación catalítica (M3). Para ello, se empleó un catalizador de Níquel sintetizado en el laboratorio de Tecnalia Research & Innovation, además de una corriente de N₂:H₂ 95:5. Al haber replicado las condiciones y habiendo utilizado mismo producto de partida, suponemos que se obtendrán los mismos compuestos pero en diferente proporción. Es por ello que se utilizan las mismas condiciones cromatográficas y no es necesario el introducirlo en el GC-FID para su puesta a punto. En la figura 11 se muestra el cromatograma correspondiente a dicho ensayo. En él se aprecia que no se obtienen grupos de tres picos tal y como se obtuvo en el ensayo M1.

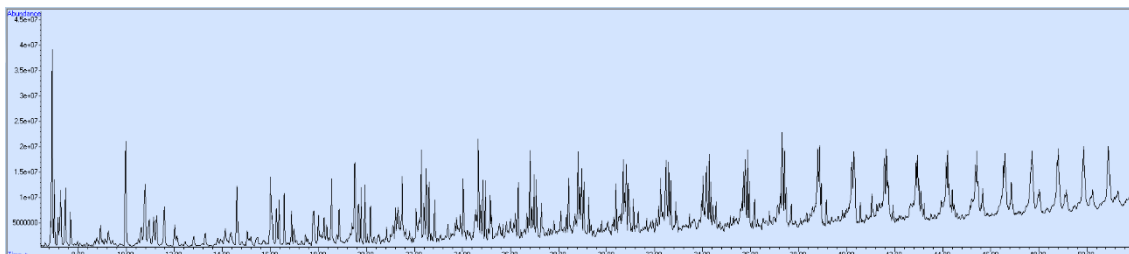


Figura 11. Cromatograma del ensayo M3

La siguiente muestra a estudiar es la correspondiente al ensayo de HDPE empleando el catalizador Zeolite ZSM-5 (M2). Tal y como se observó en el equipo GC-FID, los grupos de hidrocarburos alifáticos no se aprecian y se produce la formación de compuestos que coinciden con el patrón GRO además de otros (ver cromatograma 9 en Anexo). Se inyectó dicho patrón y analizando los fragmentos de cada uno de los compuestos se comprobó la similitud entre ellos. Los compuestos formados e identificados se incluyen en la tabla 7.

Tabla 7. Identificación de compuestos en M2

Compuesto	t _r (min)
2-metilpentano	2,04
Tolueno	3,29
Etilbenceno	5,91
<i>m</i> -xileno	6,16
<i>o</i> -xileno	6,88
1,2,4-trimetilbenceno	10,61

Además de los incluidos en la tabla, se aprecian 3 picos de gran intensidad reconocidos como derivados del benceno (t_R 9-10 min) por la librería NIST, y naftaleno y derivados de él los cuales eluyen a partir del minuto 14. Al no poseer patrones de dichos compuestos, no se puede confirmar su presencia en el producto de manera exacta.

5.2.2. Productos de la pirólisis del LDPE

La figura 12 recoge los resultados obtenidos del ensayo del LDPE sin empleo de catalizador (M4). Tal y como se puede observar, se trata de unos resultados muy similares al ensayo M1, donde también se obtiene un cromatograma con grupos de tres picos. Nuevamente, la diolefina se encuentra de forma minoritaria aun habiendo aumentado la temperatura del reactor 50 °C. Esto nos indica que, en caso de querer obtener la diolefina y olefina como productos principales, la temperatura de reacción debe aumentarse considerablemente.

Comparando las intensidades de las señales entre el ensayo M1 y M4 (ver cromatograma 10 en Anexo), se aprecia una disminución clara en este último caso, lo cual puede deberse al grado de pureza del producto de partida, ya que para el ensayo M1 se emplearon pellets de HDPE puro mientras que para el LDPE se hizo uso de bolsas de basura comercial, pudiendo contener aditivos que restan pureza al plástico.

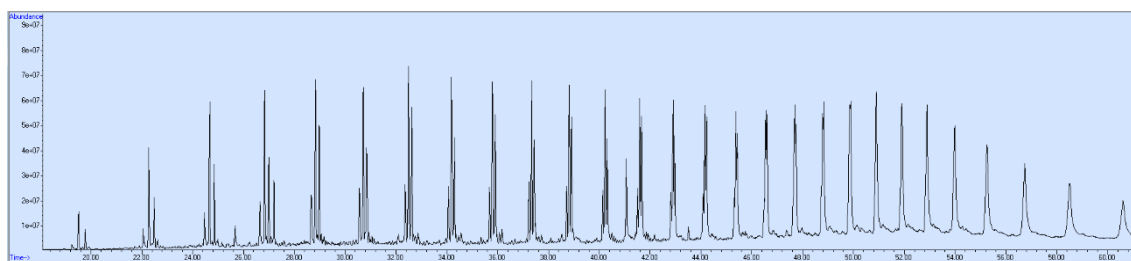


Figura 12. Cromatograma del ensayo M4

En cuanto al ensayo M5, correspondiente al LDPE empleando el catalizador Zeolite ZSM-5, las condiciones de trabajo fueron las mismas que para el ensayo anterior. Al igual que en el ensayo M2, al inyectar la muestra en el equipo GC-MS hay una alta contribución de ruido provocado por impurezas presentes en la muestra y que afectan a las señales de los compuestos, por lo que se aumentó el Split ratio a 20:1 con el fin de disipar estas

interferencias. Tal y como se observó en el equipo GC-FID, los productos obtenidos distaban de los hidrocarburos formados en los ensayos sin empleo de catalizador. Al estudiar la fragmentación de los productos obtenidos y con ayuda de la librería NIST14, se determinó que el producto del ensayo M5 estaba formado por derivados del benceno y naftaleno. Sin embargo, al no poseer patrones con los que poder identificar de manera inequívoca dichos compuestos, no se puede confirmar su presencia en el producto. Por lo tanto, en la tabla 8 únicamente se han recogido los compuestos reconocidos por la librería NIST con un porcentaje de match superior al 92%

Tabla 8. Identificación de compuestos en el ensayo M5

Compuesto	t _r (min)
1-etil-2,4-dimetilbenceno	15,50
2-etenil-1,3,5-trimetilbenceno	19,13
2-metilnaftaleno	22,05
1,7-dimetilnaftaleno	24,74
2,6-dimetilnaftaleno	25,13
1,4,6-trimetilnaftaleno	26,90

5.3. Cálculo de abundancias relativas

Una vez puesto a punto el método e identificados los compuestos de los productos de los diferentes ensayos, se lleva a cabo la cuantificación de cada uno de los productos formados. Existen diferentes métodos para conocer la concentración de las muestras a estudiar. Cuando se trata de muestras con pocos analitos, la opción más común es la cuantificación individual mediante el empleo de patrones comerciales de cada uno de los analitos a cuantificar.

Para los casos en los que las muestras contengan múltiples compuestos la opción más común es la determinación por abundancias relativas. En este trabajo conocer la concentración exacta de los compuestos, además de resultar muy complicado por la falta de patrones, no es primordial ya que lo interesante es conocer los compuestos formados tras los ensayos de pirólisis y determinar la abundancia relativa de cada uno de ellos.

El método para determinar las abundancias relativas consiste en realizar el sumatorio de todas las áreas del conjunto de los compuestos presentes en la muestra. Una vez realizado, se divide el área de cada uno de los compuestos por separado entre el área total previamente calculada. De este modo obtenemos la abundancia relativa que supone cada uno de los analitos en la muestra.

5.3.1. Productos de la pirólisis del HDPE

El cromatograma del ensayo M1 recoge grupos de tres picos correspondientes a diolefinas, olefinas y parafinas, tal y como se ha comprobado en apartados anteriores. A continuación se determina la composición de cada uno de los tres compuestos alifáticos presentes en la muestra.

Para ello, se calculará el porcentaje que supone cada uno de los grupos. La tabla 9 recoge los porcentajes de área de los tres grupos.

Tabla 9. Abundancias relativas del ensayo M1

Grupo de familia	Área (%)
Parafina	59,58
Olefina	35,78
Diolefina	4,62

Tal y como se observa en la tabla 7, las parafinas son el grupo mayoritario, seguido de las olefinas y estas de las diolefinas. De esta familia de hidrocarburos, la parafina es la de mayor interés debido a sus mejores aplicaciones energéticas en comparación con los alquenos. Es por esto por lo que se trató de llevar a cabo un proceso de hidrogenación catalítica para favorecer la formación de parafinas frente a olefinas y diolefinas; sin embargo, los resultados no fueron los deseados, ya que al analizar el cromatograma obtenido en el equipo GC-MS se comprobó que lejos de obtener parafinas de manera mayoritaria, se produjo la formación de nuevos compuestos difícil de identificar.

En la tabla 10 se recogen los compuestos formados tras el ensayo M2. Como se puede observar, el empleo del catalizador favorece la formación de compuestos aromáticos. Dentro de ellos, los compuestos BTEX suponen un total del 65% de los compuestos totales formados. Cabe destacar que los tiempos de retención no coinciden con los del apartado anterior, ya que en este caso corresponden al equipo GC-FID, mientras que en el apartado anterior al equipo GC-MS.

Tabla 10. Abundancias relativas del ensayo M2

Compuesto	t _r (min)	Área (%)
2-metilpentano	3,65	1,28
Tolueno	6,34	15,16
Etilbenceno	9,53	4,52
<i>m</i> -xileno	10,04	26,39
<i>o</i> -xileno	11,11	9,06
1,2,4-trimetilbenceno	16,46	10,08
Derivados del benceno	-	20,48
Derivados del naftaleno	-	7,84
Otros	-	5,18

Siendo los isómeros del xileno uno de los componentes principales de la gasolina junto al tolueno (suponen un 50% aproximadamente de los compuestos aromáticos totales), los productos obtenidos tras el ensayo M2 pueden resultar de gran interés como posible aplicación en motores de combustión, ya que los porcentajes de xileno y tolueno obtenidos representan un total del 50% de los productos totales obtenidos.

Zhang et al. [3] estudiaron la posibilidad de empleo del aceite pirolítico obtenido del HDPE. Combinó con gasolina estándar en proporciones de 10 % ~ 50 %, y se encontró

que el consumo de combustible estaba cerca de la gasolina estándar al 20 %. Se observó que la eficiencia mecánica mejoró a medida que aumentó el volumen de aceite líquido pirólítico. Es por esto por lo que su empleo es una alternativa prometedora en motores de combustión.

5.3.2. Productos de la pirólisis del LDPE

Se empleó el mismo método de abundancias relativas para la determinación de los productos de la pirólisis de los ensayos de LDPE. Por un lado, la tabla 10 recoge las composiciones de los hidrocarburos alifáticos obtenidos tras el ensayo M4, correspondiente a la reacción de pirólisis del LDPE sin catalizador.

Tabla 11. Abundancias relativas del ensayo M4

Grupo de familia	Área (%)
Parafina	53,62
Olefina	35,60
Diolefina	10,78

Al comparar estos resultados con los obtenidos en el ensayo M1, se aprecia un aumento de la formación de las diolefinas y disminución de las parafinas. Este hecho se puede deber a la temperatura de trabajo, ya que en este ensayo se trabajó a 50 °C más que en el M1, lo cual facilita la formación de dobles enlaces entre átomos de carbono, tal y como se comentó en el apartado 5.2.1. El tiempo de reacción también fue superior en este ensayo; sin embargo, no se considera que este parámetro tenga un efecto sobre la formación de unos compuestos sobre otros, ya que los productos una vez formados condensan en los borboteadores manteniéndose inalterados en el tiempo.

En cuanto al ensayo del LDPE empleando como catalizador la Zeolite ZSM-5, la tabla 12 recoge la composición de los compuestos formados según la base de datos NIST14. Tal y como se ha comentado en el apartado 5.2.2. únicamente se ha determinado las abundancias relativas de los compuestos que la base de datos NIST14 reconocía con un match superior al 92%. Las señales de los compuestos no reconocidos se recogen en el grupo de “otros”, que suponen casi un 68%. En futuros trabajos, se estudiará la estructura de dichos compuestos desconocidos y se adquirirán patrones comerciales con el fin de poder verificar la identidad de los compuestos.

Tabla 12. Abundancias relativas del ensayo M5

Compuesto	t _r (min)	Área (%)
1-etil-2,4-dimetilbenceno	16,39	0,92
2-etil-1,3,5-trimetilbenceno	19,79	2,19
2-metilnaftaleno	25,88	12,44
1,7-dimetilnaftaleno	28,44	6,21
2,6-dimetilnaftaleno	28,69	6,54
1,4,6-trimetilnaftaleno	30,50	4,51
Otros	-	67,79

6. Conclusiones

Se han llevado a cabo un total de 5 ensayos de pirólisis de muestras plásticas, en los cuales se ha trabajado a diferentes condiciones. Con el objetivo de obtener productos de mayor valor añadido, se ha introducido un catalizador en algunas de las condiciones estudiadas. A continuación, se describen las principales conclusiones extraídas del trabajo de investigación llevado a cabo.

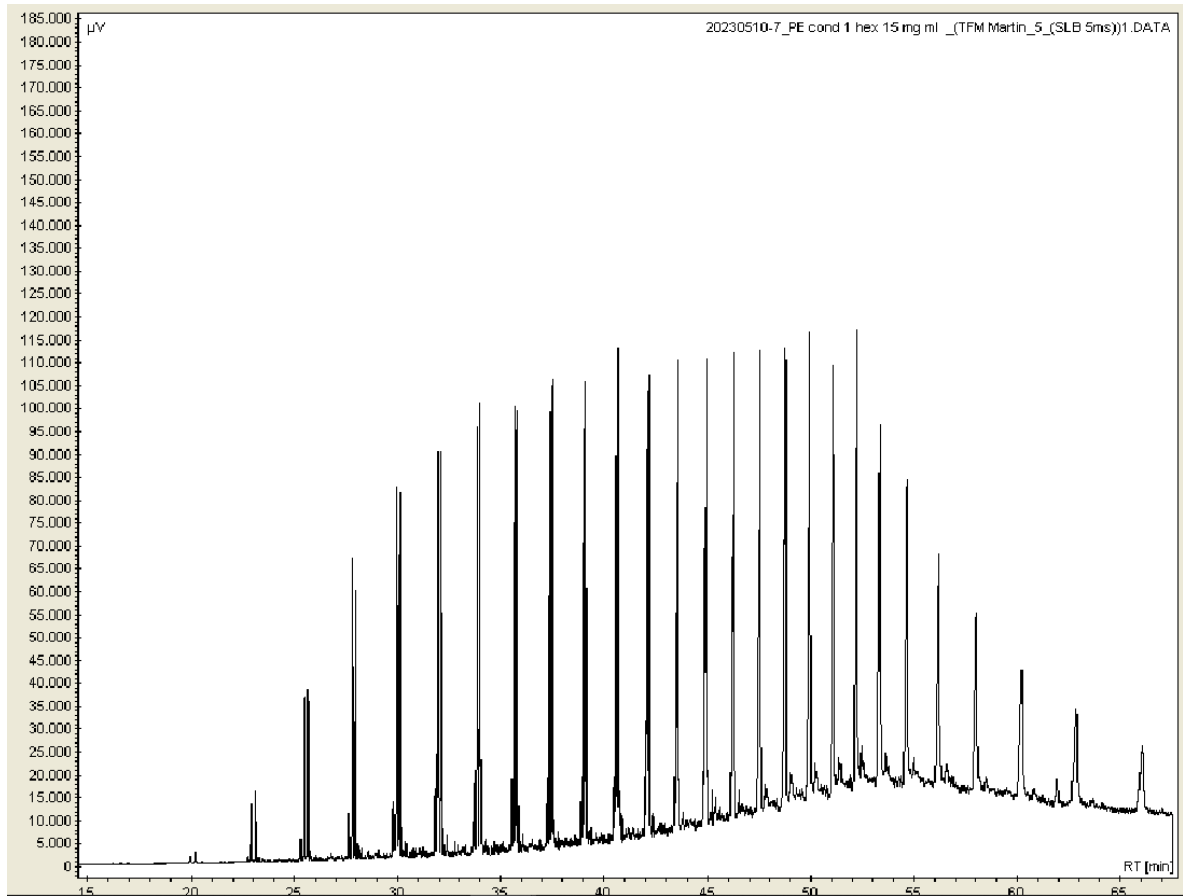
- Las condiciones de temperatura y tiempos de reacción estudiados en los ensayos de pirólisis han resultado ser satisfactorios para poder degradar térmicamente los productos plásticos en compuestos alifáticos y aromáticos.
- Los resultados obtenidos tras los ensayos de pirólisis de ambos tipos de plásticos sin el empleo de catalizador muestran la formación de cadenas lineales de distinto número de átomos carbonos de diolefinas, olefinas y parafinas. Las parafinas se encuentran en mayor proporción que los otros dos grupos alifáticos, lo cual resulta de interés para ser reciclado de nuevo en la industria petroquímica como materia prima para la producción de nuevos plásticos o combustibles refinados.
- La composición de las diolefinas en el ensayo M4 fue el doble que la del ensayo M1, el cual se llevó a cabo a 50 °C menos. Este hecho parece indicar que la temperatura de reacción juega un efecto importante en la composición de los productos, en especial de los alquenos frente a los alcanos.
- Se ha tratado de favorecer la formación de las parafinas mediante la técnica de hidrogenación catalítica; sin embargo, los resultados no han sido los esperados, lo cual puede deberse a la baja proporción en la que se encontraba el metal empleado como catalizador o a la corriente empleada de H₂. Nuevos estudios han de hacerse con el fin de poder obtener las parafinas de forma mayoritaria.
- Se ha comprobado que el empleo de la Zeolita ZSM-5 como catalizador craquea catalíticamente los hidrocarburos alifáticos del HDPE y genera la formación de compuestos BTEX, siendo el tolueno y los isómeros *m*- y *o*-xileno los mayoritarios con un potencial interesante para ser empleados como combustibles para motores de combustión.
- Tanto los ensayos del HDPE como de LDPE sin empleo de catalizador dan como producto parafinas, olefinas y diolefinas; por lo que se podría llevar a cabo pirólisis de mezcla de los dos plásticos.

7. Bibliografia

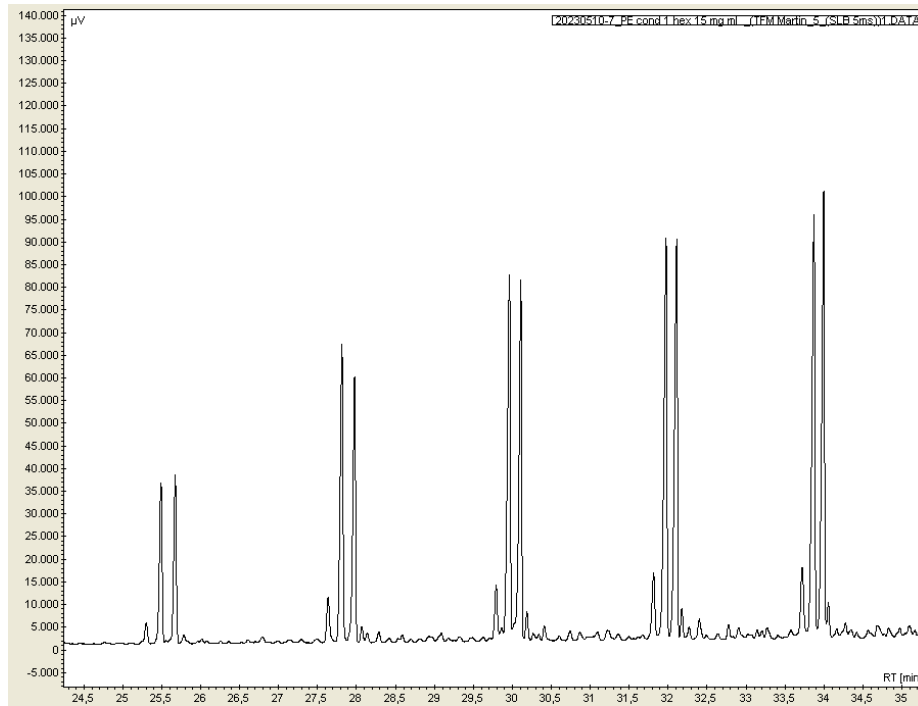
- [1] R. Valiev, «Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties,» *Nature Materials*, vol. 3, pp. 511-516, 2004.
- [2] G. Thusari, «Plastic pollution in the marine environment,» *Heliyon*, vol. 6, Agosto 2020.
- [3] Y. Zhang, «Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 159, 2021.
- [4] F. Faisal, «Pyrolytic conversion of waste plastics to energy products: A review on yields, properties and production costs,» *Science of The Total Environment*, vol. 861, 2023.
- [5] K. T. Kumaran, «Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review,» *Advances in Science and Engineering Technology International Conferences*, vol. 102, pp. 822-838 , 2016.
- [6] S. A. Sharuddin, «A review on pyrolysis of plastic wastes,» *Energy Conversion and Management*, vol. 115, pp. 308-326, 2016.
- [7] G. Lopez, «Recent Advances in the Gasification of Waste Plastics. A Critical Overview,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 576-596, 2018.
- [8] P. T. Williams, «Catalytic pyrolysis of polyethylene,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, pp. 29-41, 2002.
- [9] S.-H. Jung, M.-H. Cho y B.-S. Kang, «Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor,» *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 277-284, 2010.
- [10] Q. Peter, «Flame Ionization Detector, an overview,» *Evaluation Technologies for Food Quality*, 2019.

ANEXO

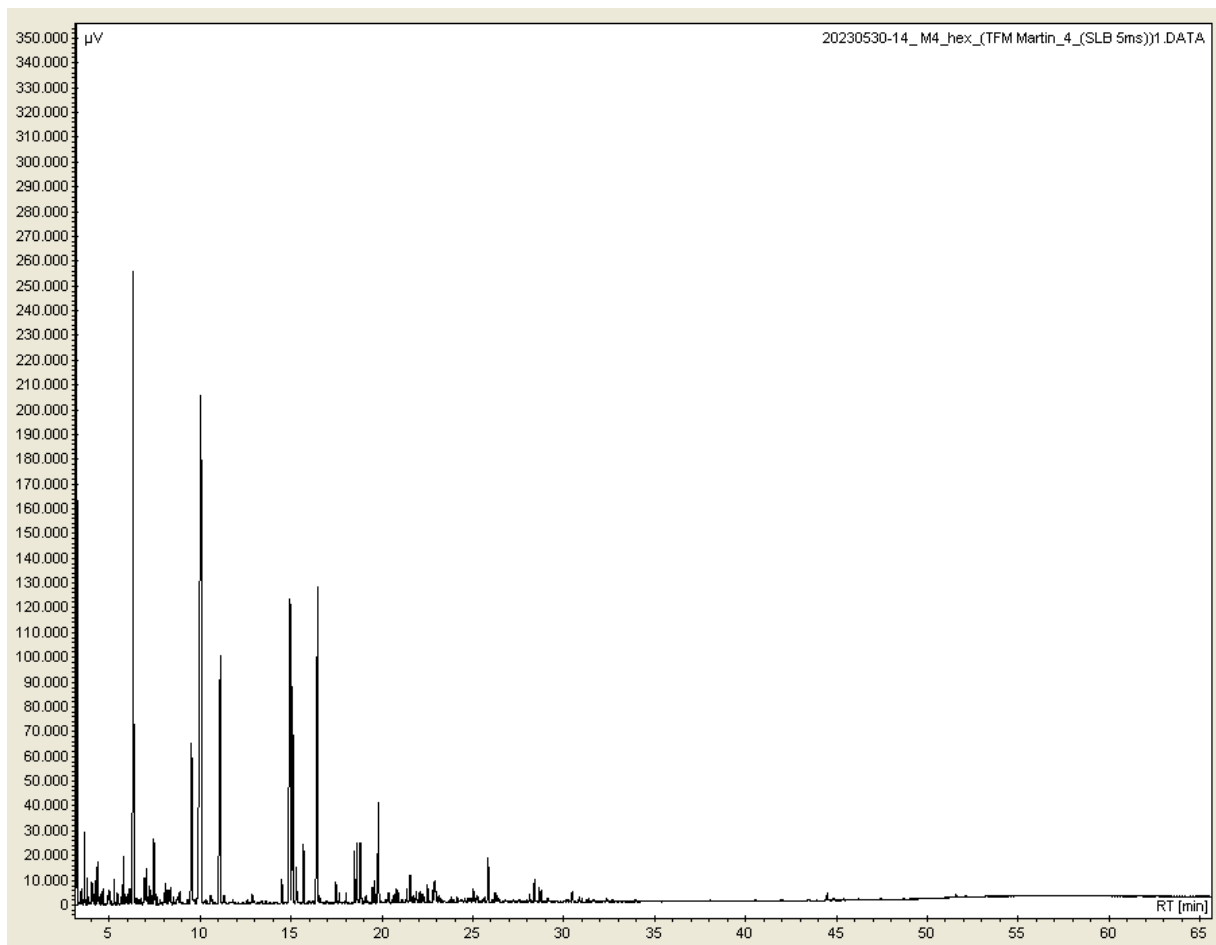
Cromatograma 1. Ensayo del HDPE sin catalizador



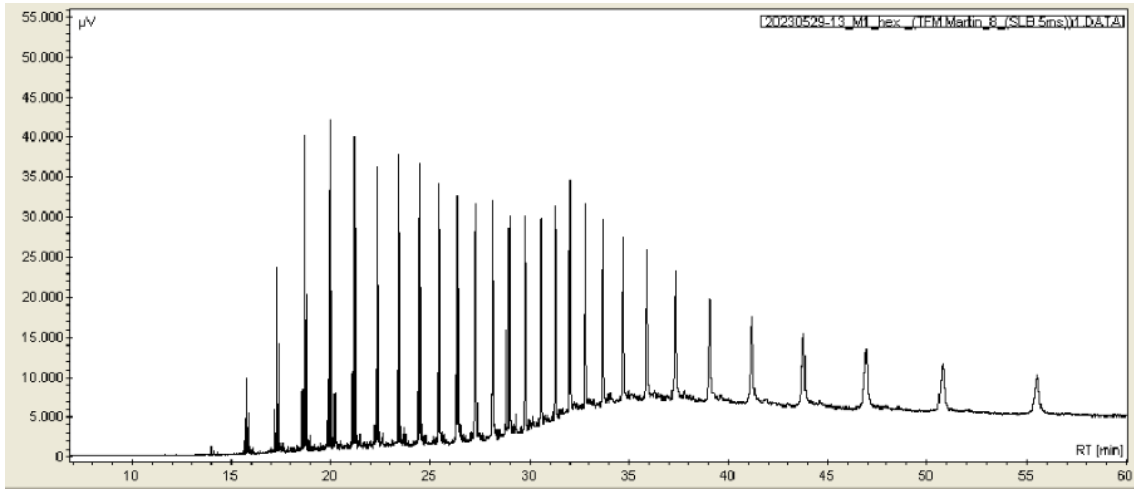
Cromatograma 2. Ampliació del cromatograma del ensayo de HDPE sin catalizador



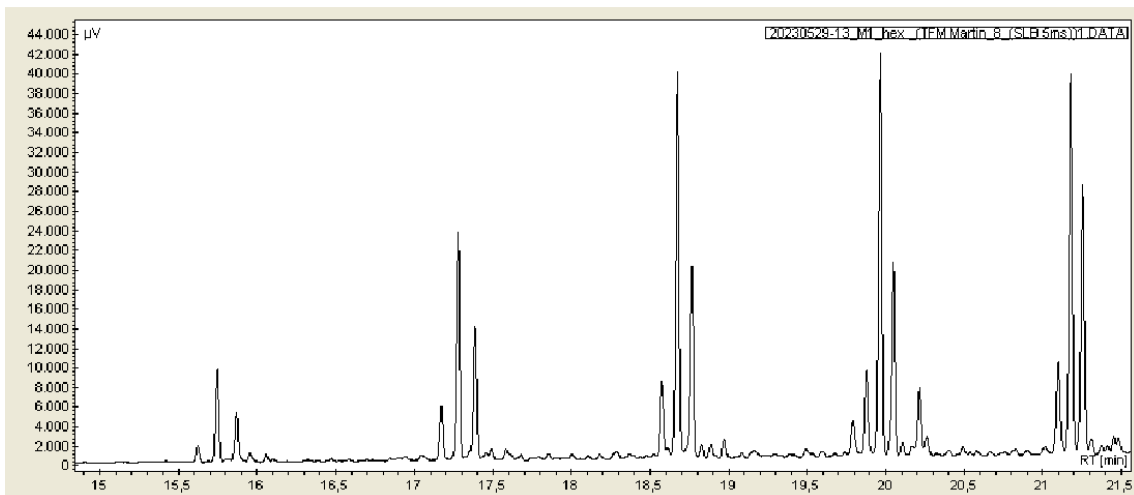
Cromatograma 3. Ensayo del HDPE bajo el empleo del catalizador



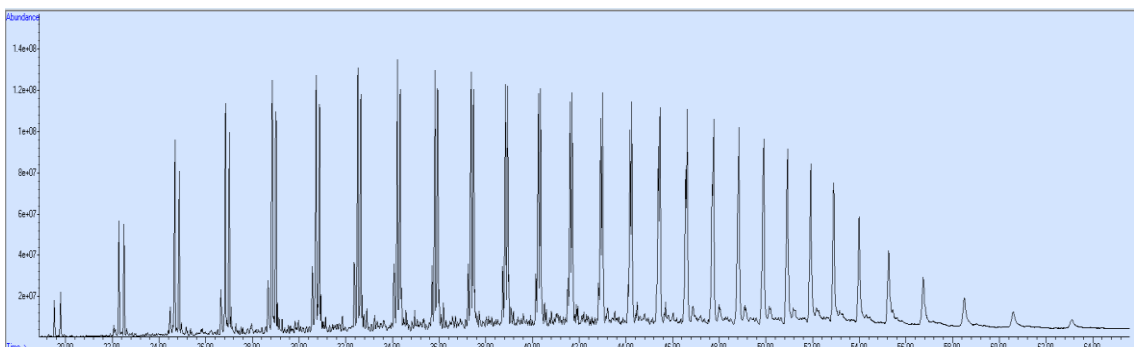
Cromatograma 4. Ensayo del LDPE sin catalizador



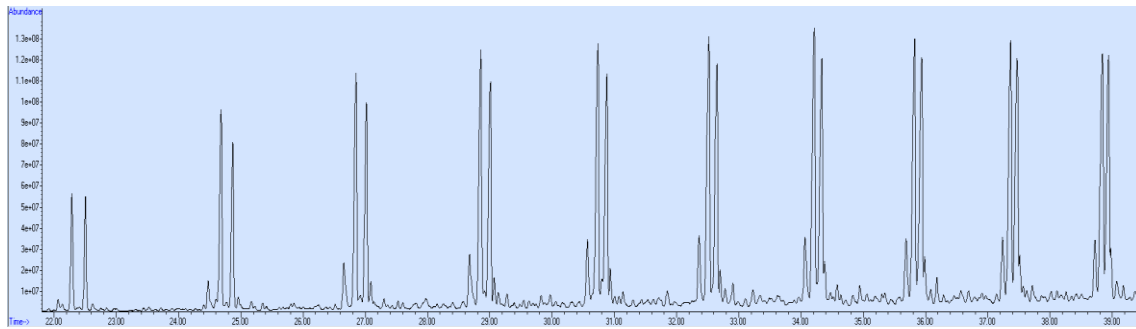
Cromatograma 5. Ampliación del cromatograma del ensayo de LDPE sin catalizador



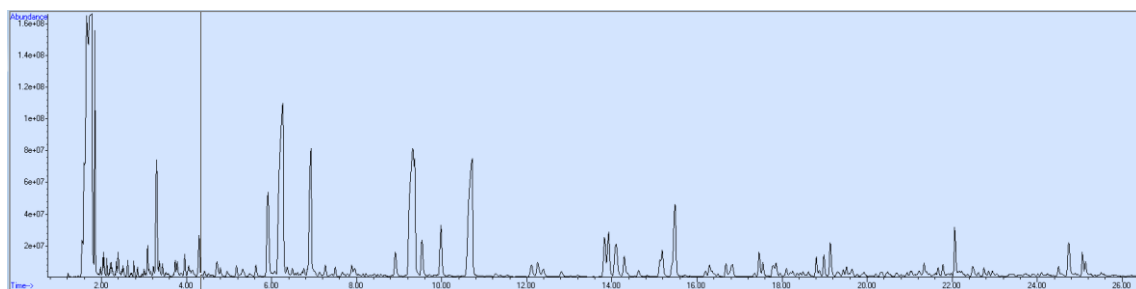
Cromatograma 6. Ensayo del HDPE sin catalizador (M1)



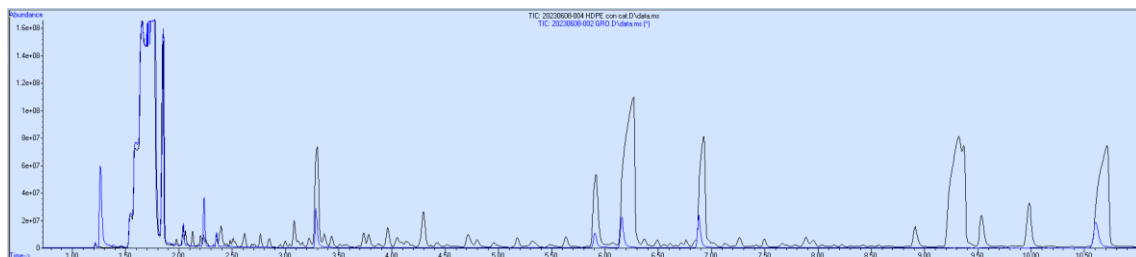
Cromatograma 7. Ampliación del ensayo del HDPE sin catalizador (M1)



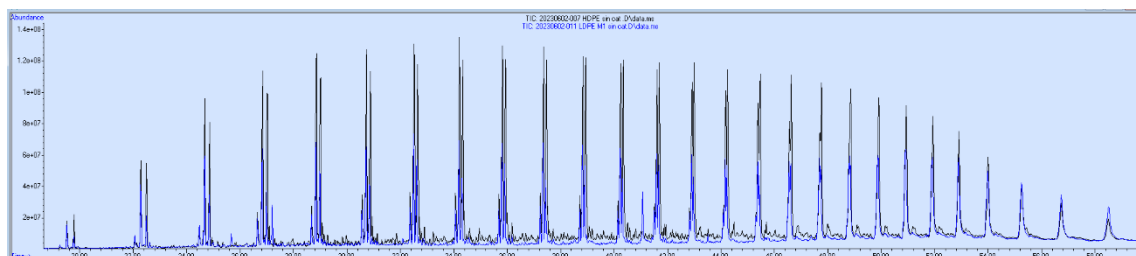
Cromatograma 8. Ensayo del HDPE bajo el empleo de catalizador (M2)



Cromatograma 9. Comparación del cromatograma del ensayo M2 (negro) y patrón GRO (azul)



Cromatograma 10. Comparación del cromatograma del ensayo M1 (negro) y M4 (azul)



Cromatograma 11. Ensayo del LDPE bajo el empleo de catalizador (M4)

