

Formación de contaminantes y estudio cinético en la pirólisis y combustión de plásticos (PE, PVC y PCP)

Ignacio Aracil Sáez

# Tesis Doctorales UNIVERSIDAD de ALICANTE

www.eltallerdigital.com



# Departamento de Ingeniería Química

# FORMACIÓN DE CONTAMINANTES Y ESTUDIO CINÉTICO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PLÁSTICOS (PE, PVC Y PCP)

Memoria que, para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química, presenta:

Ignacio Aracil Sáez

Alicante, julio de 2008



D. **Rafael Font Montesinos**, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante y

D. Juan Antonio Conesa Ferrer, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante,

#### Certifican:

Que Ignacio Aracil Sáez, Ingeniero Químico, ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título "FORMACIÓN DE CONTAMINANTES Y ESTUDIO CINÉTICO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PLÁSTICOS (PE, PVC Y PCP)" constituye su Memoria para aspirar al grado de Doctor en Ingeniería Química, reuniendo a su juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado en Alicante, a 27 de mayo de 2008.

# Universidad de Alicante

Fdo. Rafael Font Montesinos

Fdo. Juan Antonio Conesa Ferrer



#### AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer a D. Rafael Font, director de esta tesis, toda su dedicación y apoyo para la consecución de la misma. Su experiencia y constancia me han resultado fundamentales para la resolución de los problemas que han ido surgiendo.

A D. Juan Antonio Conesa, codirector de este trabajo, le agradezco también su ayuda y sus valiosas recomendaciones para la elaboración de esta memoria.

Este trabajo no habría sido posible sin la labor del personal de los Servicios Técnicos de Investigación, principalmente de Pilar, Pablo, M<sup>a</sup> José y Sara, que han llevado a cabo los diferentes análisis solicitados, recibiendo siempre de su parte un excelente trato.

Quiero destacar también el trabajo del personal de administración y servicios del departamento (M<sup>a</sup> Luisa, Jose, Estefanía, Pilar, los Manolos, Jose, Alejandro, Cristian), que me han resuelto cualquier inconveniente siempre que he requerido de su ayuda.

Si hay una persona que ha sido mi referencia durante estos años de trabajo ése es Andrés, de quien cada día aprendo algo nuevo, aunque sólo una pequeña parte de lo mucho que sabe; le agradezco su entusiasmo en la investigación, que me ha servido para encontrar la motivación necesaria en los momentos difíciles, el enseñarme a relativizar los problemas, tener teorías para todo –que darían para un libro más grande que esta tesis– y ser un buen amigo en quien poder confiar. Y no quiero dejar de nombrar al profesor Sukh Sidhu, de la Universidad de Dayton, por el gran trato que me brindó tanto él como toda su familia durante mi estancia allí y por sus sabios consejos.

A Paqui, Julia y Ara, les doy las gracias por todo lo que me han enseñado de los distintos equipos y métodos de análisis que yo desconocía, pero sobre todo quiero destacar la suerte que tengo de convivir con ellas día a día, por lo estupendas que son. Gracias también y de un modo especial a Pepe, porque los momentos que hemos pasado juntos compartiendo trabajo y ocio han sido fenomenales, pues sus mails y comentarios y las actividades deportivas y 'mutxameleras' han hecho que todo haya sido mucho más llevadero y divertido; y por supuesto a Rubén, porque en estos últimos años dando clases cuento con el mejor compañero que podría tener.

Muchas gracias a Alicia, por ser siempre tan generosa, atenta y comprensible, y a Raquel y Fran, por lo que me han ayudado siempre que los he necesitado. También a Ricardo, por los almuerzos culturales que he tenido la suerte de compartir, y a Pere, por sus exquisitos manjares de Sella. Y por supuesto, a M<sup>a</sup> Jesús, M<sup>a</sup> Dolores, Rosa, Ana, Helena, M<sup>a</sup> Dolores y Lorena, Mónica, Sergio, Javi, Fran el abuelo y tantos otros, recientes algunos de ellos, otros más veteranos, por los buenos ratos que pasamos en el departamento y ser mucho más que compañeros/-as de trabajo; y a Patanjali, Sara y Ana, de quienes tan grato recuerdo guardo.

No quiero olvidarme de mis amigos de la carrera y del colegio, que son muchos, por haber mantenido una buena amistad durante tanto tiempo.

Y por encima de todo, gracias a mis padres y a mi hermano, por los valores que me han inculcado y porque de ellos he recibido muchísimo; este trabajo os lo dedico especialmente a vosotros con todo mi cariño, y también a mis abuelos y demás familiares, por la suerte de tenerlos, y porque sé que a más de uno le hará mucha ilusión este trabajo...



# ÍNDICE GENERAL

1.	RESUM	EN	1
2.	INTROI	DUCCIÓN	5
	2.1. Los	PLÁSTICOS	5
	2.1.1.	Introducción	5
	2.1.1.1	Aspectos generales	5
	2.1.1.2	2. La gestión de los residuos plásticos	9
	2.1.2.	Polietileno	20
	2.1.2.1	El proceso de producción	21
	2.1.2.2	2. Características y aplicaciones	23
	2.1.2.3	B. Los residuos de polietileno	24
	2.1.3.	Policloruro de vinilo	29
	2.1.3.1	El proceso de producción	30
	2.1.3.2	2. Características y aplicaciones	32
	2.1.3.3	B. Los residuos de policloruro de vinilo	36
	2.1.4.	Policloropreno	45
	2.1.4.1	El proceso de producción	46
	2.1.4.2	2. Características y aplicaciones	49
	2.1.4.3	<ol> <li>Los residuos de policloropreno</li> </ol>	51
	2.2. FUN	IDAMENTOS DE LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN	52
	2.2.1.	Pirólisis	52
	2.2.2.	Combustión	54
	2.3. INST	TALACIONES DE COMBUSTIÓN DE RESIDUOS	56
	2.4. Con	NTAMINANTES DERIVADOS DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN	60
	2.4.1.	Partículas sólidas	61
	2.4.2.	Metales pesados	62
	2.4.3.	Gases ácidos	62
	2.4.4.	Productos de combustión incompleta	63
	2.4.4.1	. Compuestos formados a altas temperaturas	65
	2.4.4.2	2. Compuestos formados a bajas temperaturas	67
	2.5. TRA	TAMIENTO DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN DE RESIDUOS	77
	2.5.1.	Eliminación de gases ácidos y partículas	77
	2.5.2.	Eliminación de óxidos de nitrógeno	80
	2.5.3.	Eliminación de dioxinas v furanos clorados	82
	2.6. Situ	JACIÓN ACTUAL DE LA COMBUSTIÓN DE RESIDUOS EN ESPAÑA Y LA UE	86
3.	<b>OBJET</b> (	O Y FASES DE LA INVESTIGACIÓN	91
4.	MATER	RIALES Y EOUIPOS	97
	4.1 CAE	$\Delta C T E D Z C I ÓN DE LOS MATERIALES$	07
	4.1. CAN	Poliatilano	
	4.1.1. 117	Policlomuro de vivilo	/ ۲ ۵۵
	4.1.2. 113	Policloropycho	90 08
	н.1.J. Л 1 Л	1 ouclos opreno	00 00
	4.1.4. 115	Conjugas volantas (fly ash)	77 100
	4.1.J.	Centzus volunies (jiy usi)	100
	т.2. IEK		100
		ΝΝΌ ΠΟΚΙΖΟΝΤΑΣ DE LABOKATOKIO ΓΕΜΑ DE ΠΩΦΝΩς ΒΑΒΑ ΕΙ ΕςΤΙΠΙΩ DE LAS DEACCIONES DE DOSTCOMPLISTIÓN	102
	4.4. 5151	TEMA DE HORNOS PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE POSTCOMBUSTION	104

5. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y DE ANÁLISIS	
5.1. Muestreo	
5.2. ANÁLISIS DE GASES Y COMPUESTOS VOLÁTILES	
5.2.1. Cromatografía de gases con detector de conductividad té	rmica (TCD) 111
5.2.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de lla	ma (FID) 112
5.3. ANÁLISIS DE COMPUESTOS RECOGIDOS EN RESINA	
5.3.1. Compuestos semivolátiles	
5.3.1.1. Pretratamiento de las muestras	
5.3.1.2. Cromatografía de gases con espectrometría de masas	(HRGC-MS) 115
5.3.2. PCDD/Fs v PCBs similares a dioxinas	
5.3.2.1. Pretratamiento de las muestras	
5.3.2.2. Cromatografía de gases con espectrometría de masas	de alta resolución
(HRGC-HRMS)	
5.4. Métodos mátemáticos	
5.4.1. Métodos numéricos de resolución de ecuaciones diference	iales 129
5.4.2. Análisis estadístico de componentes principales	
6 ΕSTUDIO CINÉTICO DE LA DECRADACIÓN TÉRMICA D	FLOS
MATERIALES	
6.1 INTRODUCCIÓN	135
6.2 POLIETILENO	139
6.2.1 Procedimiento experimental	139
6.2.2 Resultados v discusión	140
6.3 POLICI ORURO DE VINILO	152
631 Procedimiento experimental	153
6.3.2 Resultados v discusión	
6 3 2 1 Modelo cinético en condiciones pirolíticas	160
6 3 2 2 Modelo cinético en condiciones oxidativas	169
6.4 POLICI OROPRENO	177
6.4.1 Procedimiento experimental	177
6.4.2 Resultados v discusión	
6.4.2.1 Modelo cinético en condiciones pirolíticas	
6.4.2.2 Modelo cinético en condiciones oxidativas	
6.5 Compaga ción de pesul tados	
6.6 Conclusioner	
0.0. CONCLUSIONES	
7. ESTUDIO DE LAS EMISIONES EN LA PIROLISIS Y COMB	USTION DE LOS
7.1. Introducción	
7.2. POLIETILENO	
7.2.1. Condiciones de operación	
7.2.2. Resultados y discusión	
7.2.2.1. Gases y compuestos volátiles	
7.2.2.2. Compuestos semivolátiles	
7.2.2.3. Efecto de la relación de oxígeno	
7.2.2.4. Efecto de la temperatura en pirólisis	
7.2.2.5. Efecto de la temperatura en combustión	
7.3. POLICLORURO DE VINILO	
7.3.1. Condiciones de operación	
7.3.2. Resultados y discusión de compuestos no clorados	

	7.3.2.1.	Gases y compuestos volátiles	
	7.3.2.2.	Compuestos semivolátiles	
	7.3.2.3.	Efecto de la relación de oxígeno	
	7.3.2.4.	Efecto de la temperatura en pirólisis	
	7.3.2.5.	Efecto de la temperatura en combustión	
7.	3.3. Re	esultados y discusión de compuestos clorados	
	7.3.3.1.	Clorobencenos	
	7.3.3.2.	Clorofenoles	
	7.3.3.3.	PCDD/Fs	
7.4.	Policl	OROPRENO	
7.	4.1. Co	ondiciones de operación	
7.	4.2. Re	esultados y discusión de compuestos no clorados	
	7.4.2.1.	Gases y compuestos volátiles	
	7.4.2.2.	Compuestos semivolátiles	
	7.4.2.3.	Efecto de la relación de oxígeno	
	7.4.2.4.	Efecto de la temperatura en pirólisis	
	7.4.2.5.	Efecto de la temperatura en combustión	
7.	4.3. Re	esultados y discusión de compuestos clorados	
	7.4.3.1.	Clorobencenos	
	7.4.3.2.	Clorofenoles	
	7.4.3.3.	PCDD/Fs	
7.5.	CONCL	USIONES	
8. E	<b>STUDIO</b> I	DE LA RETENCIÓN DEL CLORURO DE HIDRÓGEN	O EN LA
PIRÓI	LISIS DE	PVC	
81	INTROP	NUCCIÓN	321
8.1.	PROCEI	DIMIENTO EVDEDIMENTAI	324
8.2. 8.3	RECUT	DIMIENTO EXTERMENTAL	324
8.J. 8.4	CONCU	USIONES	338
0.4.			
9. R	EACCIO	NES DE POSTCOMBUSTION. EFECTO DE LOS PARA	AMETROS DE
OPER	ACION S	OBRE LA FORMACION DE CLOROBENCENOS EN I	LA PIROLISIS
DE PV	/C		
9.1.	INTROD	DUCCIÓN	
9.2.	Procei	DIMIENTO EXPERIMENTAL	
9.3.	RESULT	ГАDOS Y DISCUSIÓN	
9.4.	CONCL	USIONES	
10.	CONCLU	USIONES FINALES	
11.	BIBLIO	GRAFÍA	
12.	ANEXO.	TRABAJOS PUBLICADOS	



# Índice de Figuras

FIGURA 2-1. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE PLÁSTICOS POR PAÍSES/REGIONES (2005)	
(PLASTICSEUROPE, 2007)	6
FIGURA 2-2. DEMANDA DE PLÁSTICOS POR PARTE DE LAS EMPRESAS TRANSFORMADORAS, EN	
kt/año; desglose por países en la UE25, Noruega, Suiza, Rumanía y Bulgaria	
(2005) (PLASTICSEUROPE, 2007)	7
FIGURA 2-3. DISTRIBUCIÓN DEL CONSUMO DE PLÁSTICOS POR TIPO (PORCENTAJE EN PESO) EN	
UE15, NORUEGA Y SUIZA EN EL AÑO 2003 (APME, 2004)	8
FIGURA 2-4. DISTRIBUCIÓN DEL CONSUMO DE PLÁSTICOS POR SECTORES (PORCENTAJE EN PESO	C)
EN UE15, NORUEGA Y SUIZA EN EL AÑO 2004 (PLASTICSEUROPE, 2006)	. 8
FIGURA 2-5. VÍAS DE GENERACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS (GONZÁLEZ SÁNCHEZ Y COL.,	
1997)	9
FIGURA 2-6. CICLO DE VIDA DE LOS PLÁSTICOS EN UE25, NORUEGA Y SUIZA (2005)	
(PLASTICSEUROPE, 2007).	17
FIGURA 2-7. PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS EN UE25, NORUEGA Y	
SUIZA EN EL AÑO 2005 MEDIANTE RECICLADO (QUÍMICO+MECÁNICO) Y VALORIZACIÓN	
ENERGÉTICA (PLASTICSEUROPE, 2007)	18
FIGURA 2-8. COMPOSICIÓN EN PORCENTAJE EN PESO DE LOS RSU EN ESPAÑA EN 1999	
(GREENPEACE, 2006)	19
FIGURA 2-9. UNIDAD BÁSICA DE REPETICIÓN DEL POLIETILENO	20
FIGURA 2-10. PRODUCCIÓN Y DEMANDA DE PE (INCLUYENDO LOS DIVERSOS TIPOS) EN LA UE,	,
Noruega y Suiza entre los años 2003 y 2005 (en millones de toneladas)	
(PLASTICSEUROPE, 2007).	20
FIGURA 2-11. ESQUEMA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN DEL PE EN LECHO FLUIDIZADO	
(WHITELEY, 1992)	22
FIGURA 2-12. UNIDAD BÁSICA DE REPETICIÓN DEL PVC	29
FIGURA 2-13. PRODUCCIÓN Y DEMANDA DE PVC EN LA UE, NORUEGA Y SUIZA ENTRE LOS	
AÑOS 2003 Y 2005 (EN MILLONES DE TONELADAS) (PLASTICSEUROPE, 2007)	30
FIGURA 2-14. ESQUEMA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN DE PVC EN SUSPENSIÓN (ALLSOPP	γ
VIANELLO, 1992)	31
FIGURA 2-15. CONSUMO DE PVC POR LAS EMPRESAS TRANSFORMADORAS EN LA UE SEGÚN	
SECTORES DE APLICACIÓN, 1999 (PLINKE Y COL., 2000)	33
FIGURA 2-16. DISTRIBUCIÓN POR SECTORES DE LOS RESIDUOS POST-CONSUMO DEL PVC EN LA	۱.
UE, 1999 (Plinke y col., 2000)	37
FIGURA 2-17. PREDICCIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LOS RESIDUOS POST-CONSUMO DE PVC EN LA	4
UE, EN MILLONES DE TONELADAS POR AÑO (BROWN Y COL., 2000)	38
FIGURA 2-18. ESQUEMA DEL PROCESO DE RECICLADO VINYLOOP® (F.I.PVC, 2005A)	39
FIGURA 2-19. UNIDAD BÁSICA DE REPETICIÓN DEL PCP	45
FIGURA 2-20. DIAGRAMA DE FLUJO ESQUEMÁTICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL PCP	
(HAPP, 1992)	47
FIGURA 2-21. ASPECTO CARACTERÍSTICO DEL POLICLOROPRENO	48
FIGURA 2-22. UNIDADES ESTRUCTURALES DEL POLICLOROPRENO (IISRP, 2006)	48
FIGURA 2-23. MECANISMOS QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS (NIESSEN, 1978).	52
FIGURA 2-24. ESQUEMA DE UNA PLANTA INCINERADORA (VONROLL-INOVA, 2004B)	56
FIGURA 2-25. ALGUNOS EJEMPLOS DE CÁMARAS DE COMBUSTIÓN: (A) HORNO DE PARRILLA	
MÓVIL, (B) HORNO ROTATORIO, (C) HORNO DE LECHO FLUIDIZADO Y (D) HORNO DE PISOS	
(Rodríguez-Jiménez, 1999)	59

FIGURA 2-26. ESQUEMA DE LA FORMACIÓN DE HOLLÍN A PARTIR DE HIDROCARBUROS (RICHTER
Y HOWARD, 2000)
FIGURA 2-27. REACCION DIELS-ALDER ENTRE ACETILENO Y FENANTRENO (SIEGMANN Y SATTLER, 2000)
FIGURA 2-28. DISTRIBUCIÓN DE LAS EMISIONES DE PAHS EN LA UE EN EL AÑO 2003 (BREIVIK Y COL., 2006)
FIGURA 2-29. ESTRUCTURA GENERAL DE LOS CLBZS (A), CLPHS (B), PCNS (C), PCBS (D), PCDFS (E) Y PCDDS (F) 67
FIGURA 2-30. ESTIMACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LAS EMISIONES DE DIOXINAS DE FUENTES
2004) 71
FIGURA 2-31 DEPURACIÓN DE GASES POR VÍA SECA (RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ 1999) 78
FIGURA 2-32 ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN CICLÓN (A) UN FILTRO FLECTROSTÁTICO
(B) Y UN FIL TRO DE MANGAS (C) 79
FIGURA 2-33. DEPURACIÓN DE GASES POR VÍA HÚMEDA (RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ, 1999)
FIGURA 2-34. ESQUEMA DEL PROCESO SNCR DE REDUCCIÓN DE NO <sub>v</sub> (VONROLL-INOVA.
2004A)
FIGURA 2-35. ESQUEMA DEL PROCESO SCR DE REDUCCIÓN DE NO <sub>X</sub> (VONROLL-INOVA, 2004A) 82
FIGURA 2-36. SITUACIÓN DE LAS PLANTAS DE VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS EN
EUROPA (CEWEP, 2007)
FIGURA 2-37. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS EN ESPAÑA (2003) (GREENPEACE, 2006)
FIGURA 4-1. ESQUEMA DEL REACTOR HORIZONTAL DE LABORATORIO Y MUESTREO DE LOS PRODUCTOS DE SALIDA 102
FIGURA 4-2. PERFILES DE TEMPERATURAS EN EL HORNO A DIFERENTES TEMPERATURAS
FIGURA 4-3 FSOUEMA DEL SISTEMA DE HORNOS DISEÑADO PARA EL ESTUDIO DE LAS
REACCIONES DE POSTCOMBUSTIÓN 104
FIGURA 4-4. PERFIL DE TEMPERATURAS EN EL PRIMER HORNO
FIGURA 5-1. ESOUEMA DE UN EXTRACTOR SOXHLET (A) Y EOUIPO SOXHLET UTILIZADO (B). 114
FIGURA 5-2. ROTAVAPOR EMPLEADO
FIGURA 5-3. ESQUEMA DE LOS COMPONENTES DE UN ESPECTRÓMETRO DE MASAS 116
FIGURA 5-4. RELACIÓN ENTRE LAS DISTINTAS MASAS DE LOS IONES PRINCIPALES EN LOS
FIGURA 5-5 ESQUEMA DEL MÉTODO CONJUNTO PARA EL ANÁLISIS DE PCDD/ES V PCBS
SIMILARES A DIOXINAS (MOLTÓ 2007)
FIGURA 5-6 MÉTODO DE EULER EN FORMA GRÁFICA 131
FIGURA 5-7 ESQUEMA DE CÁLCULO DEL MÉTODO DE EULER 131
FIGURA 6-1 TGS EXPERIMENTALES DE PE. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN (5.10 Y
$20^{\circ}$ C/min) en cada lina de las tres atmósferas de reacción: N <sub>2</sub> (a) N <sub>2</sub> ·O <sub>2</sub> 9·1 (b) y
N2:O2 4:1 (C)
FIGURA 6-2. TGS EXPERIMENTALES DE PE. EFECTO DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN (N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> )
9:1 y N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1) en cada una de las tres velocidades de calefacción: 5 (a), 10 (b)
Y 20°C/MIN (C)
FIGURA 6-3. TGS EXPERIMENTALES DE PE. EXPERIMENTOS DINÁMICOS Y
DINÁMICOS+ISOTERMOS EN ATMÓSFERAS DE N <sub>2</sub> (A) y N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1 (B) 144
FIGURA 6-4. DTGS EXPERIMENTALES DE PE. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN EN
ATMÓSFERA DE N $_2$ (A) Y DE N $_2$ :O $_2$ 4:1 (B), Y EFECTO DE LA ATMÓSFERA A LA VELOCIDAD
DE CALEFACCIÓN DE 5°C/MIN (C)

FIGURA 6-5. TG Y ATD EXPERIMENTALES DE PE A 5°C/MIN EN N2 (A) Y N2:O2 4:1 (B)14	17
FIGURA 6-6. RESULTADOS DE TG-MS EXPERIMENTALES DE PE A 5°C/MIN EN HE (A) Y EN HE:C	)2
4:1 (B)	19
FIGURA 6-7. ESQUEMA DE REACCIONES PROPUESTO PARA LA PIRÓLISIS DE PE SEGÚN CONESA Y	I
COL. (1996)	50
FIGURA 6-8. TGS EXPERIMENTALES DE PVC. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN (5, 1	0
Y 20°C/MIN) EN CADA UNA DE LAS TRES ATMÓSFERAS DE REACCIÓN: HE (A), HE:O <sub>2</sub> 9:1 (B	)
Y HE:O <sub>2</sub> 4:1 (C)	55
FIGURA 6-9. TGS EXPERIMENTALES DE PVC. EFECTO DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN (HE,	
HE:O <sub>2</sub> 9:1 y HE:O <sub>2</sub> 4:1) EN CADA UNA DE LAS TRES VELOCIDADES DE CALEFACCIÓN: 5 (A)	١,
10 (B) Y 20°C/MIN (C)	56
FIGURA 6-10. DTGS EXPERIMENTALES DE PVC. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN E	١N
ATMÓSFERA DE HE (A) Y EFECTO DE LA ATMÓSFERA A LA VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN DI	Е
5°C/MIN (B)	57
FIGURA 6-11. TG Y ATD EXPERIMENTALES DE PVC A 5°C/MIN EN HE:O2 4:115	;9
FIGURA 6-12. RESULTADOS DE TG-MS EXPERIMENTALES DE PVC A 5°C/MIN EN HE (A) Y EN	
НЕ:О <sub>2</sub> 4:1 (в)	50
FIGURA 6-13. ESQUEMA DE REACCIONES PROPUESTO PARA LA PIRÓLISIS DE PVC16	51
FIGURA 6-14. TGS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE PVC EN ATMÓSFERA DE HE16	55
FIGURA 6-15. SIMULACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LAS FRACCIONES SÓLIDAS (A) Y VOLÁTILES (E	3)
en la pirólisis de PVC en He a 5°C/min16	6
FIGURA 6-16. MODELOS DE PSEUDORREACCIONES PROPUESTOS POR DIVERSOS AUTORES PARA	
LA PIRÓLISIS DE PVC16	57
FIGURA 6-17. ESQUEMA DE REACCIONES PROPUESTO PARA LA DEGRADACIÓN TÉRMICA	
OXIDATIVA DE PVC16	59
FIGURA 6-18. TGS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE PVC EN ATMÓSFERAS DE HE:O2 9:1 (A	4)
Y HE:O <sub>2</sub> 4:1 (B)17	'4
FIGURA 6-19. SIMULACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LAS FRACCIONES SÓLIDAS (A) Y VOLÁTILES (E	3)
EN LA DESCOMPOSICIÓN OXIDATIVA DE PVC EN HE:O $_2$ 4:1 A 5°C/MIN17	'5
FIGURA 6-20. Comparación entre TGS experimentales de PCP duplicados en $N_2$ y $N_2$ : C	)2
4:1	/8
FIGURA 6-21. TGS EXPERIMENTALES DE PCP. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALEFACCIÓN (5,	
10 Y 20°C/MIN) EN CADA UNA DE LAS TRES ATMÓSFERAS DE REACCIÓN: N <sub>2</sub> (A), N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 9:1	
(B) Y N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1 (C)	19
FIGURA 6-22. TGS EXPERIMENTALES DE PCP. EFECTO DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN ( $N_2$ ,	
$N_2:O_2 9:1 \text{ y } N_2:O_2 4:1)$ EN CADA UNA DE LAS TRES VELOCIDADES DE CALEFACCIÓN: 5 (A),	
10 (B) Y 20°C/MIN (C)	30
FIGURA 6-23. TGS EXPERIMENTALES DE PCP. EXPERIMENTOS DINAMICOS Y	1
DINAMICOS+ISOTERMOS EN ATMOSFERAS DE N <sub>2</sub> (A) Y N <sub>2</sub> : $O_2$ 4:1 (B)18	51
FIGURA 6-24. UNIDADES DE REPETICION EN EL PCP, DONDE PREVALECEN LAS 1,4-TRANS	<b>`</b>
(LEHRLE Y COL., 2000)	52
FIGURA 6-25. DI GS EXPERIMENTALES DE PCP. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALEFACCION EL	N
ATMOSFERA DE N <sub>2</sub> (A) Y EFECTO DE LA ATMOSFERA A LA VELOCIDAD DE CALEFACCION DE $520/mmr$ (p)	) ) ]
$\mathcal{O}^{U}/MIN(B)$	55
FIGURA 0-20. IU Y A ID EXPERIMENTALES DE FUP A $3^{\circ}$ U/MIN EN N <sub>2</sub> :U <sub>2</sub> 4:1	94
FIGURA 0-27. RESULTADOS DE TO-IVIS EXPERIMENTALES DE POP A $3^{\circ}$ U/MIN EN HE (A) Y EN UE (O. 4.1 (d))	25
TIE. $O_2$ 4.1 (β)	53 27
FIGURA 0-20. EQUEMA DE REACCIONES PROPUESTO PARA LA PIROLISIS DE POP $\dots$ 10 FIGURA 6-20. TGC EVREDIMENTALES V CALCULADOS DE DOD EN ATMÓSFEDA DE N 10	)/ )/
TIGURA 0-27. TOS EAPERIMENTALES I CALCULADOS DE FOF EN ATMOSFERA DE N2	'U

FIGURA 6-30. SIMULACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LAS FRACCIONES SÓLIDAS (A) Y VOLÁTILES (B)
EN LA PIROLISIS DE POP EN N <sub>2</sub> A 5°C/MIN
FIGURA 6-51. ESQUEMA DE REACCIONES PROPUESTO PARA LA DEGRADACION TERMICA OVIDATIVA DE PCP
FIGURA 6.32 TGS EXPEDIMENTALES V CALCULADOS DE PCP EN ATMÓSEEDAS DE N. $(0, 0.1)$
Y N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1 (B)
FIGURA 6-33 SIMULACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LAS FRACCIONES SÓLIDAS (A) Y VOLÁTILES (B)
EN LA DESCOMPOSICIÓN OXIDATIVA DE PCP EN N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1 a 5°C/MIN
FIGURA 6-34. COMPARACIÓN DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL PE, PVC Y PCP
ESTUDIADOS EN ATMÓSFERA INERTE Y OXIDATIVA A 5°C/MIN
FIGURA 7-1. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO OA FRENTE A LA RELACIÓN DE
OXÍGENO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PE
FIGURA 7-2. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO OD FRENTE A LA RELACIÓN DE
OXÍGENO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PE
FIGURA 7-3. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO OM FRENTE A LA RELACIÓN DE
OXÍGENO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PE
FIGURA 7-4. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO D FRENTE A LA TEMPERATURA EN
LA PIRÓLISIS DE PE
FIGURA 7-5. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO M FRENTE A LA TEMPERATURA EN
LA PIRÓLISIS DE PE
FIGURA 7-6. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO A FRENTE A LA TEMPERATURA EN
LA PIRÓLISIS DE PE
FIGURA 7-7. RENDIMIENTO TOTAL DE HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS Y AROMÁTICOS
SEMIVOLÁTILES EN LA PIRÓLISIS DE PE
FIGURA 7-8. ESQUEMA PROPUESTO POR BOCKHORN Y COL. (1999B) PARA LA ETAPA DE
PROPAGACIÓN DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE PE
FIGURA 7-9. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO D' FRENTE A LA TEMPERATURA EN
LA COMBUSTIÓN DE PE
FIGURA 7-10. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO A' FRENTE A LA TEMPERATURA EN
LA COMBUSTIÓN DE PE
FIGURA 7-11. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO OA FRENTE A LA RELACIÓN DE
OXÍGENO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PVC
FIGURA 7-12. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO OD FRENTE A LA RELACIÓN DE
OXÍGENO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PVC
FIGURA 7-13. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO D FRENTE A LA TEMPERATURA EN
LA PIRÓLISIS DE PVC
FIGURA 7-14. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO M FRENTE A LA TEMPERATURA EN
LA PIRÓLISIS DE PVC
FIGURA 7-15. EVOLUCIÓN DE LOS RENDIMIENTOS CON LA TEMPERATURA EN LA PIRÓLISIS DE
PVC PARA: A) HIDROCARBUROS SEMIVOLÁTILES AROMÁTICOS EN FUNCIÓN DEL NÚMERO
DE ANILLOS Y B) LOS SIETE PAHS MÁS TÓXICOS
FIGURA 7-16. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO A FRENTE A LA TEMPERATURA EN
LA PIRÓLISIS DE PVC
FIGURA 7-17. Rendimiento de algunos compuestos tipo D' frente a la temperatura en
LA COMBUSTIÓN DE PVC
Figura 7-18. Rendimiento de algunos compuestos tipo M' frente a la temperatura en
LA COMBUSTIÓN DE PVC
FIGURA 7-19. EVOLUCIÓN CON LA TEMPERATURA DE LA RELACIÓN $CO_2/(CO+CO_2)$ en la
COMBUSTIÓN DE PVC

FIGURA 7-20. RENDIMIENTOS DE LOS CLOROBENCENOS ANALIZADOS EN LA PIRÓLISIS (A) Y	
COMBUSTIÓN (B) DE PVC27	8
FIGURA 7-21. MECANISMO PROPUESTO POR MCNEILL Y COL. (1998) PARA LA ADICIÓN DE	20
CLURO A LA CADENA FOLIENICA DEL 1 VC	<sup>o</sup> U
COMBUSTIÓN (B) DE PVC	33
FIGURA 7-23. PERFIL RELATIVO DE LOS PG/G DE PCDD/FS TÓXICAS OBTENIDAS EN LA PIRÓLISE	S
Y COMBUSTIÓN DE PVC	38
FIGURA 7-24. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO OA FRENTE A LA RELACIÓN DE	
OXÍGENO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PCP	12
FIGURA 7-25. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO OD FRENTE A LA RELACIÓN DE	
OXÍGENO EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PCP	)3
FIGURA 7-26. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO D FRENTE A LA TEMPERATURA EN	[
LA PIRÓLISIS DE PCP	)5
FIGURA 7-27. RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO M FRENTE A LA TEMPERATURA EN	J
LA PIRÓLISIS DE PCP	)5
FIGURA 7-28 RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPUESTOS TIPO A FRENTE A LA TEMPERATURA EN	-
LA PIRÓLISIS DE PCP 30	)6
FIGURA 7-29 RENDIMIENTO DE ALGUNOS COMPLIESTOS TIPO D'ERENTE A LA TEMPERATURA EL	N
LA COMBUSTIÓN DE PCP	. 1 18
FIGURA 7-30 RENDIMIENTO DE LOS COMPLIESTOS TIDO A'EDENTE A LA TEMPERATURA EN LA	0
$\frac{1}{100} \frac{1}{100} \frac{1}$	18
FIGURA 7.31 DENDIMIENTOS DE LOS CLODODENCENOS ANALIZADOS EN LA DIDÓLISIS (A) Y	0
COMPLICTIÓN D) DE DCD 21	1
COMBUSTION B) DE FCF	. 1
TIGURA 7-52. RENDIMIENTOS DE LOS CLOROFENOLES ANALIZADOS EN LA PIROLISIS (A) Y	2
COMBUSTION (B) DETET	.) 
TIGURA 7-55. FERFIL RELATIVO DE LOS PO/G DE FCDD/ITS TOXICAS OBTENIDAS EN LA PIROLISIA V COMPLICITÓN DE DCD 21	3 6
I COMBUSTION DE L'OLIENA DEL DROCEGO EN DOGETADAS DADA LA DECUDEDA CIÓN DE DESIDUOS DE	0
FIGURA 6-1. ESQUEMA DEL PROCESO EN DOS ETAPAS PARA LA RECUPERACIÓN DE RESIDUOS DE	<b>.</b>
FVC (TOMADO DE SAEED Y ZEVENHOVEN (2002))	.2
FIGURA 8-2. RELACIONES EN IRE LOS POSIBLES COMPUESTOS DE CALCIO Y CLORO	
IDENTIFICADOS EN DISTINTOS TRABAJOS (TOMADO DE PARTANEN Y COL. (2005B))	.3
FIGURA 8-3. I G-MS EN HE A 10°C/MIN DEL PVC (H <sub>2</sub> O: M/Z 18, HCL: M/Z 36, CO <sub>2</sub> : M/Z 44 Y	
BENCENO: M/Z 78)	26
FIGURA 8-4. TG-MS EN HE A 10°C/MIN DEL CACO <sub>3</sub>	27
FIGURA 8-5. TG-MS EN HE A $10^{\circ}$ C/MIN DEL CA(OH) <sub>2</sub>	28
FIGURA 8-6. TG-MS EN HE A 10°C/MIN DEL CAO	28
FIGURA 8-7. TG-MS EXPERIMENTALES Y TG TEÓRICO SIN INTERACCIÓN DE LA MEZCLA	
PVC+CACO <sub>3</sub> EN HE A 10°C/MIN CON EXCESO 1 (A) Y 2 (B)	0
FIGURA 8-8. TG-MS EXPERIMENTALES Y TG TEÓRICO SIN INTERACCIÓN DE LA MEZCLA	
PVC+CA(OH) <sub>2</sub> EN HE A 10°C/MIN CON EXCESO 1 (A) Y 2 (B)	2
FIGURA 8-9. TG-MS EXPERIMENTALES Y TG TEÓRICO SIN INTERACCIÓN DE LA MEZCLA	
PVC+CAO EN HE A 10°C/MIN CON EXCESO 1 (A) Y 2 (B)	3
FIGURA 8-10. REPRESENTACIÓN DE LOS COCIENTES DE LAS INTENSIDADES DE LAS SEÑALES M/Z	2
36 (HCL) Y M/Z 78 (BENCENO) PARA LAS MEZCLAS PVC+CACO <sub>3</sub> (A), PVC+CA(OH) <sub>2</sub> (B)	Y
PVC+CAO (C) ANALIZADAS POR TG-MS EN HE A 10°C/MIN	5
FIGURA 8-11. REPRESENTACIÓN DEL PORCENTAJE DE CAPTURA DEL HCL (URS) Y DE LA	
EFICACIA EN LA RETENCIÓN (UAS) EN FUNCIÓN DE LA PROPORCIÓN DE SORBENTE	
EMPLEADO	;7

FIGURA 9-1. ESQUEMA DEL SISTEMA DE HORNOS DISEÑADO PARA EL ESTUDIO DE LAS	
REACCIONES DE POSTCOMBUSTIÓN	343
FIGURA 9-2. SIMULACIÓN DE LA VARIACIÓN DE LA FRACCIÓN DE VOLÁTILES CON EL TIEMPO	Y
VARIACIÓN EXPERIMENTAL DE LA TEMPERATURA CON EL TIEMPO EN EL REACTOR	
PRIMARIO	344
FIGURA 9-3. DISEÑO DE LOS 16 EXPERIMENTOS REALIZADOS VARIANDO LOS CUATRO	
PARÁMETROS A ESTUDIAR	346
FIGURA 9-4. PRESENCIA DE HCL EN LAS DISTINTAS ZONAS DEL SISTEMA DE HORNOS EN	
FUNCIÓN DE LA UTILIZACIÓN DE $CA(OH)_2$ y de una corriente secundaria de $HCl$ .	346
FIGURA 9-5. RENDIMIENTOS DEL TOTAL DE COMPUESTOS SEMIVOLÁTILES AROMÁTICOS NO	
CLORADOS EN LOS 16 EXPERIMENTOS	347
FIGURA 9-6. RENDIMIENTOS DEL TOTAL DE CLOROBENCENOS EN LOS 16 EXPERIMENTOS	348
FIGURA 9-7. RENDIMIENTOS DE LOS ISÓMEROS DE LOS CLOROBENCENOS EN LOS 16	
EXPERIMENTOS	350
FIGURA 9-8. GRÁFICAS "LOADING PLOT" EN QUE SE REPRESENTAN (A) LOS DIFERENTES	
ISÓMEROS DE LOS CLOROBENCENOS Y (B) LOS DIFERENTES CONGÉNERES DE LOS	
CLOROBENCENOS AGRUPADOS, EN FUNCIÓN DE LOS DOS COMPONENTES PRINCIPALES	352
FIGURA 9-9. GRÁFICAS "SCORE PLOT" EN QUE SE REPRESENTAN LOS VALORES DE LOS DOS	
COMPONENTES PRINCIPALES DE LOS DIFERENTES CONGÉNERES DE LOS CLOROBENCENOS	3
AGRUPADOS	353
FIGURA 9-10. REPRESENTACIÓN DE LOS RENDIMIENTOS DE LOS DISTINTOS GRUPOS DE	
CONGÉNERES DE CLOROBENCENOS OBTENIDOS EN LOS 16 EXPERIMENTOS	354
FIGURA 9-11. CORRELACIONES ENTRE EL RENDIMIENTO TOTAL DE CLOROBENCENOS CON (A)	EL
DE BENCENO Y (B) EL TOTAL DEL RESTO DE COMPUESTOS CLORADOS	355

## Índice de Tablas

TABLA 2-1. GENERACIÓN DE RESIDUOS POR SECTOR EN UE15, NORUEGA Y SUIZA EN EL AÑ	0
2002 (APME, 2004)	10
TABLA 2-2. GENERACIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS DE PE EN ESTADOS	3
UNIDOS EN EL AÑO 2005 (USEPA, 2006)	27
TABLA 2-3. RESIDUOS POST-CONSUMO DE PVC RECICLADOS EN UE25, NORUEGA Y SUIZA J	POR
SECTORES (2006) (ECVM y col., 2007)	40
TABLA 2-4. CONTRIBUCIÓN DEL PVC AL CONTENIDO EN CLORO EN LOS RSU (JACQUINOT Y	7
COL., 2000)	42
TABLA 2-5. EVOLUCIÓN DE LA PRODUCCIÓN Y CONSUMO ANUALES DE PCP (EN $TM^3 \times 1000$	))
(IRSG, 2007)	46
TABLA 2-6. COMPUESTOS INCLUIDOS POR LA US EPA EN LA LISTA DE CONTAMINANTES	
PRIORITARIOS (USEPA, 1998)	66
TABLA 2-7. FACTORES EQUIVALENTES DE TOXICIDAD WHO-TEF REVISADOS PARA LOS 17	
CONGÉNERES 2,3,7,8-PCDD/FS Y LOS 12 PCBS SIMILARES A DIOXINAS (VAN DEN BER	RG Y
COL., 2006)	69
TABLA 2-8. VALORES LÍMITE DE EMISIÓN A LA ATMÓSFERA PARA INSTALACIONES DE	
INCINERACIÓN DE RESIDUOS SEGÚN LA DIRECTIVA 2000/76/CE (UE, 2000)	77
TABLA 2-9. PLANTAS DE COMBUSTIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS EN ESPAÑA	
(AEVERSU, 2007)	87
TABLA 4-1. CARACTERIZACIÓN DEL PE	97
TABLA 4-2. CARACTERIZACIÓN DEL PVC	98
TABLA 4-3. CARACTERIZACIÓN DEL PCP	99
TABLA 4-4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SORBENTES	100
TABLA 4-5. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LAS CENIZAS VOLANTES (WIKSTRÖM Y COL., 2003A	4)
	100
TABLA 4-6. PROGRAMA DE VELOCIDADES PARA LA INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA EN EL	
REACTOR	104
TABLA 5-1. CONDICIONES DE OPERACIÓN UTILIZADAS EN EL GC-TCD PARA EL ANÁLISIS DE	ΞΟ2,
N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> Y CO	112
TABLA 5-2. CONDICIONES DE OPERACIÓN UTILIZADAS EN EL GC-FID PARA EL ANÁLISIS DE	
HIDROCARBUROS LIGEROS	113
TABLA 5-3. CONDICIONES DE OPERACIÓN UTILIZADAS EN EL GC-MS PARA EL ANÁLISIS DE I	LOS
COMPUESTOS SEMIVOLÁTILES	117
TABLA 5-4. ORDEN DE APARICIÓN Y MASAS DE LOS IONES PRINCIPALES DE LOS 16 PAHS	
ANALIZADOS EN MODO SIR Y DE LOS PATRONES INTERNOS DEUTERADOS	118
TABLA 5-5. CONGÉNERES, ISÓMEROS Y MASAS PRINCIPALES MEDIDAS EN EL ANÁLISIS DE	
CLOROBENCENOS Y CLOROFENOLES	119
TABLA 5-6. PATRONES UTILIZADOS EN EL ANÁLISIS DE PCDD/FS SEGÚN EL MÉTODO EPA 1	613
	124
TABLA 5-7. PATRONES UTILIZADOS EN EL ANÁLISIS DE PCBS SIMILARES A DIOXINAS	125
TABLA 5-8. CONDICIONES DE OPERACIÓN UTILIZADAS EN EL HRGC-HRMS	126
TABLA 5-9. RAMPAS DE TEMPERATURAS EN EL CROMATÓGRAFO HRGC-HRMS PARA EL	
ANÁLISIS DE PCDD/FS Y PCBS SIMILARES A DIOXINAS	126
TABLA 5-10. RELACIÓN DE MASAS EXACTAS DE PCDD/FS ANALIZADAS POR HRGC-HRMS	\$ 127
TABLA 5-11. RELACIÓN DE MASAS EXACTAS DE PCBS SIMILARES A DIOXINAS ANALIZADOS	POR
HRGC-HRMS	128
TABLA 6-1. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LOS TGS DEL PE	139

TABLA 6-2. PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS CON EL MODELO DE PIRÓLISIS DE HDPE DI	Е
CONESA Y COL. (1996) ( $E_1 \text{ EN } \text{KJ/MOL}$ , $K_{10} \text{ Y } K_{30} \text{ EN } \text{S}^{-1} \cdot \text{M}^{-2} \cdot \text{KG } \text{Y } K_{20} \text{ EN } \text{S}^{-1}$ )	. 151
TABLA 6-3. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LOS TGS DEL PVC	. 153
TABLA 6-4. PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS PARA EL MODELO DE PIRÓLISIS DE PVC (E	I EN
$KJ/MOL, K_{10} EN S^{-1}$ )	. 165
TABLA 6-5. PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS PARA EL MODELO DE DESCOMPOSICIÓN	
OXIDATIVA DE PVC (E <sub>1</sub> EN KJ/MOL, K <sub>10</sub> EN S <sup>-1</sup> EXCEPTO K <sub>210</sub> Y K <sub>230</sub> EN S <sup>-1</sup> ·ATM <sup>-B2</sup> )	. 173
TABLA 6-6. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LOS TGS DEL PCP	. 177
TABLA 6-7. PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS PARA EL MODELO DE PIRÓLISIS DE PCP (E	EN
$kJ/MOL, K_{10} EN S^{-1}$ )	. 190
TABLA 6-8. PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS PARA EL MODELO DE DESCOMPOSICIÓN	
OXIDATIVA DE PCP (E <sub>1</sub> EN KJ/MOL, K <sub>01</sub> EN S <sup>-1</sup> EXCEPTO K <sub>310</sub> Y K <sub>330</sub> EN ATM <sup>-B3</sup> ·S <sup>-1</sup> )	. 196
TABLA 7-1. EXPERIMENTOS REALIZADOS DE PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PE	. 214
TABLA 7-2 GASES Y COMPUESTOS VOLÁTILES ANALIZADOS EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN	I DE
PE	216
TABLA 7-3. COMPUESTOS SEMIVOLÁTILES ANALIZADOS EN LA PIRÓLISIS DE PE	219
TABLA 7-4 COMPUESTOS SEMIVOLÁTILES ANALIZADOS EN LA COMBUSTIÓN DE PE	226
TABLA 7-5 EXPERIMENTOS REALIZADOS DE PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE PVC	250
TABLA 7-6 GASES Y COMPLIESTOS VOL ÁTILES ANALIZADOS EN LA PIRÓLISIS Y COMBLISTIÓN	I DE
PVC	252
TABLA 7-7 COMPLIESTOS SEMIVOL ÁTIL ES ANALIZADOS EN LA PIRÓLISIS Y COMBLISTIÓN DE	202
PVC	255
TABLA 7-8 RENDIMIENTOS DE LOS CLOROBENCENOS ANALIZADOS EN LA PIRÓLISIS V	200
COMBUSTIÓN DE PVC	277
TABLA 7-9 RENDIMIENTOS DE LOS CLOROFENOLES ANALIZADOS EN LA PIRÓLISIS Y	211
COMBUSTIÓN DE PVC	282
TABLA 7-10 RENDIMIENTOS DE LAS PCDD/FS TÓXICAS ANALIZADAS EN LA PIRÓLISIS Y	202
COMBUSTIÓN DE PVC	286
TABLA 7-11 RENDIMIENTOS DE LAS PCDD/ES TOTALES ANALIZADAS EN LA PIRÓLISIS V	200
COMBUSTIÓN DE PVC	287
TABLA 7-12 EXPERIMENTOS REALIZADOS DE PIRÓLISIS V COMBUSTIÓN DE PCP	289
TABLA 7-12. LAI ERIMENTOS REALIZADOS DE LIROLISIS I COMBUSTION DE L'EL	. 207 N
DE DCD	201
TABLA 7-14 COMPLIESTOS SEMIVOLÁTILES ANALIZADOS EN LA PIRÓLISIS Y COMPLISTIÓN DE	. <b>271</b> 7
PCP	201
TABLA 7-15 RENDIMIENTOS DE LOS CLOROBENCENOS ANALIZADOS EN LA DIRÓLISIS V	. 274
TABLA 7-19. RENDIMIENTOS DE LOS CLOROBENCENOS ANALIZADOS EN LA TIKOLISIS T COMPLISITIÓN DE $\mathbf{PCP}$	310
TADIA 7.16 RENDIMIENTOS DE LOS CLODOFENOLES ANALIZADOS EN LA DIDÓLISIS V	510
1  ABLA  / -10. RENDIMIENTOS DE LOS CLOROFENOLES ANALIZADOS EN LA PIROLISIS 1 COMPLISITIÓN DE <b>DCD</b>	312
COMBUSTION DE LECE	512
TABLA /-1/. KENDIMIENTOS DE LAS FCDD/FS TOXICAS ANALIZADAS EN LA PIROLISIS Y	214
COMBUSTION DE FCF	514
I ABLA /-10. KENDIMIEN I US DE LAS $\Gamma C D D / \Gamma S$ I UTALES ANALIZADAS EN LA PIROLISIS Y COMPLETIÓN DE <b>DCD</b>	215
COMBUSTION DE L'UTADOG DADA LA DETENCIÓN DEL LICA	275
TABLA 0-1. CAPEKIMENTOS KEALIZADOS PAKA LA KETENCION DEL TICL	. 525
1 ABLA 9-1. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y KENDIMIENTOS OBTENIDOS DE LOS	240
ULUKUBENCENUS AGKUPADUS PUK CUNGENERES	. 349

### Abreviaturas utilizadas

AOX	Haluros orgánicos adsorbibles
ATD	Análisis térmico diferencial
ClBzs	Clorobencenos
ClPhs	Clorofenoles
C.V.	Coeficiente de variación
DTG	Derivada de termogravimetría
E&E	Electricidad y electrónica
FID	Detector de ionización de llama
F.O.	Función objetivo
FR	Factor de respuesta
GC	Cromatografía de gases
HDPE	Polietileno de alta densidad
HRGC	Cromatografía de gases de alta resolución
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
LOD	Límite de detección
MS	Espectrometría de masas
NIST	National Institute of Standards and Technology
OMS	Organización Mundial de la Salud
PACs	Compuestos aromáticos policíclicos
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PANCs	Compuestos aromáticos nitrogenados policíclicos
PASCs	Compuestos aromáticos sulfurados policíclicos
PCA	Análisis de componentes principales
PCBs	Policlorobifenilos
PCDDs	Policlorodibenzo-p-dioxinas
PCDFs	Policlorodibenzofuranos
PCNs	Policloronaftalenos
PCI	Poder calorífico inferior
РСР	Policloropreno

PCS	Poder calorífico superior			
PE	Polietileno			
PET	Polietilentereftalato			
PM	Peso molecular			
PP	Polipropileno			
PS	Poliestireno			
PVC	Policloruro de vinilo			
RSU	Residuos sólidos urbanos			
SCR	Reducción selectiva catalítica			
SIR	Registro selectivo de iones			
SNCR	Reducción selectiva no catalítica			
TCD	Detector de conductividad térmica			
TE	Temperatura de ebullición			
TEF	Factor de equivalencia tóxica			
TEQ	Equivalente tóxico			
TG	Termogravimetría			
UAS	Utilización real del sorbente			
UE <sup>*</sup>	Unión Europea			
URS	Utilización relativa del sorbente			
US EPA	Agencia de protección medioambiental de EEUU			
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles			

<sup>\*</sup>UE15: Países de la Unión Europea hasta el año 2004 (Alemania, Francia, Italia, Holanda, Bélgica, Luxemburgo, Reino Unido, Dinamarca, Irlanda, Grecia, España, Portugal, Suecia, Austria y Finlandia) UE25: Países de la UE15 más los diez que accedieron en 2004 (Polonia, Rep. Checa, Hungría, Eslovaquia, Lituania, Letonia, Eslovenia, Estonia, Chipre y Malta)

UE27: Países de la UE25 más los dos que accedieron en 2007 (Rumanía y Bulgaria)







#### 1. RESUMEN

En el presente trabajo se ha realizado un estudio de los procesos de degradación térmica pirolítica y oxidativa de tres plásticos: polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC) y policloropreno (PCP), con especial interés en la cinética de la descomposición y en la formación de compuestos contaminantes derivados de estos procesos.

Se ha llevado a cabo una amplia revisión bibliográfica de los siguientes aspectos:

- La situación actual de los tres polímeros estudiados y la gestión de los residuos correspondientes, principalmente en lo referente a las opciones de tratamiento térmico tales como el reciclado químico por pirólisis y la valorización energética, con las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas.
- La cinética de descomposición térmica, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidativa, de los tres polímeros estudiados.
- La formación de compuestos contaminantes en los procesos de destrucción térmica en general, y especialmente de microcontaminantes aromáticos clorados y no clorados en la pirólisis y combustión de PE, PVC y PCP.

En cuanto al trabajo experimental, en primer lugar se ha estudiado la degradación térmica en atmósfera inerte y atmósfera oxidativa de PE, PVC y PCP mediante termogravimetría y espectrometría de masas (TG-MS) utilizando distintas velocidades de calefacción. En el caso del PVC y del PCP se han propuesto modelos cinéticos de descomposición con pseudorreacciones globales que permiten simular los procesos de degradación de los materiales con un único conjunto de parámetros cinéticos válidos para todas las velocidades de calefacción. El estudio de la descomposición térmica del PE se ha realizado de modo cualitativo, puesto que, por una parte, en investigaciones anteriores ya han sido propuestos modelos de pirólisis de PE, mientras que los experimentos de degradación oxidativa muestran un comportamiento poco reproducible, que requiere de un tratamiento especial.

En segundo lugar se han realizado experimentos de pirólisis y combustión de los tres materiales estudiados a temperaturas comprendidas entre 500 y 1000°C en un horno horizontal a escala de laboratorio, con objeto de determinar los compuestos volátiles y

semivolátiles generados, con especial atención a la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y compuestos aromáticos clorados como clorobencenos (ClBzs), clorofenoles (ClPhs) y dioxinas y furanos clorados (PCDD/Fs). Se ha realizado un gran esfuerzo para identificar el mayor número posible de compuestos –más de doscientos, en total–, clasificarlos a la vista de la variación de sus rendimientos en función de la temperatura y de la atmósfera de reacción y generalizar las tendencias observadas de los rendimientos de los compuestos emitidos comparando entre sí los resultados de los tres polímeros.

Por otra parte, se ha llevado a cabo un estudio mediante termogravimetría y espectrometría de masas de la capacidad y eficacia de distintos compuestos de calcio como el CaO,  $Ca(OH)_2$  y CaCO<sub>3</sub> en la retención del cloruro de hidrógeno (HCl) generado en la pirólisis de PVC.

Por último, en un sistema de varios hornos en serie se ha evaluado el efecto de diversos parámetros de operación, tales como la presencia de HCl y de oxígeno en la atmósfera de reacción o el efecto catalítico de cenizas volantes (*fly ash*) procedentes de una incineradora, sobre la formación de clorobencenos en la pirólisis de PVC a temperaturas similares a las existentes en la zona de postcombustión de una instalación de incineración. Esta parte de la investigación se realizó durante una estancia en la Universidad de Dayton (EEUU).





#### 2. INTRODUCCIÓN

#### 2.1. Los plásticos

#### 2.1.1. Introducción

#### 2.1.1.1. Aspectos generales

Los plásticos constituyen una de las mayores aportaciones al desarrollo social, económico y tecnológico de la última mitad del siglo XX. Su ligereza, flexibilidad, durabilidad, versatilidad y otras propiedades ofrecen un rango tan amplio de posibilidades de utilización que los hacen aplicables prácticamente a cualquier sector de la sociedad actual.

En el año 2006, en el conjunto de la Unión Europea (UE25), Noruega y Suiza, más de 1.6 millones de personas estaban empleadas en industrias directamente relacionadas con la producción de plásticos, como productores de polímeros, fabricantes de maquinaria o productores de bienes de consumo, con un volumen anual de negocio de 280 000 millones de euros (PlasticsEurope, 2007).

Los avances en la industria del plástico han permitido que, a los beneficios tecnológicos y económicos que éstos aportan, se sumen también los beneficios medioambientales. Esta combinación es la que los hace especialmente interesantes, y contribuye a un desarrollo sostenible. Únicamente el 4% del petróleo se destina como materia prima para la producción de plásticos. Las empresas productoras y transformadoras de plásticos emplean actualmente un 30% menos de materias primas que hace tres décadas, debido principalmente a que los envases plásticos pesan hasta un 80% menos que en 1975. Según datos de la Asociación Europea de Productores de Plásticos (APME), si no se utilizaran plásticos en los envases el peso de los materiales alternativos requeridos se cuadruplicaría, los costes de producción de dichos materiales se multiplicarían por un factor de 1.9 y la energía utilizada para su elaboración aumentaría un 50% (PlasticsEurope, 2007).

En un completo estudio llevado a cabo para los quince países que constituían la Unión Europea en 2003 (Pilz *y col.*, 2005), se determinó que la sustitución de todos los materiales plásticos por otros alternativos ocasionaría un aumento de emisiones de  $CO_2$  equivalente al 30% del total de emisiones (318.6 millones de toneladas) que han de reducir estos países en el período 2000-2012 de acuerdo con el compromiso suscrito en el Protocolo de Kyoto. La combinación de diferentes tipos de plásticos para reemplazar un único material plástico también supone ventajas importantes: por ejemplo, una bolsa de poliamida/polietileno utilizada para empaquetar un trozo de 200 gramos de queso pesa 3.55 gramos, mientras que si sólo se utilizara polietileno, el envase tendría que ser 258 veces más pesado y 200 veces más grueso para ofrecer las mismas propiedades.

#### PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE PLÁSTICOS

Una de las razones por las que desde 1950 la producción de plásticos a nivel mundial ha aumentado una media de un 10% al año es la continua innovación en el sector, que provoca una mayor demanda. Mientras que en 1950 se producían 1.3 millones de toneladas de plásticos en todo el mundo, en 2005 fueron 230 millones (PlasticsEurope, 2007). El conjunto de la Unión Europea (UE25), más Noruega y Suiza representaba en el año 2005 el 25% de la producción mundial con unos 58 millones de toneladas, aproximadamente igual que Estados Unidos (24%). En Europa, Alemania es el mayor productor (8% de la producción mundial), seguido por el Benelux (5%), Francia (3%) y Reino Unido, Italia y España (2% cada uno de éstos) (Figura 2-1).



Figura 2-1. Producción mundial de plásticos por países/regiones (2005) (PlasticsEurope, 2007)

La demanda total de plásticos vírgenes por parte de las empresas transformadoras en el conjunto de la Unión Europea (UE25), Noruega y Suiza fue de 47.5 millones de toneladas en el año 2005. En la Figura 2-2 se muestran las cifras correspondientes desglosadas para los



distintos países. Los principales países convertidores de plástico son Alemania e Italia, que representan un 40% del total.

Figura 2-2. Demanda de plásticos por parte de las empresas transformadoras, en kt/año; desglose por países en la UE25, Noruega, Suiza, Rumanía y Bulgaria (2005) (PlasticsEurope, 2007)

En el año 2003, el consumo medio anual de plásticos por habitante fue de unos 100 kg en los países de la Unión Europea y en Estados Unidos, y se estima que para el año 2010 este valor habrá aumentado hasta los 130 kg (VKE, 2004). La evolución del consumo anual de plásticos por habitante en España en las últimas décadas ha sido muy rápida en comparación con otros países de nuestro entorno, pasando de 30.8 kg por habitante y año en 1980 a 57.9 en 1990 y 111.6 en 2003.

Del total de unos veinte grupos diferentes de plásticos existentes, cada uno con numerosas variedades disponibles, cinco son las grandes familias, que constituían un 70% del total del consumo de plásticos en el año 2003 en la Unión Europea (UE15), Noruega y Suiza (Figura 2-3): polietileno (incluyendo el de baja densidad –LDPE–, lineal de baja densidad – LLDPE– y de alta densidad –HDPE–), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (sólido –PS–, expandido –EPS–) y polietilentereftalato (PET). Todos ellos son materiales termoplásticos, mientras que entre los termoestables, las resinas amino, las de poliuretano, fenólicas, epoxi y de poliéster son, por este orden, las más utilizadas.



Figura 2-3. Distribución del consumo de plásticos por tipo (porcentaje en peso) en UE15, Noruega y Suiza en el año 2003 (APME, 2004)

En cuanto a la distribución de los plásticos por sectores de aplicación, ésta se presenta en la Figura 2-4:



Figura 2-4. Distribución del consumo de plásticos por sectores (porcentaje en peso) en UE15, Noruega y Suiza en el año 2004 (PlasticsEurope, 2006)

- El sector de envasado y embalaje de productos es el que más plásticos consume, con un 37% del total. Principalmente se elaboran bolsas y sacos (27%), botellas (24%) y filmes (22%) (Cerro, 2002). La ligereza, flexibilidad e higiene de los plásticos los hacen especialmente adecuados para el envasado de comidas.
- El segundo sector más importante es el de la construcción. En éste se busca la durabilidad, bajo mantenimiento, resistencia a la corrosión y dureza de los materiales.
- El tercer sector en importancia lo constituye el de consumo doméstico, seguido a poca distancia por el de la electricidad y electrónica (E&E) y el del automóvil, y ya a más distancia se encuentran el sector del mueble, el de la agricultura y el sanitario.

#### 2.1.1.2. La gestión de los residuos plásticos

#### **PRODUCCIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS**

Los residuos plásticos se generan en todos aquellos sectores productivos y del mercado en los cuales intervienen los plásticos. Se pueden clasificar dentro de dos grandes grupos: residuos de fabricación y transformación y residuos de post-consumo (Figura 2-5).



Figura 2-5. Vías de generación de residuos plásticos (González Sánchez y col., 1997)

La procedencia de los residuos plásticos integrados en estos dos grandes grupos se puede establecer del siguiente modo:

- Los residuos de fabricación y transformación están constituidos por diversos desperdicios de las plantas productoras de polímeros (polímeros de bajo peso molecular, fuera de especificación, restos del reactor, gránulos, etc.) y de las plantas de transformación de los mismos en artículos plásticos (barreduras, recortes, piezas fuera de especificación, sacos, etc.).
- Los *residuos de post-consumo* proceden, en un 35% aproximadamente, de los sectores de la distribución, construcción, automoción, industria, electrónica y agricultura, y el 65% restante proviene de los residuos sólidos urbanos.

En la Tabla 2-1 se muestra de forma detallada la distribución del total de residuos sólidos y de residuos plásticos post-consumo por sector en el año 2002 en el conjunto de la Unión Europea (UE15), Noruega y Suiza.

	Residuos sólidos totales		Residuos plásticos post-consumo	
Sector	Cantidad (kt)	% total	Cantidad (kt)	% total
Agricultura	1 073 000	39.4	311	1.5
Industria y distribución	375 000	13.8	4 191	20.3
Construcción	463 000	17.0	628	3.0
Residuos sólidos urbanos (RSU)	224 000	8.2	13 671	66.3
Automoción	15 000	0.6	959	4.7
Electricidad y electrónica (E&E)	7 000	0.2	848	4.1
Otros	565 000	20.8	-	_
Total	2 722 000	100.0	20 607	100.0

Tabla 2-1. Generación de residuos por sector en UE15, Noruega y Suiza en el año 2002 (APME, 2004)

# Es interesante observar cómo los plásticos representan menos del 1% del total de residuos sólidos post-consumo generados. El sector en el cual la proporción de residuos plásticos es mayor es el de electricidad y electrónica, constituyendo aquí un 12% sobre el total.

Por otro lado, la cantidad de residuos plásticos post-consumo generados supera las 20 millones de toneladas (22 millones en el 2004), lo que supone algo menos del 50% de las más de 45 millones de toneladas consumidas por las empresas transformadoras de plásticos a fecha de 2006 en la Unión Europea (UE25), Noruega y Suiza (PlasticsEurope, 2007). Teniendo en cuenta la distribución por sectores tanto del consumo como de la generación de residuos plásticos, se pueden deducir los siguientes puntos:

 En el conjunto de los sectores de envase y embalaje y bienes de consumo domésticos (en los que el destino final principal de los plásticos es la industria, distribución y consumo doméstico), la proporción de residuos plásticos generados respecto a la cantidad de plásticos consumida es de más del 75%.

- En sectores como la agricultura, automoción o electricidad y electrónica, la proporción es del 20-30%.
- En el sector de la construcción, la proporción es algo menor del 10%.

#### POSIBILIDADES DE TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

En el tratamiento de los residuos plásticos, las opciones que existen son las mismas que para el resto de residuos y están basadas en el conjunto de las tres "erres": reducir, reutilizar y recuperar, aunque con ciertas particularidades debidas a las características propias de estos materiales (Trigo Fernández, 1997).

La *reducción* en origen es el primer paso hacia una gestión de residuos satisfactoria. Consiste, por un lado, en la utilización de menos cantidad de plásticos para cubrir las prestaciones de un producto con la misma eficacia, y por otro, en el diseño del producto de forma que se reduzca el consumo de material y se simplifique el número de diferentes plásticos utilizados en cada objeto.

En cuanto a la *reutilización* hay que tener en cuenta que los plásticos son materiales especialmente adecuados para ser reutilizados, debido a que son duraderos, lavables, resistentes, esterilizables, etc. Tanto en el sector de la distribución (cajas, palets, bidones industriales y otros) como en el doméstico, con el desarrollo, por ejemplo, de envases ligeros de recambio, este concepto está cada vez más vigente.

Una vez que se han realizado los esfuerzos adecuados en reducción y se ha procurado la reutilización de los distintos objetos, éstos pasan a convertirse en residuos, y es en este momento cuando es aplicable la *recuperación*. En el caso de los plásticos, existen tres alternativas de tratamiento: el reciclado mecánico, el reciclado químico y la recuperación energética.

#### <u>1-Reciclado mecánico</u>

El reciclado mecánico consiste en el tratamiento de los residuos plásticos por medio de presión y calor para volver a darles forma y conseguir otros objetos iguales o distintos de los iniciales.

La viabilidad técnica y económica del reciclado mecánico sólo es posible si los plásticos a tratar son termoplásticos, homogéneos, libres de materiales extraños y no contaminados (González Sánchez *y col.*, 1999). Los plásticos ideales para el reciclado mecánico son aquellos objetos de mayor tamaño, como por ejemplo botellas (si son residuos de envases), parachoques de los automóviles fuera de uso o residuos recogidos en grandes cantidades, como las películas procedentes de invernaderos.

El proceso de reciclado mecánico comienza con la recogida y clasificación. Se trata de conseguir residuos identificados, separados por tipos, fáciles de manejar y que se puedan obtener en grandes cantidades. El paso siguiente es la trituración o molienda. A continuación el producto se lava y se separa la suciedad y las sustancias contaminantes, y posteriormente el material se centrifuga y se seca, almacenándose en silos intermedios en los que se realiza una homogeneización que garantice una calidad constante y adecuada. El producto triturado, limpio, seco y homogéneo se alimenta a una extrusora, y tras el proceso de granceado, se obtiene la granza lista para ser procesada por diferentes técnicas. Se pueden considerar tres casos en este proceso final:

- Procesado del producto reciclado directamente, con la formulación que sea adecuada a su aplicación concreta. Las piezas obtenidas de este modo tienen en general propiedades menores a las fabricadas con polímero virgen, pero es suficiente para la utilidad deseada.
- Mezcla de la granza reciclada con polímero virgen para alcanzar las prestaciones requeridas.
- Coextrusión del producto reciclado entre dos o más capas de polímero virgen. Un ejemplo de esta técnica es la fabricación de botellas para bebidas, en las que la capa intermedia puede ser de polímero reciclado y la interior (en contacto con el producto) y la exterior son de polímero virgen.

Una cuestión siempre debatida es la de los límites que existen al reciclado mecánico. En un estudio realizado en la Unión Europea en el año 1999 para evaluar diferentes escenarios de recuperación de residuos plásticos de envases, se determinó que un aumento en la tasa de reciclado mecánico por encima del 15% no aportaba ningún beneficio medioambiental y resultaba económicamente perjudicial (APME, 1998). Bien es cierto que, dependiendo del tipo de residuo, podrían darse variaciones sobre la cifra anterior: un límite mayor para grandes objetos limpios como botellas, contenedores, películas de paletizado, baterías y parachoques de coches, etc.; y un límite menor para objetos pequeños como envases de yogures, componentes de coches menores de 50 gramos, bolsas pequeñas, etc.

En cualquier caso, el éxito del reciclado mecánico de los residuos plásticos depende de una serie de factores tales como:

- La cooperación entre fabricantes de materias primas, transformadores, usuarios, recolectores de residuos y recicladores
- El diseño de productos con vistas a su posible reciclado
- El desarrollo de sistemas de calidad y de normalización para los plásticos reciclados, que generen confianza en el material reciclado
- La búsqueda de mercados de aplicaciones de gran volumen para los productos reciclados

# <u>2- Reciclado químico</u>

Este reciclado consiste en descomponer a través de un proceso químico los residuos plásticos en componentes más sencillos, como son los monómeros de partida, gas de síntesis o hidrocarburos (Vargas Fernández, 1994). Por sus características, es viable su aplicación tanto a mezclas de distintos polímeros –lo que evita la separación por tipos– como a polímeros termoestables, por lo que es un complemento adecuado al reciclado mecánico.

El reciclado químico se encuentra en una fase menos desarrollada que el reciclado mecánico, si bien existen instalaciones operativas tanto a nivel comercial como de demostración a escala de planta piloto, principalmente en Alemania. Los tratamientos de reciclado químico más importantes son los siguientes:
- Despolimerización: consiste en la reconversión directa de un polímero a los monómeros de partida, que pueden así volver a ser utilizados como materias primas en plantas petroquímicas regenerando el polímero virgen. Se puede llevar a cabo por vía térmica o química (mediante reacciones de hidrólisis, alcohólisis o glicólisis, en el caso de la vía química), y es aplicable a polímeros de policondensación, como el PET y las poliamidas, y a algunos polímeros de adición como los poliuretanos. El éxito de este tipo de tratamiento depende de la disponibilidad de una materia prima bien definida. Se pueden citar como ejemplos comerciales el de la organización PETCORE (PET Containers Recycling Europe), el proceso ECOPET® de la empresa japonesa Teijin Ltd., o los de las empresas Eastman Chemical Company y DuPont en EEUU y Lurgi Zimmer en Alemania (Aguado *y col.*, 2007).
- Gasificación: consiste en la oxidación parcial de las cadenas poliméricas para producir gas de síntesis –mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno–, que puede ser utilizado como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la generación de metano, amoníaco o alcoholes, o como agente reductor para la producción de acero en altos hornos. Esta técnica presenta la ventaja de admitir como alimentación toda la corriente de residuos sin necesidad de separación previa, siendo la técnica más desarrollada de reciclado químico, con plantas comerciales como la de Texaco en EEUU o la de Sekundarrohstoff Verwertungs Zentrum (SVZ) en Alemania (Aguado y col., 2007).
- Pirólisis: se define como la descomposición térmica de grandes moléculas en ausencia de oxígeno a temperaturas comprendidas generalmente entre 400 y 1000°C para generar fracciones gaseosas, líquidas y sólidas aprovechables. Los productos obtenidos (como el metano, etileno, propileno o benceno) pueden ser reutilizados por la industria petroquímica o bien ser empleados como combustibles. La pirólisis puede clasificarse en *catalítica y térmica*, según si se emplea o no un catalizador; el primero de los casos presenta las ventajas de permitir trabajar a temperaturas más bajas y de una mayor selectividad hacia los compuestos finales deseados en función de los catalizadores empleados, que son normalmente catalizadores ácidos tales como las zeolitas. El tratamiento por pirólisis está especialmente indicado en los casos de mezclas de residuos plásticos cuya separación es inviable. A nivel comercial, existe, por ejemplo, una planta de pirólisis catalítica de residuos plásticos en Polonia operada

por AgRob EKO, y otra en Japón operada por Nippon Steel Corporation. Sin embargo, en el caso de la pirólisis térmica determinadas plantas de demostración como la operada en BASF en Alemania y la desarrollada por el consorcio British Petroleum, Elf Atochem, Eni-Chem, DSM y APME en el Reino Unido no han conseguido demostrar la viabilidad comercial de esta técnica (Aguado *y col.*, 2007).

## <u>3- Recuperación de energía</u>

Los residuos plásticos usados pueden ser aprovechados como combustible debido a su elevado poder calorífico; por ejemplo, un kilogramo de polietileno (con un poder calorífico inferior aproximado de 46 MJ/kg) produce la misma energía que un kilogramo de fuelóleo o de gas natural.

Diversos estudios de ecobalance o análisis del ciclo de vida han demostrado que para muchos plásticos la recuperación energética –también denominada valorización energética – es considerada más conveniente y/o más beneficiosa medioambientalmente que el reciclado mecánico o químico (Trigo Fernández, 1997). Esta alternativa está especialmente indicada para aquellos residuos que presentan deterioro o suciedad, como es el caso de una parte de los plásticos que proceden de la agricultura, o en determinados casos de residuos sólidos urbanos.

Existen diversas posibilidades para la recuperación energética de los residuos plásticos (Trigo Fernández, 1997):

- Recuperación de energía de los residuos plásticos mezclados con el resto de los RSU. Los plásticos suponen en España aproximadamente un 11% de los RSU y aumentan considerablemente el poder calorífico de éstos, que es de unos 10 MJ/kg aproximadamente. Unas dos terceras partes de las plantas de incineración de RSU en la Unión Europea realizan recuperación de energía. La mayor parte de ellas usa un intercambiador de calor y una caldera para producir calor. Otro gran número usa también la primera salida de vapor para mover una turbina y producir electricidad.
- Uso de los residuos plásticos como combustibles alternativos en plantas cementeras y centrales térmicas. La utilización de residuos plásticos como sustituto parcial del carbón puede incrementar el poder calorífico del alimento combustible y disminuir la emisión de dióxido de carbono, metales pesados, dióxido de azufre y cenizas, lo que

implica un menor impacto ambiental. Los residuos plásticos más adecuados para ser utilizados como combustibles en cementeras o centrales térmica son las películas agrícolas, ciertos residuos plásticos del comercio e industria y recortes industriales. Un buen ejemplo de la recuperación de energía de residuos plásticos es el caso de los plásticos de invernadero: cuando éstos han sido agredidos por el aire y el sol durante varias temporadas, la recuperación por vía mecánica puede suponer un impacto medioambiental mayor que el beneficio que se va a obtener, por lo que podría ser preferible su valorización energética en algunos casos. En el apartado 2.1.2.3, en el que se hace referencia a la gestión de los residuos de polietileno, se amplía la información respecto a este tema.

- Recuperación de energía de residuos plásticos solos mediante combustión. En este caso se tratarían exclusivamente los residuos plásticos, bien porque estén mezclados y no sea posible su separación, porque se trate de piezas muy pequeñas, o por el nivel de degradación que presenten. En la práctica, sin embargo, es la opción anterior la que se prefiere frente a ésta, pues en aquélla ya se dispone de las infraestructuras necesarias para llevar a cabo el proceso de aprovechamiento energético.

En cualquier caso, todo proceso de tratamiento térmico por combustión genera una serie de contaminantes que han de ser adecuadamente tratados para evitar su descarga al medio ambiente en cantidades que puedan suponer un riesgo, tal y como se explicará en posteriores apartados.

## SITUACIÓN ACTUAL DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS

La Figura 2-6 ilustra los datos correspondientes al año 2005 relativos al ciclo de vida de los plásticos desde la etapa de transformación hasta las diversas alternativas de tratamiento de los residuos post-consumo en el conjunto de la Unión Europea (UE25), Noruega y Suiza. La demanda total por parte de los convertidores alcanzó en el año 2005 los 47.5 millones de toneladas, como ya se ha comentado anteriormente, mientras que los residuos plásticos generados supusieron 22 millones de toneladas; de éstos, el 47% fue recuperado y el 53% enviado a vertedero. De las 10.4 millones de toneladas recuperadas, 4 millones fueron recicladas –mecánica o químicamente– y 6.4 millones fueron valorizadas energéticamente junto con el resto de residuos sólidos urbanos de los que formaban parte. Así pues, la tasa global de reciclado de residuos plásticos post-consumo en el año 2005 fue del 18%,

constituyendo el reciclado mecánico el 16% (frente al 15% del 2004) y el reciclado químico el 2%. La tasa de recuperación energética fue del 29%, tres puntos más alta que en el 2004. Comparativamente, en el año 1995 las tasas de reciclado mecánico, químico y de recuperación energética fueron, respectivamente, del 8%, 0.6% y 17% en el conjunto de la Unión Europea (UE15), Noruega y Suiza (APME, 2004).



Figura 2-6. Ciclo de vida de los plásticos en UE25, Noruega y Suiza (2005) (PlasticsEurope, 2007)

Por otro lado, en el año 2005 se enviaron a vertedero un total de 11.6 millones de toneladas en la Unión Europea (UE25), Noruega y Suiza; comparativamente, esto supone una pérdida de recursos en términos energéticos suficiente para cubrir el 50% de la demanda energética de un país como Dinamarca. A pesar de ello, el porcentaje de residuos plásticos post-consumo que se envía a vertedero ha ido disminuyendo a un ritmo de un 2% al año en la última década, en contraposición a la generación de residuos plásticos post-consumo que ha aumentado a un ritmo de un 3% anual.

Tanto la tasa de reciclado como la de recuperación energética de los residuos plásticos post-consumo varían significativamente entre los distintos países europeos. En la Figura 2-7 se observa cómo en algunos países como Suiza, Suecia o Dinamarca la opción de envío a vertedero prácticamente no se contempla; otros países como Alemania, Bélgica, Austria, Luxemburgo y Holanda recuperan más del 80% de sus residuos plásticos, mientras que Reino Unido, Grecia, Irlanda y algunos países de reciente incorporación a la Unión Europea recuperan como máximo el 20%. En cuanto a España, ésta se encuentra en una posición intermedia, con unas tasas de reciclado y de recuperación energética en el año 2005 del 16% y

17%, respectivamente, lo que equivale en total a unas 900 000 toneladas de residuos plásticos recuperados de las más de 2.5 millones de toneladas de residuos plásticos generados.

A la vista de estos datos, se pueden establecer dos conclusiones importantes. En primer lugar, los países que tienen una alta tasa de recuperación combinan tanto el reciclado como la valorización energética, de lo que se deduce que ambas opciones son complementarias (no excluyentes) y necesarias. Por otro lado, a excepción de algunos de los nuevos estados miembros de la Unión Europea, la tasa de reciclado es bastante similar entre la mayoría de los países (entre el 15 y el 25%), lo que presumiblemente da a entender la dificultad de mejorar esta cifra.



Figura 2-7. Porcentaje de recuperación de residuos plásticos en UE25, Noruega y Suiza en el año 2005 mediante reciclado (químico+mecánico) y valorización energética (PlasticsEurope, 2007)

De los plásticos reciclados, el polietileno de baja densidad (LDPE) en forma de películas –como las de invernadero– es el mayoritario, seguido por el polietileno de alta densidad (HDPE) en embalajes, el PET en botellas y el polipropileno (PP) en embalajes y moldes.

El reciclado mecánico en España se aplica principalmente a films, fundas y sacos de plástico, aunque el mayor crecimiento de los últimos años ha sido, con diferencia, el reciclado de botellas de post-consumo urbano, impulsado por la puesta en vigor de la Ley de Envases y

Residuos de Envases, la dinamización de la recogida selectiva y las plantas de selección (Parreña, 2004). Más del 40% de los plásticos reciclados se destina al sector de la construcción, principalmente a la fabricación de tuberías. Por otro lado, la vía mayoritaria de valorización energética de residuos plásticos en España es, como en el resto de Europa, en la incineración de residuos sólidos urbanos, aunque también un pequeño porcentaje de los plásticos se utiliza como combustible alternativo en plantas cementeras. En el gráfico de la Figura 2-8 se muestra la composición media en peso de los residuos domésticos en España, cuyo último dato oficial corresponde a 1999 (Greenpeace, 2006). A pesar de que los plásticos constituyen un porcentaje del 11.7% del total de los RSU, aportan hasta un 30% del valor calorífico de éstos.



Figura 2-8. Composición en porcentaje en peso de los RSU en España en 1999 (Greenpeace, 2006)

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

#### 2.1.2. Polietileno

El polietileno (PE) es el polímero más simple desde el punto de vista químico, aunque no obstante existe una gran variedad de tipos y procesos de fabricación. Básicamente se obtiene de la polimerización del etileno (Figura 2-9), siendo el plástico más consumido y también el más económico; además, es químicamente inerte y un excelente aislante eléctrico.



Figura 2-9. Unidad básica de repetición del polietileno

En la actualidad, se consumen anualmente unas 60 millones de toneladas de polietileno en todo el mundo (VKE, 2004). Algunas de las compañías más importantes en la fabricación de polietileno son Quantum Chemical, The Dow Chemical Company o Union Carbide. En la Figura 2-10 se observa la tendencia de la producción de polietileno (incluyendo los diversos tipos) y la demanda por parte de las empresas transformadoras en la Unión Europea, Noruega y Suiza entre los años 2003 y 2005.



Figura 2-10. Producción y demanda de PE (incluyendo los diversos tipos) en la UE, Noruega y Suiza entre los años 2003 y 2005 (en millones de toneladas) (PlasticsEurope, 2007)

El polietileno fue sintetizado por vez primera en 1898 de forma accidental por el químico alemán Hans von Pechmann mientras calentaba diazometano, aunque no fue hasta 1933 cuando fue sintetizado en los laboratorios ICI en Inglaterra tal y como se conoce hoy en día, aplicando elevadas presiones (1400 bares) y una temperatura de 170°C a una mezcla de etileno y benzaldehído. En 1935 se desarrolló de forma reproducible el proceso a altas presiones, y la producción industrial de polietileno comenzó en 1939. Este polietileno así

obtenido era parcialmente cristalino debido al alto grado de ramificación de las cadenas, y es el que se conoce como polietileno de baja densidad (LDPE).

En la década de los años 50, la investigación sobre las mejoras del proceso de producción se centró en encontrar catalizadores que permitieran trabajar en condiciones menos extremas. El primer catalizador, basado en trióxido de cromo, fue descubierto en 1951 en la empresa Phillips Petroleum, y en 1953 el alemán Karl Ziegler desarrolló un sistema catalítico basado en haluros de titanio y compuestos organoalumínicos que trabajaba en condiciones aún más suaves que los catalizadores Phillips. El polietileno así obtenido era esencialmente lineal y cristalino, y es el que se conoce como polietileno de alta densidad (HDPE). Posteriormente, en 1976, Kaminsky y Sinn patentaron un tercer tipo de catalizadores basados en metalocenos. Estos catalizadores, junto con los de Ziegler, son en la actualidad de gran utilidad para copolimerizar etileno con otras olefínas para la producción de nuevas variedades como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), cuya producción adquirió relevancia desde la introducción del proceso Unipol en 1978 (Whiteley, 1992).

# 2.1.2.1. El proceso de producción

Dependiendo del tipo de polietileno que se desee producir, tanto el mecanismo de polimerización como el sistema empleado para llevar a cabo la reacción varían:

- Polimerización por radicales libres: mediante este proceso se obtiene el polietileno de baja densidad (LDPE). Esta reacción tiene lugar a elevadas presiones (1000-3000 bares) y temperaturas de entre 100 y 300°C, con tiempos de polimerización cortos (de 15 s a 2 min) y en reactores tubulares o autoclaves (Doak y col., 1990). Como compuestos iniciadores se pueden emplear pequeñas cantidades de oxígeno o peróxido de hidrógeno. El polietileno así obtenido presenta numerosas ramificaciones con cadenas cortas y largas, debido a las reacciones laterales que ocurren en las condiciones empleadas.
- Polimerización por catalizadores de coordinación: de esta manera se obtienen tanto el polietileno de alta densidad (HDPE) como el lineal de baja densidad (LLDPE). El proceso se realiza a presiones más bajas (10-20 bares) y temperaturas de entre 70 y 300°C. Los catalizadores empleados son de tipo Phillips, Ziegler o metalocenos, y los

sistemas más comúnmente empleados son los procesos en suspensión, en disolución y, sobre todo, los reactores de lecho fluidizado. En estos últimos, el etileno es introducido al reactor en fase gas y se polimeriza en presencia de un lecho fluidizado de catalizador. Por otra parte, la conversión por paso del etileno es baja, por lo que parte de éste ha de ser recirculado a la salida del reactor tras una etapa en la que se separa del polímero formado y de parte del catalizador que queda junto con el polímero (Figura 2-11).



a) Tolva de alimentación del catalizador; b) Reactor de lecho fluidizado; c) Ciclón; d) Filtro; e) Sistema de extracción de polímero; f) Ciclón de recuperación de producto; g) Compresor de recuperación de monómero; h) Tolva de purga; i) Compresor de recirculación; j) Enfriador de gas de recirculación

Figura 2-11. Esquema del proceso de polimerización del PE en lecho fluidizado (Whiteley, 1992)

La eliminación del calor desprendido en el proceso de polimerización del etileno es un factor clave en el proceso de producción del polietileno, pues la reacción es altamente exotérmica y la temperatura en la fase gas aumenta 16°C por cada 1% de conversión del monómero. Así, en algunos de los reactores comerciales de producción de polietileno se trabaja con una conversión por paso limitada, el calor de reacción es absorbido por los reactivos y el monómero no reaccionado se enfría en una etapa posterior de reciclado.

# 2.1.2.2. Características y aplicaciones

El polietileno se presenta en multitud de formas en función de su densidad y ramificación. Las propiedades mecánicas dependen fundamentalmente de variables como la extensión y el tipo de ramificaciones, la estructura cristalina y el peso molecular. Las variedades más importantes son:

- LDPE: presenta una densidad de 0.910-0.940 g/cm<sup>3</sup> con un elevado grado de ramificación tanto de cadena larga como corta, lo que significa que las cadenas no se compactan adecuadamente para formar una estructura cristalina. Su temperatura de fusión es de 110°C. Su resistencia a la tracción es baja y su ductilidad alta, y debido a ello su procesado es sencillo. Sus aplicaciones más importantes son en forma de películas para el envasado de alimentos y productos industriales, cubiertas de invernaderos, bolsas de supermercados, contenedores herméticos domésticos, medicamentos, tuberías para riego, juguetes, etc.
- HDPE: tiene una densidad típica de 0.940-0.970 g/cm<sup>3</sup> por ser fundamentalmente lineal, y presenta sólo unas pocas ramificaciones cortas. Su temperatura de fusión es de 130°C. Su resistencia a la tracción es elevada debido a su carácter cristalino, siendo utilizado en la fabricación de objetos rígidos como envases de productos líquidos (detergentes, lejías, pinturas, aceites de coche, champús, leche), artículos de menaje, contenedores, juguetes, tuberías, etc. Se procesa fundamentalmente por moldeo por inyección y soplado.
- LLDPE: su densidad está en el rango de 0.915-0.940 g/cm<sup>3</sup>. Es básicamente un polímero lineal, aunque con un número significativo de ramificaciones cortas, como resultado de la copolimerización de etileno con α-olefinas de cadena corta (1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno). Su temperatura de fusión es de 122°C. Presenta una resistencia tanto a la tracción como al impacto mayor que el LDPE, y permite elaborar films de menor grosor que éste, aunque no es tan sencillo de procesar. Se utiliza en envases (sobre todo en films para bolsas y láminas) debido a su resistencia, flexibilidad y relativa transparencia, y también se aplica en recubrimientos de cables, juguetes, tapas, cubos y tuberías.

#### ADITIVOS

Existen dos grandes grupos de aditivos que se utilizan en la fabricación del polietileno:

- Aditivos de proceso: son aquellos destinados a facilitar la polimerización (iniciadores como el peróxido de hidrógeno o agentes de nucleación) o a mejorar la procesabilidad del polímero (agentes antibloqueo o deslizantes para el procesado de películas).
- Aditivos de aplicación: se añaden al polímero para obtener un producto final con las cualidades deseadas, y los más comunes son los estabilizantes frente a la radiación ultravioleta (absorbedores de la radiación como las benzofenonas y benzotriazolas, o inhibidores de la degradación como ciertas aminas cíclicas), agentes antiestáticos, antibacteriales, aditivos frente a la degradación térmica en presencia de oxígeno (antioxidantes como ciertos alquilfenoles), pigmentos, retardantes de llama, etc.

# 2.1.2.3. Los residuos de polietileno

La mayor parte de las aplicaciones del polietileno, tanto de alta como de baja densidad, se dirigen a la fabricación de bienes de consumo no duraderos y de contenedores y envases. En el caso de la Unión Europea no existen datos disponibles de la proporción de cada plástico en la corriente de residuos plásticos totales generados. Sin embargo, teniendo en cuenta que aproximadamente un 90% de las más de 20 millones de toneladas de residuos plásticos generados anualmente (según los datos de la Tabla 2-1) lo constituyen bienes de consumo doméstico, envases y embalajes, y que aproximadamente un 55% de los envases y embalajes se fabrican con alguna variedad de polietileno (APME, 2001), se puede estimar en unas 11 millones de toneladas la cantidad de residuos de polietileno generados al año en la Unión Europea, lo que supone un porcentaje del 75-80% respecto al total de polietileno consumido (14 millones de toneladas). Admitiendo que las tasas de reciclado y valorización energética fueran las mismas en el caso del polietileno que para el conjunto de plásticos, 18% y 29%, respectivamente, esto supondría que, en la Unión Europea, alrededor de 2.0 y 3.2 millones de toneladas anuales de polietileno son recicladas y valorizadas con recuperación de energía, respectivamente. De todos modos, es más que probable que los valores reales de reciclado sean mayores, pues el polietileno es un polímero más fácil de reciclar en comparación con otros. Por otro lado, la presencia de polietileno en los residuos sólidos urbanos que se valorizan energéticamente es beneficiosa, puesto que el poder calorífico inferior del polímero es muy elevado (46 MJ/kg aproximadamente).

La pirólisis de polietileno como método de reciclado químico ha sido ampliamente estudiada por diversos autores desde la década de 1970. El uso de diversos catalizadores para el craqueo catalítico de polietileno ha permitido la disminución de las temperaturas de operación y la selectividad hacia compuesto específicos. En este sentido, el grupo del profesor Walter Kaminsky en Alemania fue uno de los pioneros en el estudio en planta piloto con reactor de lecho fluidizado de la pirólisis de poliolefinas para la producción de olefinas, mediante el denominado *Hamburg Pyrolysis Process* (Kaminsky *y col.*, 1995, Predel y Kaminsky, 2000). En España existen en la actualidad diversos grupos de investigación importantes dedicados al estudio de los diferentes aspectos de la pirólisis catalítica de polímeros –con atención especial al polietileno–, referentes al efecto sobre los rendimientos de los productos finales de variables tales como la utilización de distintas zeolitas, la desactivación de éstas, la temperatura de operación o el tiempo de residencia de los gases (Aguado *y col.*, 1997, Hernández *y col.*, 2006, Serrano *y col.*, 2003).

En nuestro país se generan aproximadamente el 10% del total de residuos plásticos de la Unión Europea (APME, 2003), por lo que se puede estimar que se generan aproximadamente 1.1 millones de toneladas de residuos de polietileno al año, y teniendo en cuenta las tasas de recuperación en nuestro país, esto significaría que alrededor de 0.18 y 0.19 millones de toneladas de polietileno se reciclan y se valorizan energéticamente cada año, respectivamente. En España, más del 70% del plástico reciclado mecánicamente corresponde al polietileno, según datos del año 2003 (Cicloplast, 2004). El reciclado de LDPE constituye el 50% del total, y se aplica fundamentalmente a las bolsas de supermercado, mientras que el reciclado de HDPE presente, por ejemplo, en envases de leche o de detergente, supone algo más del 20% del total de plásticos reciclados.

Un caso interesante es el de los plásticos utilizados para cubiertas de invernadero. La utilización de películas para cubiertas de invernadero ha permitido en las últimas décadas un aumento muy importante de la producción agrícola en regiones españolas como Almería. El LDPE es el plástico flexible más empleado actualmente para cultivos en invernaderos, túneles y acolchado, debido principalmente a su bajo precio, a sus buenas propiedades mecánicas y a la facilidad para incorporar aditivos que mejoran sus prestaciones. Sin embargo, después de dos o tres años de uso, estas películas se degradan, principalmente por la acción de los rayos

solares, volviéndose quebradizas y no pudiendo resistir la presión del viento. Tanto el vertido como la quema incontrolada de estos residuos perjudican al entorno y desperdician recursos valiosos. El reciclado mecánico puede utilizarse para transformar los residuos plásticos en bolsas de basura y pequeñas tuberías. Sin embargo, la cantidad de residuos plásticos que puede ser gestionada de esta forma está limitada por los niveles de degradación y contaminación y por la demanda insuficiente del mercado para los productos reciclados.

Con objeto de estimar la viabilidad de la valorización energética de los residuos de polietileno de cubiertas de invernadero, a finales de los años 90 se llevó a cabo un estudio en la Central Térmica Litoral de Almería en Carboneras (Almería), propiedad de Endesa, consistente en la sustitución parcial del carbón utilizado como combustible por residuos de LDPE de cubiertas de invernadero, previamente acondicionados. Se utilizó un caudal de LDPE de 3 t/h, disminuyendo el total de la alimentación de carbón (205 t/h) en una cantidad equivalente al aporte energético del plástico sustituyente (Mark y Rodríguez, 1999). Los resultados de la experiencia fueron muy positivos desde tres puntos de vista:

- *Económico*: el polietileno tiene un poder calorífico mayor que el carbón, y la sustitución de éste supondría un ahorro en las importaciones
- Medioambiental: el polietileno, debido a su naturaleza libre de impurezas, no originó cambio en las emisiones registradas
- Operativo: el funcionamiento de la planta transcurrió con toda normalidad durante todo el proceso

Si bien la experiencia resultó satisfactoria, no se tiene constancia de que en la actualidad la central térmica opere con una sustitución parcial de carbón por residuos de LDPE. Así pues, la recuperación de los plásticos de invernadero en España tiene lugar mediante reciclado mecánico, mientras que la recuperación energética de residuos de polietileno en general se lleva a cabo en instalaciones de incineración de RSU, puesto que los plásticos forman parte de éstos y su presencia es beneficiosa debido a su elevado poder calorífico.

En países como Estados Unidos, la recuperación de residuos de polietileno presenta tasas inferiores. De acuerdo con un informe de la Agencia Medioambiental de Estados Unidos sobre la generación y tratamiento de los residuos sólidos urbanos en dicho país correspondiente al año 2005 (USEPA, 2006), de los 245 millones de toneladas de RSU generados en EEUU los residuos plásticos constituyeron el 11.8% en peso del total (28.9

millones de toneladas), y dentro de éstos, la cantidad de residuos de HDPE y de LDPE/LLDPE fue de 5.9 y 6.45 millones de toneladas, respectivamente. Los residuos de polietileno supusieron el 42.7% del total de los residuos plásticos generados en los RSU y el 43.0% de los residuos plásticos recuperados (incluyendo reciclado y valorización energética), pero es de destacar que únicamente un 8.8% de los residuos de HDPE, un 2.9% de los residuos de LDPE/LLDPE y un 5.7% de los residuos plásticos en general (1.65 millones de toneladas) fueron recuperados (Tabla 2-2). La recuperación de los residuos de polietileno consistió, principalmente, en el reciclado de botellas de HDPE de agua y leche, con una tasa de reciclado del 27% del total de botellas de HDPE producidas (APPR, 2007). Los productos obtenidos del reciclado nunca se destinan, sin embargo, al envasado de alimentos, sino a la fabricación de tuberías, botellas de detergentes o de aceites de coche, etc.

Categoría	Generación	Recuperación	
	miles de t	miles de t	%
Bienes duraderos			
HDPE	650	_	_
LDPE/LLDPE	770	_	_
Bienes no duraderos			
HDPE	710	a a a tat	_
LDPE/LLDPE	2 430	aCall	_
Contenedores y envases		1	
HDPE	4 530	520	11.5
LDPE/LLDPE	3 250	190	5.8
Total			
HDPE	5 890	520	8.8
LDPE/LLDPE	6 450	190	2.9
Total plásticos	28 910	1 650	5.7

Tabla 2-2. Generación y tratamiento de los residuos plásticos de PE en Estados Unidos en el año 2005 (USEPA, 2006)

En el caso de Japón, la cantidad de residuos plásticos generados en el año 2002 fue de 9.9 millones de toneladas (incluyendo residuos plásticos pre- y post-consumo), de las cuales 1.52 millones de toneladas fueron recicladas mecánicamente (15% del total) y 3.64 millones de toneladas valorizadas energéticamente (37% del total) (PWMI, 2004). Bien es cierto que la tasa de reciclado mecánico de plásticos contenidos en los RSU fue únicamente del 5%, pues la mayor parte del reciclado mecánico (un 83%) se destinó a residuos plásticos pre-consumo. Teniendo en cuenta que el porcentaje de residuos de polietileno sobre el total de residuos plásticos era del 23% aproximadamente (PWMI, 2004), se puede estimar que las cantidades de polietileno recicladas mecánicamente y valorizadas energéticamente en dicho país fueron 0.3 y 0.8 millones de toneladas, respectivamente.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

## 2.1.3. Policloruro de vinilo

El policloruro de vinilo (PVC) es uno de los polímeros más importantes que existen, con multitud de aplicaciones industriales, domésticas y comerciales. En la actualidad es el segundo plástico más consumido a nivel mundial tras el polietileno, y esto se debe a su excelente combinación de propiedades que le permiten cumplir con los requisitos más variados. La versatilidad es, pues, la característica más destacada del PVC.

De todos los materiales sintéticos termoplásticos, el PVC es uno de los más antiguos. El cloruro de vinilo monómero fue sintetizado por primera vez en 1835 por Regnault en Francia, y Baumann en 1872 fue el primero en conseguir su polimerización, después de exponer tubos con el monómero a la luz solar. Las primeras patentes para la producción del PVC se realizaron en los EEUU en 1912 y la producción a escala industrial en plantas piloto y su consecuente comercialización tuvieron lugar en Alemania y EEUU a principios de los años 30 (Boustead, 2002). Pero sin duda uno de los factores clave para el crecimiento de este polímero fue el desarrollo de diferentes plastificantes y estabilizantes como aditivos en las formulaciones.

El PVC se forma mediante la polimerización en cadena del cloruro de vinilo. En el PVC puro el cloro representa el 57% del peso del polímero. La estructura es similar a la del polietileno, excepto que los átomos de carbono de la cadena tienen reemplazados alternativamente uno de los dos átomos de hidrógeno por uno de cloro (Figura 2-12).



Figura 2-12. Unidad básica de repetición del PVC

En la actualidad, la cantidad de PVC consumido anualmente en todo el mundo es de unas 30 millones de toneladas (VKE, 2004). Las mayores empresas productoras de PVC son Shin-Etsu, Formosa Plastics y Occidental Petroleum. En la Figura 2-13 se observa la tendencia de la producción y la demanda de PVC por parte de las empresas transformadoras en la Unión Europea, Noruega y Suiza entre los años 2003 y 2005.



Figura 2-13. Producción y demanda de PVC en la UE, Noruega y Suiza entre los años 2003 y 2005 (en millones de toneladas) (PlasticsEurope, 2007)

Sólo en la Unión Europea existen más de veinte mil empresas pertenecientes a la industria del PVC que generan, directa o indirectamente, más de 530 000 puestos de trabajo y un volumen de negocios de más de 72 000 millones de euros. El sector de transformación del PVC agrupa a la gran mayoría de empresas involucradas, mientras que el resto de empresas son productoras de polímero, de estabilizantes o de plastificantes. En España hay tres fabricantes de PVC: Aiscondel, Atofina e Hispavic, con una producción cercana a las 500 000 toneladas anuales, y existe otro fabricante más en Portugal, la empresa Cires, mientras que el total de empresas transformadoras del polímero en nuestro país asciende a 1250 (F.I.PVC, 2005a).

En la Unión Europea el mayor consumidor de productos de PVC es Alemania, que representa alrededor del 25% del total. Italia, Francia y el Reino Unido consumen cada uno alrededor del 15%, España el 10% y el resto de países por debajo del 5% (Plinke *y col.*, 2000).

#### 2.1.3.1. El proceso de producción

Las materias primas base para la producción del PVC son hidrocarburos y cloruro de sodio. Del craqueo de los hidrocarburos se obtiene etileno y mediante la electrolisis del cloruro de sodio se obtiene cloro. En la actualidad, la ruta para la obtención del cloruro de vinilo monómero consta de tres etapas (Saeki y Emura, 2002). En primer lugar, el etileno y el cloro reaccionan a 80°C en presencia de cloruro férrico como catalizador para producir 1,2-dicloroetano según la reacción:

$$C_2H_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow C_2H_4Cl_2(g)$$

Este producto descompone por craqueo térmico para producir cloruro de vinilo y cloruro de hidrógeno:

$$C_2H_4Cl_2(g) \rightarrow C_2H_3Cl(g) + HCl(g)$$

Finalmente el cloruro de hidrógeno así obtenido reacciona con más etileno en presencia de oxígeno, utilizando cloruro de cobre como catalizador, para producir más dicloroetano (reacción de oxicloración):

$$C_{2}H_{4}(g) + HCl(g) + 0.5O_{2}(g) \rightarrow C_{2}H_{4}Cl_{2}(g) + H_{2}O(l)$$

La reacción global, es pues, la siguiente:

$$2C_2H_4(g) + Cl_2(g) + 0.5O_2(g) \rightarrow 2C_2H_3Cl(g) + H_2O(l)$$

Por otra parte, la polimerización del cloruro de vinilo para dar PVC puede tener lugar mediante tres tipos diferentes de procesos: en suspensión (que representa más del 80% del total), en emulsión (>10%) o en masa (<10%) (Boustead, 2002). En la Figura 2-14 se muestra un diagrama de flujo del proceso de polimerización en suspensión del PVC. Se utiliza un reactor discontinuo agitado en el cual se introduce agua, el monómero de partida, un iniciador de la reacción y un agente de suspensión, básicamente.



a) Reactor; b) Tanque de alivio de presión; c) Recuperación de VCM; d) Columna de 'stripping'; e) Intercambiador de calor; f) Centrífuga; g) Secadores

Figura 2-14. Esquema del proceso de polimerización de PVC en suspensión (Allsopp y Vianello, 1992)

La reacción de polimerización tiene lugar a una presión de unos 10 bares y 55°C, y es importante mantener estanco el sistema, pues el cloruro de vinilo es un líquido volátil considerado cancerígeno. Debido a que la reacción es altamente exotérmica, hay que eliminar continuamente el calor mediante un sistema de refrigeración. En el momento en que la polimerización alcanza valores del 70%, se forma un gel con el polímero y el monómero y la presión disminuye. Finalmente, a valores cercanos al 85% de conversión, el proceso se detiene mediante la adición de un agente de terminación. El monómero que ha quedado ocluido dentro del polímero se recupera por venteo y en una columna de 'stripping', mientras que para la obtención de la resina de polímero se precisa de una etapa de secado de la torta acuosa en la que éste se encuentra (Allsopp y Vianello, 1992).

# 2.1.3.2. Características y aplicaciones

Las propiedades físicas del PVC, y por tanto las aplicaciones, son diferentes según el proceso de polimerización empleado y el método de transformado, que puede ser la extrusión, el calandrado, el moldeo por inyección o por soplado y el termoconformado. La principal distinción entre las numerosas aplicaciones se establece entre PVC *rígido* –que constituye casi las dos terceras partes del consumo total– y PVC *flexible* –que representa cerca de una tercera parte del total–, en función de la proporción de aditivos; en el PVC flexible esta proporción puede alcanzar niveles mayores del 50% en peso del total del material.

Los principales usos del PVC rígido se encuentran en la fabricación de tuberías, marcos de ventanas, otros perfiles y aplicaciones domésticas. El PVC flexible se utiliza principalmente como recubrimiento de cables, suelos, películas de envases, protección y paneles instrumentales de coches. La Figura 2-15 presenta las principales aplicaciones del PVC en la Unión Europea y el porcentaje de uso global sobre el total consumido. Se observa cómo el sector de la construcción representa el 57%. Los ciclos de vida de las distintas aplicaciones son muy diversos, oscilando entre varios meses (envases) y varias decenas de años (construcción), pero en general los productos de PVC tienen ciclos de vida largos.



Figura 2-15. Consumo de PVC por las empresas transformadoras en la UE según sectores de aplicación, 1999 (Plinke y col., 2000)

De forma más detallada, las aplicaciones más comunes por sectores son (F.I.PVC, 2005a):

- *Construcción*: tubos para distribución de agua potable y evacuación, ventanas, puertas, persianas, suelos, láminas para impermeabilización de tejados y piscinas, revestimientos murales, etc.
- Medicina: bolsas para suero, plasma y sangre, catéteres para transfusiones y diálisis, guantes quirúrgicos, etc.
- *Automóvil*: paneles de puertas, tableros de mandos, cables eléctricos, juntas de ventanas, tapicerías, etc.
- *Electricidad y electrónica*: cables eléctricos, cajas de distribución, perfiles rígidos para cables, tubos, enchufes, etc.
- Agricultura: láminas para impermeabilización de balsas y canales para riego, tubos para riego y drenaje, mangueras, etc.
- *Envase y embalaje*: botellas de agua mineral y de aceites comestibles, tarrinas, envases farmacéuticos, de cosméticos, de detergentes, etc.
- Mobiliario: muebles para jardín, oficina, ofimática, etc.
- Otros: carpetas, muñecas, pelotas, artículos hinchables, tarjetas de crédito, etc.

## ADITIVOS

Con el fin de obtener la gama de propiedades necesarias en los productos acabados, el polímero de PVC se mezcla con aditivos. Según la aplicación a la que se destina, la proporción de aditivos varía. Generalmente, en el caso de PVC rígido el porcentaje de aditivos representa entre el 10 y el 25% en peso respecto a la resina, mientras que el PVC flexible puede contener una cantidad de aditivos tales como plastificantes de hasta el 60% en peso (ARGUS, 2000).

Los aditivos principales son los estabilizantes y los plastificantes, pero existen otros como las cargas, lubricantes, colorantes, modificadores de impacto y retardantes de llama.

En el año 2000, la Comisión Europea publicó el llamado "*Libro Verde*" sobre cuestiones medioambientales relacionadas con el PVC (C.E.C., 2000), como punto de partida para abordar alguno de los aspectos más problemáticos que presenta el PVC, como son el uso de ciertos aditivos y la gestión de los residuos, invitando a las partes interesadas a participar en la consecución de objetivos medioambientales. En respuesta a ello, la industria europea del PVC, representada por sus distintas asociaciones (ECVM –European Council of Vinyl Manufacturers–, ECPI –European Council for Plasticisers and Intermediates–, ESPA – European Stabilisers Producers Association–, y EuPC –European Plastic Converters–), suscribió un Compromiso Voluntario denominado "*Vinyl 2010*" (ECVM *y col.*, 2001) consistente en un plan de trabajo para el período 2000-2010 y unos informes anuales en los cuales se detallan los progresos realizados y los objetivos a cumplir; entre ellos, algunos relacionados con el uso de determinados aditivos.

#### <u>1- Estabilizantes</u>

Los estabilizantes se añaden al polímero de PVC para evitar su degradación por el calor y la luz UV, que provocan el desprendimiento de cloro en forma de cloruro de hidrógeno a temperaturas relativamente bajas (200-350°C). Las cantidades que se suelen añadir en la formulación suelen representar entre el 1 y el 8% del total del peso.

Los estabilizantes de plomo son en la actualidad los más ampliamente utilizados. En el año 2000 en la Unión Europea se utilizaron 127 000 toneladas de estabilizantes de plomo para el PVC (el 70% del consumo total). Estos estabilizantes se utilizan principalmente en tuberías, perfiles y cables. La mayoría de los compuestos de plomo son tóxicos para la reproducción, nocivos, peligrosos para el medio ambiente y bioacumulables, por lo que los productores de estabilizantes de plomo se comprometieron a reducir su producción en el año 2010 al 50% respecto al año 2000, según el compromiso Vinyl 2010. En el año 2006 la reducción había sido del 21%, con un consumo de unas 100 000 toneladas (ECVM *y col.*, 2007).

Los estabilizantes de cadmio se utilizaron ampliamente en el pasado, pero la industria se comprometió a dejar de producirlos a partir del año 2001. Los compuestos de cadmio pueden ser nocivos, tóxicos e incluso algunos de ellos cancerígenos.

Las vías de sustitución del plomo y el cadmio se dirigen en la actualidad a los compuestos de calcio/cinc y bario/cinc. Estos compuestos presentan un perfil de riesgo más ventajoso y no están clasificados como peligrosos. Representan alrededor de un 27% del total de los estabilizantes actualmente utilizados, y sus principales aplicaciones se centran en los productos de uso médico y en los envases de comidas. Otros estabilizantes son los compuestos organoestánnicos, con un consumo de 16 000 toneladas, que representan el 9% del consumo europeo.

## 2- Plastificantes

Los plastificantes se añaden a la resina de PVC en cantidades variables para modificar sus propiedades mecánicas, obteniendo un producto flexible. Los principales tipos de plastificantes utilizados son ésteres de ácidos orgánicos, principalmente ftalatos y adipatos.

En la Unión Europa se producen anualmente un millón de toneladas de ftalatos aproximadamente, de las cuales 900 000 se utilizan para plastificar PVC. En 1997, el 93% de los plastificantes eran ftalatos (ARGUS, 2000). Alrededor del 50% del consumo de ftalatos lo constituye el bis(2-etilhexil)ftalato (DEHP), y el 40% el di-isodecil y di-isononilftalato (DIDP y DINP, respectivamente).

Los ftalatos se encuentran muy presentes en el medio ambiente debido a su facilidad de transporte por aire y a la lixiviación. Los sedimentos y lodos de depuradoras presentan concentraciones de ftalatos bastante elevadas, y en la actualidad se están evaluando sus posibles propiedades como compuestos perturbadores endocrinos. Determinados ftalatos pueden bioacumularse, así como provocar efectos adversos en la salud humana. Los informes técnicos de evaluación de riesgo realizados a petición de la Comisión Europea han concluido que ni el DINP ni el DIDP presentan riesgo para la salud humana o el medioambiente, mientras que el informe relativo al DEHP está todavía pendiente de publicación (ECVM y *col.*, 2007).

Debido a los posibles riesgos de los ftalatos en el uso de determinados juguetes y artículos de puericultura de PVC blando para niños pequeños destinados a ser introducidos en la boca (como chupetes y mordedores), la Comisión Europea decidió en 1999 prohibir el empleo de ftalatos en dichos artículos.

#### <u>3- Otros aditivos</u>

- Los *lubricantes* se añaden para evitar que el plástico se adhiera a las paredes metálicas de las máquinas de moldeo o para mejorar las propiedades de las mezclas, y se emplean en cantidades que oscilan entre el 1 y el 4% en peso. Son principalmente hidrocarburos parafínicos y ácidos grasos.
- Las *cargas* se utilizan para mejorar la resistencia mecánica y eléctrica, y pueden constituir desde el 5% hasta, incluso, el 50% del peso total. Son de origen mineral, normalmente carbonato cálcico o talco.
- Los *colorantes* son pigmentos orgánicos o minerales (óxido de titanio, de hierro o de cromo), que se añaden normalmente en cantidades muy pequeñas (0.1% en peso).
- Los *retardantes de llama* se aplican sobre todo en materiales de construcción de PVC flexible, en concentraciones del 10-20% en peso, y suelen ser parafinas cloradas.

## 2.1.3.3. Los residuos de policloruro de vinilo

Los estudios realizados sobre la problemática y viabilidad de los posibles tratamientos de los residuos de PVC son mucho más numerosos y detallados que en el caso de otros plásticos como el polietileno, debido a las peculiaridades del PVC en cuanto a su composición (con la importante presencia de cloro y aditivos) y al hecho de que sea uno de los plásticos más consumidos. La anteriormente citada publicación del "Libro Verde" sobre el PVC contiene una recopilación de las conclusiones presentadas en una serie de informes que encargó la Comisión Europea para evaluar las diferentes alternativas de tratamiento de los residuos de PVC. Así pues, la información disponible relativa al PVC es muy amplia y permite dedicar más atención que en el caso del resto de polímeros.

En relación a la controversia suscitada por el PVC, con opiniones encontradas a favor y en contra de su utilización, recientemente se ha realizado un estudio que recopila la información de todos los estudios disponibles hasta la fecha sobre Análisis de Ciclo de Vida realizados a materiales fabricados con PVC en los diversos sectores del mercado (P.E.Europe, 2004). La principal conclusión de dicho estudio es que el PVC presenta *ventajas y* 

*desventajas respecto al resto de materiales competidores dependiendo de la aplicación específica*, por lo que no es posible emitir conclusiones generales a favor o en contra, y no hay razón para tratarlo de un modo distinto al resto de materiales.

La cantidad de residuos de un producto suele ir en relación directa con su consumo. Sin embargo, el PVC presenta una característica particular: debido a su ciclo de vida útil, que puede alcanzar hasta 50 años para las tuberías y los perfiles de ventanas, existe un desfase temporal entre el consumo de PVC y su presencia en la cadena de residuos, de manera que en la actualidad, la cantidad de PVC consumido es bastante mayor que la cantidad de residuos de PVC generados, pero esta situación tenderá a equipararse en las próximas décadas.

Se estima que la cantidad total de residuos de PVC generados en la UE en el año 1999 fue de unos 4.1 millones de toneladas (en base compuesto), correspondiendo 3.6 millones a residuos post-consumo (88%) y 0.5 a residuos pre-consumo (12%) (Plinke *y col.*, 2000). Los residuos pre-consumo se generan durante la producción de los productos intermedios y finales de PVC y el manejo e instalación de los productos de PVC. El PVC flexible constituía el 50% del total de residuos de PVC (en base polímero) y otro tanto el PVC rígido. Sin embargo, sólo la tercera parte de los artículos de PVC consumidos eran de PVC flexible, y dos tercios correspondían a PVC rígido, siendo la razón de esta diferencia entre consumo y residuos generados el hecho de que los productos de PVC rígido tienen un ciclo de vida mucho mayor.

La Figura 2-16 muestra la distribución de residuos post-consumo de PVC por sectores correspondiente a 1999 en la UE. El sector de la construcción, con un 29%, representaba la mayor fuente de residuos de PVC, aunque su importancia es bastante menor en relación al consumo (ver Figura 2-15).



Figura 2-16. Distribución por sectores de los residuos post-consumo del PVC en la UE, 1999 (Plinke y col., 2000)

Las predicciones estiman que la cantidad de residuos de PVC aumentará en un 30% en el año 2010 y en un 80% en el 2020 respecto al año 1999, en particular debido al incremento

de los residuos de productos de ciclos de vida largos (Brown *y col.*, 2000). Los residuos postconsumo aumentarán a 6.2 millones de toneladas en el 2020, mientras que los de pre-consumo supondrán 0.9 millones de toneladas. Las cantidades de residuos de construcción, domésticos y comerciales experimentarán el mayor cambio (Figura 2-17).



Figura 2-17. Predicción de la evolución de los residuos post-consumo de PVC en la UE, en millones de toneladas por año (Brown y col., 2000)

En la actualidad, la ruta principal de la gestión de residuos en la UE para todos los tipos de residuos post-consumo es la descarga en vertedero, y lo mismo sucede con los residuos de PVC. A continuación se va a comentar cuál es la situación actual de la gestión de dichos residuos.

# RECICLADO MECÁNICO

Dependiendo del grado de contaminación y de la composición del material recogido, la calidad de los reciclados de PVC puede variar mucho. Los reciclados de 'alta calidad' pueden reutilizarse en los mismos tipos de aplicaciones de PVC, mientras que los de 'baja calidad', obtenidos normalmente en fracciones de residuos mixtas, sólo pueden 'subreciclarse' en productos habitualmente fabricados a partir de otro material.

El reciclado de PVC está limitado por los costes de reciclado totales. La rentabilidad económica se alcanza cuando los costes de reciclado netos son inferiores a los precios de otras rutas alternativas de gestión de residuos. En relación con la disponibilidad de residuos y costes, la recogida y separación de residuos constituye el principal punto de estrangulamiento en el reciclado de PVC, como sucede, por lo general, con cualquier material.

Actualmente se reciclan alrededor de 500 000 toneladas de residuos de PVC en la UE, lo cual, comparado con las 4.1 millones de toneladas de residuos de PVC generados, supone un porcentaje muy pequeño (en torno al 13%). El 85% (unas 420 000 toneladas) corresponde a reciclado de alta calidad de residuos pre-consumo, mientras que el 15% restante (80 000 toneladas) lo constituye el reciclado de residuos post-consumo, lo que representa menos del 3% del total de residuos post-consumo generados. Las previsiones de reciclado de residuos post-consumo para el año 2010 son de 200 000 toneladas.

Existen diversas iniciativas y asociaciones en la Unión Europea involucradas en el reciclado de los diversos tipos de residuos de PVC, como *Recovinyl* en el sector de la construcción, responsable de la recogida de 45 000 toneladas de residuos en 2006, y en la cual participan distintas asociaciones europeas (EPPA, TEPPFA, CIFRA), y otros proyectos de asociaciones como EPCoat (para telas de recubrimientos de PVC), EPFloor (recubrimiento de suelos) y ESWA/Roofcollect (recubrimiento de techos). También se está estudiando la posible reutilización de PVC en el sector de la construcción como carga para la fabricación de hormigón ligero debido a su ligereza y propiedades aislantes (ECVM *y col.*, 2007).

En la actualidad el método de reciclaje mecánico más prometedor para los residuos de PVC mezclados con otros materiales es el patentado por la empresa Solvay con el nombre de *Vinyloop*®. Esta tecnología está basada en la utilización de un disolvente biodegradable selectivo del PVC contenido en residuos complejos difícilmente separables por métodos mecánicos. El material se disuelve primero selectivamente y se recupera por precipitación, mientras que el disolvente se regenera en un bucle cerrado de evaporación-condensación. Una instalación industrial basada en este proceso para el reciclado de cables de PVC se ha puesto en marcha en Ferrara (Italia). En la Figura 2-18 se muestra un esquema de dicho proceso.



Figura 2-18. Esquema del proceso de reciclado Vinyloop® (F.I.PVC, 2005a)

En la Tabla 2-3 se desglosan las cantidades recicladas en el año 2006 de residuos postconsumo de PVC por parte de las distintas asociaciones y proyectos en la Unión Europea (UE25), Noruega y Suiza.

Residuo de PVC post-consumo	Proyecto	Toneladas recicladas
Recubirimiento tejidos	EPCoat	2 804
Recubrimiento suelos	EPFloor	1 776
Perfiles de ventanas	EPPA	37 066
PVC flexible	ESWA	10 504
Tuberías y accesorios	TEPPFA	10 841
Láminas rígidas	CIFRA	1 641
Cables	Ferrara Vinyloop®	18 180
Total		82 182

Tabla 2-3. Residuos post-consumo de PVC reciclados en UE25, Noruega y Suiza por sectores (2006)(ECVM y col., 2007)

En España se utilizan en la actualidad unas 50 000 toneladas anuales de residuos de PVC reciclados, aunque no se especifica qué cantidad de éstos corresponde a residuos postconsumo. De ellos, casi la cuarta parte corresponde a residuos importados, y otro tanto a cables reciclados en el propio país. El destino principal del PVC reciclado es, por este orden, la fabricación de tuberías (30%), calzado (18%), perfiles de ventanas (9%), cables (8%) y recubrimiento de paredes y suelos (8%) (F.I.PVC, 2005b).

En países como Estados Unidos no se tiene constancia de la existencia de reciclado de PVC presente en los residuos sólidos urbanos y no han encontrado datos relativos a residuos pre-consumo. En cuanto a Japón, la cantidad de residuos de PVC reciclados mecánicamente en el año 2002 (incluyendo residuos pre- y post-consumo) fue de unas 280000 toneladas (PWMI, 2004).

#### **RECICLADO QUÍMICO**

En el caso del PVC, además de la rotura de la cadena fundamental, el cloro se libera en forma de cloruro de hidrógeno (HCl), que puede ser recuperado o neutralizado.

Los procesos de reciclado químico pueden clasificarse según su capacidad para tratar residuos con alto o bajo contenido en cloro, según si éste representa más o menos de un 4-5%, respectivamente, siendo el límite superior de un 10% de cloro. Para evaluar la rentabilidad potencial de estos procesos, en los últimos años se han construido en Europa varias instalaciones piloto, como la planta de RGS-90/Stigsnaes en Dinamarca que combina hidrólisis seguida de pirólisis de la fracción sólida declorada o la planta de Dow/BSL en Schkopau (Alemania) para la recuperación de HCl, pero la realidad es que en la actualidad existen interrogantes acerca de la viabilidad de estos procesos; al menos, no como alternativa en aquellas situaciones en las que el reciclado mecánico ya ha demostrado su viabilidad técnica y económica (Tukker *y col.*, 1999). Estas instalaciones deberían concentrarse en residuos mezclados o con impurezas, que no pueden ser reciclados mecánicamente.

Las expectativas de reciclado químico del PVC estiman que, en el escenario más favorable, para el 2010 podrían ser tratadas en la UE por este método unas 80 000 toneladas de plásticos mixtos con bajo contenido en cloro (de envases) y 160 000 toneladas de plásticos mixtos con alto contenido en cloro (de automoción, eléctricos y electrónicos).

## VALORIZACIÓN ENERGÉTICA

La incineración con recuperación energética de residuos de PVC, y de plásticos en general, genera una energía superior a la incineración de residuos sólidos urbanos, ya que el poder calorífico inferior de los residuos de PVC es más elevado (20 MJ/kg para el PVC, frente a unos 10 MJ/kg de los RSU, en comparación con los 46 MJ/kg del polietileno).

La valorización energética de los residuos de PVC tiene lugar, fundamentalmente, en incineradoras de residuos sólidos urbanos, aunque también se hallan en incineradoras de residuos hospitalarios. En el año 2000, se valorizaron energéticamente unas 600 000 toneladas de PVC en la Unión Europea (C.E.C., 2000), lo que representa alrededor del 10% de los plásticos incinerados, en torno al 0.7% de la cantidad total de residuos incinerados, y el 15% de los residuos de PVC generados.

Los residuos de PVC aportan entre el 38 y el 66% del contenido de cloro de los residuos sólidos urbanos que se incineran, según la información recogida en diversos estudios (Tabla 2-4). Las otras fuentes principales de cloro son las materias putrescibles (alrededor del 17%) y el papel (11%). Puede estimarse que, como promedio, en torno al 50% del cloro entrante en

las incineradoras (que representa aproximadamente el 0.7% en peso del residuo) se debe al PVC.

	Nieuwenhuysen (1996)	De Groot (1993)	Reimann (1991)	Rijpkema (1993)	Rasmussen (1995)	Mark (1995)
%Cl en PVC	41	45	50	41	48	40
Total PVC en RSU (%)	0.7	0.65	0.7	0.6	0.73	0.74
Total Cl en RSU (%)	0.7		0.7	0.64	0.53	0.7
Cl PVC/ Cl total en RSU (%)	41.4		50	38	66	42.4

Tabla 2-4. Contribución del PVC al contenido en cloro en los RSU (Jacquinot y col., 2000)

La presencia de PVC en la incineración de RSU tiene un efecto directo en la cantidad de cloro en el gas de combustión y, por tanto, en la eficiencia necesaria del tratamiento de los gases, ya que el cloro debe ser neutralizado salvo que se emplee una tecnología especial con la que se reutilice el HCl. El valor límite de emisión de HCl en la UE para el año 2005 está establecido en 10 mg/Nm<sup>3</sup> (UE, 2000).

Cuanto mayor sea el contenido en cloro de los gases de combustión, mayor será la cantidad de agente neutralizante necesario, y por tanto la cantidad de residuos adicionales generados. Esto supone un incremento en los costes de funcionamiento, tanto por el mayor uso de agentes de neutralización como por la gestión de los residuos resultantes. Un estudio llevado a cabo por la empresa Bertin Technologies (Jacquinot *y col.*, 2000) concluyó que la incineración de 1 kg de PVC genera en promedio entre 1 y 1.4 kg de residuos si se utilizan métodos de lavado de gases secos o semisecos, y entre 0.4 y 0.9 kg de residuos disueltos en el efluente líquido en el caso de los métodos húmedos, lo que supone un aumento del 30-40% respecto a una alimentación a la incineradora sin residuos de PVC. Estas cantidades dependen, por otra parte, de la mayor o menor proporción de residuos de PVC rígidos y flexibles, pues los primeros tienen un contenido en cloro mayor.

Los residuos de limpieza de los gases de combustión están clasificados como residuos peligrosos, y en la actualidad su destino es el vertedero. Sin embargo, existen iniciativas recientes como el proceso *Halosep*® desarrollado por Watech en Dinamarca, que estudia recuperar las sales de cloro y los metales pesados generados en los residuos de limpieza de los

gases. Por otra parte, algunas plantas incineradoras como la de MVR en Hamburgo han tratado específicamente residuos de PVC con recuperación de energía y del HCl generado (ECVM *y col.*, 2007).

La posible influencia de la incineración de residuos de PVC sobre las emisiones de dioxinas ha sido el centro de un intenso debate científico. El límite máximo de dioxinas según la normativa europea es de 0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> (UE, 2000), y algunos estudios han apuntado a que la reducción del contenido en cloro en las incineradoras podría contribuir a la reducción de la formación de dioxinas, pero parece ser que con los niveles actuales de cloro de las incineradoras no existe una correlación clara entre el contenido de cloro en los residuos de entrada y la cantidad de dioxinas formadas; sí parece más evidente, en cambio, que los parámetros de operación (temperatura, concentración de oxígeno, enfriamiento de los gases, presencia de hollín, etc.) tienen una importancia fundamental en la formación de dichos compuestos.

Las previsiones de tratamiento de residuos de PVC estiman que en el año 2020 se valorizarán energéticamente 2.5 millones de toneladas en la UE, frente a las 600 000 toneladas del año 2000. A ello podría contribuir también el aprovechamiento como combustible en cementeras y altos hornos de residuos plásticos mixtos con bajo contenido en PVC sin necesidad de una gran inversión en capital, que puede adquirir una relevancia importante en el futuro. Esta aplicación estaría restringida a niveles de PVC inferiores al 2-3%, debido a la posible corrosión del equipo por la formación de HCl.

#### **ELIMINACIÓN EN VERTEDERO**

La eliminación en vertedero es la ruta más común de gestión de residuos de PVC en la actualidad. Se desconocen las cifras exactas relativas a la descarga en vertedero de residuos de PVC, pero se estima en unos 2.9 millones de toneladas la cantidad de residuos de PVC enviados a vertedero en la UE en el año 2000 (el 70% de los residuos de PVC generados), siendo los costes de vertidos de RSU desde 8 €/t en España hasta 200 €/t en Alemania (C.E.C., 2000).

La Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos exige que los vertederos cumplan una serie de normas técnicas relativas a la protección del suelo y de las aguas que

incluyen la recogida de los lixiviados, la impermeabilización del fondo y el control de las emisiones de gases.

Los problemas más importantes que presenta el envío a vertederos de residuos de PVC son la degradación potencial del polímero, el desprendimiento de estabilizantes y plastificantes, la contribución medioambiental de los ftalatos a los lixiviados y las emisiones gaseosas por incendios accidentales que pueden contribuir a la formación de dioxinas.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

## 2.1.4. Policloropreno

El policloropreno (PCP) (poli(2-cloro-1,3-butadieno)) es uno de los polímeros clorados más importantes junto con el policloruro de vinilo (PVC) y el policloruro de vinilideno (PVDC). Fue sintetizado por primera vez en 1932 en la empresa DuPont por el grupo de Wallace Carothers, el mismo que posteriormente también inventaría el nylon. El policloropreno es un caucho sintético más conocido por *neopreno*, el nombre comercial de la empresa DuPont. Este polímero termoestable, conocido originalmente como Dupreno, fue el primer caucho sintético producido a escala industrial, y se encuentra entre los más importantes junto con el caucho de butilo (copolímero de isobutileno-isopreno), caucho de nitrilo (copolímero de acrilonitrilo-butadieno), caucho de etileno-propileno-dieno, y poliisopreno. En la Figura 2-19 se muestra la estructura básica del PCP.



Figura 2-19. Unidad básica de repetición del PCP

La combinación de diversas propiedades que otros cauchos sólo poseen por separado es lo que hace tan interesante a este polímero. Éstas son, entre otras:

- Buenas propiedades dinámicas
- Alta resistencia al ozono y a condiciones climatológicas adversas
- Resistencia al envejecimiento, a agentes químicos y a aceites y fuel
- Baja inflamabilidad
- Adhesión a sustratos variados

En la Tabla 2-5 se muestra la evolución de la producción y consumo del policloropreno en los últimos años. La producción mundial de este polímero es de, aproximadamente, 250000 toneladas métricas anuales. Los mayores productores de policloropreno son DuPont Dow Elastomers, Bayer AG, Denki Kagaku Kogyo, EniChem, Tosoh y Showa DDE (IISRP, 2006).

	Total mundial		Unión Europea
	Producción	Consumo	Consumo
1995	276	248	66
1997	273	244	67
1999	243	239	59
2001	231	218	61
2003	244	221	62

Tabla 2-5. Evolución de la producción y consumo anuales de PCP (en  $tm^3 \times 1000$ ) (IRSG, 2007)

## 2.1.4.1. El proceso de producción

Hasta la década de los años 60, el cloropreno se producía por el antiguo "proceso del acetileno", pero este proceso tenía las desventajas de requerir un gran aporte energético y unos costes de inversión elevados. El proceso moderno, que es el que en hoy en día emplean la mayoría de productores, se basa en el butadieno, fácilmente disponible. El butadieno se convierte en el monómero 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno) a través del 3,4-dicloro-1-buteno.

A pesar de que, teóricamente, la polimerización del cloropreno puede llevarse a cabo mediante distintos procedimientos, en la actualidad el proceso de polimerización se realiza por radicales libres en emulsión y en reactores discontinuos, tanto por consideraciones económicas como por las propiedades del producto final obtenido. En la Figura 2-20 se muestra un esquema típico del diagrama de flujo de producción del policloropreno.

Las etapas de la polimerización en emulsión del cloropreno son similares a los de otros monómeros de dienos, y son básicamente las siguientes:

- Emulsificación
- Iniciación y catálisis
- Transferencia de calor
- Conversión del monómero
- Recuperación del monómero
- Aislamiento del monómero



a) Reactor de polimerización; b) 'Stripper'; c) Purificación; d) Neutralización; e) Peptización; f) Tambor rotatorio de enfriamiento; g) Coagulación por congelación; h) Concentración del látex; i) Troceado; j) Empaquetado; k) Seccionado en tiras; l) Secado; m) Lavado

Figura 2-20. Diagrama de flujo esquemático del proceso de producción del PCP (Happ, 1992)

La polimerización en emulsión se lleva a cabo a un pH entre 9 y 12. Inicialmente, se disuelve un compuesto de azufre (agente necesario para la vulcanización) en el cloropreno líquido y la solución se emulsiona en una fase acuosa. Como agentes emulsificantes se emplean hidróxido de sodio y la sal de sodio producto de la condensación del ácido naftalensulfónico.

El proceso de polimerización se inicia por medio un catalizador de radicales libres (persulfonato de potasio) y la reacción transcurre a unos 40°C hasta que se alcanza la conversión deseada del monómero. La molécula de cloropreno es mucho más reactiva que otras moléculas de dieno u olefinas que prefieren formar isómeros, y esto favorece la homopolimerización. Además, la reacción de polimerización es exotérmica con un calor de reacción de 65-75 kJ/mol (Happ, 1992). La polimerización se detiene al 90% de conversión destruyendo los radicales libres presentes por medio de la adición de un estabilizante de acción rápida, como el disulfuro de tetraetiltiurano.

A continuación, el monómero que no ha reaccionado se recircula, la emulsión se enfría para estabilizar el polímero y éste se aísla del látex mediante un procedimiento de coagulación

en un tambor rotatorio del que se extrae en forma de película, tras lo cual pasa por una etapa de lavado y secado. Finalmente, el polímero seco es seccionado en tiras continuas y troceado en forma de pastillas o *chips*, adquiriendo el aspecto típico característico (Figura 2-21).



Figura 2-21. Aspecto característico del policloropreno

El éxito del proceso depende de lograr la completa coagulación del látex en unos pocos segundos a una temperatura entre -10°C y -15°C, lo cual le proporciona a la película suficiente resistencia para soportar el lavado y el secado.

El esquema de polimerización básica conduce a la incorporación del monómero en un polímero que consta de diferentes unidades estructurales. Además de las unidades 1,4-*trans*, que son las mayoritarias, también aparecen las 1,4-*cis*, 1,2- y 3,4- (Figura 2-22). En el caso de las unidades 1,4-*trans*, los monómeros adyacentes pueden enlazarse mediante configuraciones cabeza-cabeza, cabeza-cola o cola-cola. Las proporciones de las estructuras individuales dependen principalmente de la temperatura de polimerización. Conforme aumenta la temperatura de polimerización, la proporción de unidades 1,4-*trans* en el polímero (alrededor del 90%) disminuye, y también lo hace el grado de cristalización. Algunas aplicaciones como los adhesivos de contacto necesitan de un grado de cristalización elevado.



Figura 2-22. Unidades estructurales del policloropreno (IISRP, 2006)

Las propiedades físicas, químicas y reológicas de los diferentes tipos de policloropreno dependen de la habilidad de modificar la estructura molecular cambiando:

- Las condiciones de polimerización, como la temperatura, la conversión del monómero o la presencia de facilitadores de la polimerización (comonómeros, modificadores del peso molecular y emulsificantes)
- Las condiciones de terminación

## 2.1.4.2. Características y aplicaciones

Los principales campos de aplicación del policloropreno se encuentran en la industria del caucho y del cable (73%), como compuesto base de adhesivos de contacto (17%) y en forma de látex (10%). Hay dos categorías principales para el policloropreno:

- Tipo caucho, que a su vez se divide en elastómeros y adhesivos
- Tipo látex

Los elastómeros se utilizan en diversas aplicaciones, como trajes de submarinismo, aislamiento eléctrico y correas para ventiladores de automóviles. Su inercia química los hace útiles en aplicaciones como juntas de sellado y mangueras, así como en recubrimientos resistentes a la corrosión. Los tipos de elastómeros más importantes son:

- De propósito general (general-purpose grades): se producen en su mayoría con ndodecil mercaptano como agente de transferencia de cadena, y ocasionalmente con disulfuros xantógenos. Con estos últimos, los elastómeros se procesan más rápidamente y producen vulcanizados con mejores propiedades mecánicas.
- Pre-entrecruzados (*pre-crosslinked grades*): consisten en una mezcla de policloropreno soluble y entrecruzado. Son particularmente útiles para la extrusión de perfiles.
- Modificados con azufre (*sulfur-modified grades*): son copolímeros de cloropreno y azufre elemental. Se utilizan particularmente en aplicaciones que requieren esfuerzos elevados, como cintas transportadoras, debido a sus excelentes propiedades
mecánicas, aunque son menos estables durante el almacenamiento y los vulcanizados menos resistentes al envejecimiento.

El policloropreno que se utiliza como adhesivo posee un grado de cristalización moderado o alto. Contiene unos compuestos llamados *tiuram* –resinas de p-ter-butil-fenolformaldehído– que se añaden como aditivos. Se aplica principalmente en la adhesión de suelas de calzado, en la industria del mueble y en el cubrimiento de suelos.

Por otra parte, el policloropreno tipo látex se emplea en la fabricación de guantes de protección, forros de recubrimiento o espumas moldeables de relleno.

En general, las aplicaciones finales del polímero dependen del proceso de conformado final, y las más importantes son las siguientes:

- Moldeo: juntas, tuberías, sellos mecánicos, correas, propelentes sólidos
- Extrusión: mangueras domésticas, tubos de laboratorio
- *Laminado*: botes hinchables, guantes, sacos de dormir, botas de goma, prendas de protección, material absorbente de radar
- Espumado: trajes de buceo, guantes, alfombrillas de ratón, pasamontañas
- Adhesivos: cintas adhesivas, adhesivos líquidos

#### **ADITIVOS**

En la formulación típica de un caucho, además del polímero base, son imprescindibles una serie de aditivos tanto porque son requeridos en el proceso de polimerización como para cumplir con las especificaciones del producto final. Los más importantes son:

- Acelerantes de la vulcanización: proporcionan un alto grado de estabilidad y elasticidad al material debido al entrecruzamiento entre las cadenas del polímero.
   Suelen ser compuestos orgánicos de azufre, y el más común es la etilen-tiourea (ETU).
- Agentes de vulcanización: facilitan el entrecruzamiento de las cadenas de polímero.
   Los más habituales son los óxidos de magnesio y de cinc y el ácido esteárico.

- Agentes de anti-envejecimiento: estos compuestos son necesarios para una mayor durabilidad del material. Los más comunes son las diaminas de p-fenileno y las difenilaminas.
- *Cargas*: se añaden para reducir el precio del compuesto (no reforzantes) o para mejorar las propiedades mecánicas (reforzantes). Las cargas blancas suelen ser carbonato de calcio (no reforzante) o sílice precipitada (reforzante), y las cargas negras consisten en negro de carbón.
- *Plastificantes*: se añaden para mejorar la flexibilidad del material. Se emplean tanto aceites minerales (nafténicos, parafínicos o aromáticos) como plastificantes sintéticos, tales como los ftalatos.
- Agentes de aumento de volumen: permiten obtener un material espumado con propiedades aislantes. Los más comunes son la azodicarbonamida (ADC) o la sulfonilhidrazida de benceno (BSH).

# 2.1.4.3. Los residuos de policloropreno

Debido a que, a diferencia de otros polímeros, no se dispone de información respecto a la cantidad de residuos de policloropreno generados ni de su tratamiento, las cifras que se puedan dar son estimativas basándose en las aplicaciones en que se emplea este material.

Así pues, teniendo en cuenta que la mayor parte de la producción de policloropreno se dirige a la fabricación de bienes de consumo no duraderos, se puede esperar que la cantidad de residuos producidos de este material sea del orden de la cantidad producida en los últimos años, que según la Tabla 2-5 se ha mantenido aproximadamente estable en unas 250 000 toneladas métricas. El destino actual de los residuos de PCP es de suponer que sea, en su mayoría, el de los residuos sólidos urbanos, y por tanto las opciones de tratamiento serán las típicas de éstos.

# 2.2. FUNDAMENTOS DE LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN

## 2.2.1. Pirólisis

La *pirólisis* es un proceso que consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Los productos de pirólisis son gases, líquidos y un residuo carbonoso cuyas cantidades relativas dependen del material a tratar y de los parámetros de operación seleccionados. Estrictamente, el proceso de pirólisis se realiza en ausencia de un medio oxidante, aunque puede utilizarse en un sentido más amplio para describir los cambios provocados por la acción del calor incluso en presencia de oxígeno y antes de que éste intervenga (pirólisis oxidativa).

En la Figura 2-23 se esquematizan los diversos fenómenos que intervienen en un proceso de pirólisis. Este es un proceso complejo; de modo simplificado, consiste en la descomposición del sólido a través de reacciones primarias cuyos productos resultantes pueden degradarse al sufrir reacciones secundarias (como es el caso del craqueo de volátiles). Las proporciones y características de ambos productos, primarios y secundarios, son función de las condiciones en las que transcurre el proceso.



Figura 2-23. Mecanismos que intervienen en el proceso de pirólisis (Niessen, 1978)

Los parámetros que influyen en la composición y rendimiento de los productos químicos resultantes de un proceso de pirólisis son muy diversos. Entre ellos cabe destacar:

La *composición* de la materia a pirolizar, tanto por la contribución de cada elemento al total (análisis elemental), como por la estructura de la materia, es decir, moléculas, enlaces químicos, etc.

- La *temperatura*, que es una variable fundamental del proceso. Por un lado, favorece la rotura de moléculas complejas para dar lugar a otras más sencillas (craqueo térmico), lo que implica normalmente un aumento de la producción de gas frente a la disminución del rendimiento de líquidos y sólidos. Por otro lado, promueve también las reacciones de ciclación de moléculas aromáticas para dar lugar a estructuras más grandes (pirosíntesis).
- La *humedad* está indirectamente relacionada con la temperatura, puesto que el calor destinado a la evaporación del agua de la muestra provoca que la pirólisis se realice a una temperatura menor de la inicialmente considerada.
- La velocidad de calefacción es, junto con la temperatura, una de las variables primordiales del proceso, y marca la diferencia entre una pirólisis suave y una pirólisis flash. En pirólisis suave, el proceso que controla la descomposición es generalmente la reacción química y el rendimiento de residuo sólido carbonoso es mayor, mientras que en pirólisis flash (velocidades medias de 200-300°C/s), la descomposición está controlada por la transmisión de calor y el rendimiento de gases y líquidos es mayor. Así, si la pirólisis pretende optimizar la producción de carbón, ésta se lleva a cabo muy lentamente con tiempos de reacción de horas o días; la formación de líquidos se favorece con tiempos de reacción de unos pocos segundos y temperaturas menores de 650°C, mientras que si la reacción transcurre a temperaturas y tiempos de reacción elevados, se maximiza la producción de gas.
- Un *tiempo de residencia* de los volátiles suficientemente alto permite que las reacciones de craqueo de los alquitranes primarios para dar gases tengan lugar en una mayor extensión.
- Otros factores importantes son el tamaño de partícula y la cantidad (o caudal) de muestra, que influyen sobre la transmisión de calor al sólido, y el empleo de catalizadores, que produce una variación en los mecanismos que afecta al rendimiento y selectividad de los productos.

Cuando el proceso de descomposición térmica tiene lugar en condiciones de presión y temperatura mayores y con una oxidación parcial de la materia por parte de aire o vapor de agua con el propósito de aumentar la fracción gaseosa para producir fundamentalmente monóxido de carbono e hidrógeno se habla de *gasificación*. Este proceso es especialmente útil

para el aprovechamiento energético de residuos orgánicos carbonosos como la biomasa, debido a que la utilización posterior como combustible de la mezcla gaseosa resultante de la gasificación es más eficaz que una combustión directa del residuo sólido carbonoso. En el rendimento y selectividad de los productos de la gasificación intervienen los mismos parámetros que en pirólisis, junto con otros tales como la relación entre el aire o vapor de agua utilizado con respecto al caudal de alimento. El efecto de los distintos parámetros que influyen en la gasificación de biomasa ha sido estudiado por diversos autores (García *y col.*, 1999).

#### 2.2.2. Combustión

La combustión es un proceso exotérmico en el que se hace reaccionar un material con oxígeno a altas temperaturas. Durante la reacción se libera energía química del combustible en forma de calor. Es habitual emplear el término 'incineración' para referirse a la combustión de residuos, aunque normalmente se habla de 'combustión' si el fin principal es la obtención de energía y de 'incineración' si lo que se pretende fundamentalmente es la destrucción del residuo orgánico. La tendencia actual es que todas las instalaciones de incineración de residuos estén diseñadas para la recuperación de la energía liberada en la combustión del residuo, y así, un nuevo término acuñado para referirse a la incineración de residuos es el de 'valorización energética'.

La combustión, al igual que la pirólisis, es un proceso muy complejo con multitud de etapas y reacciones químicas. La presencia de oxígeno marca la diferencia entre la pirólisis y la combustión, por lo que, además de las variables comentadas para la pirólisis, el valor de la concentración de oxígeno es otra variable fundamental en la combustión. El oxígeno puede reaccionar en dos zonas: si se generan grandes cantidades de volátiles se produce la combustión de los gases de pirólisis que al quemarse forman el hollín incandescente (llama); y por otro lado, si el oxígeno alcanza la zona del sólido, bien porque no se generan muchos volátiles o porque hay un exceso de oxígeno, se produce la combustión del sólido (brasa).

Teóricamente, la reacción general de combustión entre un residuo que contenga C, H, O, N, S y Cl y el oxígeno estequiométrico se puede representar por la siguiente ecuación:  $C_{a}H_{b}O_{c}N_{d}S_{e}CI_{f} + (a+(b-f)/4+e-(c/2))O_{2}$   $a CO_{2} + (b-f)/2H_{2}O+ d/2N_{2} + e SO_{2} + f HCI$ 

En la práctica, la combustión nunca va a ser completa al cien por cien, y se pueden generar otros compuestos (como por ejemplo el monóxido de carbono) resultado de la combustión incompleta. En el apartado 2.4 se hará referencia a este aspecto. Por otro lado, es de destacar que en el proceso de combustión, el cloro del residuo forma inicialmente cloruro de hidrógeno, aunque en presencia de un exceso de oxígeno se establecerá un equilibrio entre aquel compuesto y el  $Cl_2$  gas. En cuanto al nitrógeno del residuo, en principio el compuesto mayoritario que se forma es  $N_2$  gas, pero también pueden formarse óxidos de nitrógeno en condiciones que se comentarán en posteriores apartados. La composición típica del gas en una instalación de incineración puede ser la siguiente:  $O_2$  (6-15%),  $H_2O$  (8-20%),  $CO_2$  (5-10%), CO (100-200 ppm), HCl (10-1500 ppm),  $Cl_2$  (5-50 ppm) (Font *y col.*, 2007).

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# 2.3. INSTALACIONES DE COMBUSTIÓN DE RESIDUOS

El diseño de una planta de incineración puede variar de unas instalaciones a otras, pero en general todas disponen de una serie de elementos comunes, que se muestran de forma ejemplificada en la Figura 2-24.



Figura 2-24. Esquema de una planta incineradora (VonRoll-Inova, 2004b)

El *sistema de almacenamiento y alimentación de los residuos* consta de una fosa donde se depositan los residuos al llegar a la planta y de una grúa que homogeiniza y alimenta los residuos al horno.

Los *sistemas de ventilación* se utilizan para conseguir que las corrientes gaseosas circulen correctamente. Existen dos tipos de ventiladores: los que suministran aire en distintos puntos de la instalación (presión positiva) y los que fuerzan la salida de los gases de combustión (presión negativa).

La *cámara de combustión* es la zona donde se sitúa el horno, consta normalmente de dos cámaras, y es aquí donde se producen la mayor parte de las reacciones. Los parámetros de diseño de este sistema (tiempo de residencia, temperatura, grado de mezcla, concentración de oxígeno) van a condicionar en gran medida la eficacia del proceso.

En la cámara primaria se produce la combustión del residuo en condiciones de defecto de oxígeno (50-80% de las exigencias estequiométricas del aire), lo que reduce el arrastre de partículas, provoca la destrucción pirolítica de la mayor parte de la fracción volátil y la formación de un residuo carbonoso que finalmente dará lugar a las cenizas de fondo. La temperatura de la cámara varía entre 600 y 900°C, con lo que se evita la sinterización de las cenizas de fondo, y el tiempo de residencia del residuo suele variar entre 30 y 45 minutos.

Los gases de combustión y productos volátiles resultantes de la primera etapa son alimentados a la cámara secundaria. Aquí se inyecta aire adicional para completar la combustión, siendo el total de aire en las dos cámaras del 100-200% en exceso respecto al estequiométrico. El tiempo de residencia de los gases en la cámara secundaria debe ser superior a 2 segundos, la temperatura mayor de 850°C y la turbulencia lo suficientemente buena como para favorecer un buen mezclado con el aire, con un porcentaje de oxígeno mínimo del 6% en base seca.

Existen diversos tipos de hornos para llevar a cabo la combustión de residuos, siendo los más importantes los que a continuación se describen (Rodríguez-Jiménez, 1999):

- Los hornos de parrilla móvil (Figura 2-25a) constan de una cámara de combustión en cuyo interior se desplaza el sólido sobre una cinta transportadora de acero u otro sistema mecánico similar. Bajo la base del mismo se alimenta el aire, que atraviesa la capa de sólidos. En la zona superior existe una cámara secundaria en la cual se inyecta aire adicional para completar la combustión en la fase gas. El aire en exceso total varía entre el 100 y el 200% respecto al estequiométrico. El tiempo de residencia de los sólidos se ajusta mediante la velocidad del mecanismo de transporte sobre el que descansan y puede variar entre márgenes tan amplios como 10 minutos y 3 horas, aunque lo más frecuente es de 20 a 30 minutos. Este tipo de hornos es el más empleado en la combustión de residuos sólidos urbanos.
- Los sistemas de *horno rotatorio* (Figura 2-25b) constan de un cuerpo cilíndrico recubierto de refractario y dispuesto horizontalmente, con una suave pendiente (1-5%) entre la entrada y la salida para facilitar el desplazamiento del residuo. El horno descansa sobre rodamientos que controlan la velocidad de giro del mismo, que suele variar entre 0.5 y 3 rpm y condiciona, junto con la longitud e inclinación del horno, el tiempo de residencia medio de los sólidos en el mismo. Estos hornos poseen la mayor

versatilidad en cuanto a las condiciones de operación y a la capacidad de procesar prácticamente cualquier tipo de residuos, y son muy utilizados en el tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos.

- Los hornos de lecho fluidizado (Figura 2-25c) proporcionan un contacto muy eficaz entre el residuo sólido y el aire de combustión, lo que permite operar a temperaturas más bajas, trabajar con tiempos de residencia de los sólidos menores y no tener que forzar el exceso de aire para asegurar la combustión completa de los residuos. Su coste comparativamente bajo, dada su relativa simplicidad de diseño y construcción, que puede adaptarse a un amplio intervalo de capacidades de tratamiento, unido a su flexibilidad operativa, han facilitado la implantación creciente de este sistema en los últimos años. Su principal limitación procede de la necesidad de ajustar el tamaño de partícula de los sólidos a las exigencias de la fluidización (0.3-1.5 mm). Las condiciones de operación propician, en este caso, un arrastre mayor de partículas, por lo que a la salida se suele disponer un ciclón que retiene las partículas mayores y permite recircularlas al lecho.
- Los hornos de pisos (Figura 2-25d) se utilizan sobre todo en la incineración de lodos de depuradoras. El sistema consiste básicamente en una cámara vertical con una serie de plataformas ligeramente inclinadas a las que va cayendo el sólido, que se alimenta por la parte superior. Un sistema de brazos unidos a un eje central va removiendo la capa de sólidos en cada piso y empujándola a la sección de caída. El aire circula en contracorriente, de forma que la combustión se produce en los pisos intermedios, la zona superior es de secado/calentamiento y en la inferior se enfrían las cenizas y se precalienta el aire. Una de las ventajas más importantes de este sistema es su eficiencia térmica, que hace del mismo una opción interesante para el tratamiento de residuos con un alto contenido de humedad.



Figura 2-25. Algunos ejemplos de cámaras de combustión: (a) horno de parrilla móvil, (b) horno rotatorio, (c) horno de lecho fluidizado y (d) horno de pisos (Rodríguez-Jiménez, 1999)

Los *alimentadores auxiliares de fuel* se utilizan para asegurar una temperatura elevada en todo el proceso, y se requieren principalmente en la puesta en marcha y en el caso de que los residuos presenten un poder calorífico bajo.

El *sistema de cogeneración* consiste en un intercambiador de calor a través del cual circulan los gases de combustión calientes. De este modo se consigue obtener vapor de agua que puede alimentar una turbina para la generación de energía eléctrica, la mayor parte de la cual es vendida a la red pública.

El *sistema de control de la contaminación* constituye una parte esencial del proceso, y consta de una serie de equipos para la limpieza y depuración de los gases de combustión. En el apartado 2.5 se describe con detalle.

# 2.4. CONTAMINANTES DERIVADOS DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Los procesos de tratamiento térmico de residuos presentan una serie de ventajas respecto a otros métodos, como son la reducción de los residuos (70% en masa y 90% en volumen, por término medio), la inertización (destrucción de la contaminación biológica y de los compuestos orgánicos tóxicos), la recuperación del poder calorífico del residuo y el reemplazo de combustibles fósiles para la generación de energía. Sin embargo, la incineración de residuos produce contaminantes que pueden causar más daño al medio ambiente que otras formas de tratamiento de residuos. La contaminación en estas instalaciones produce:

- Residuos sólidos o cenizas
- Aguas residuales contaminadas
- Emisiones de contaminantes a la atmósfera

Los residuos de cenizas pueden tener dos orígenes:

- Las procedentes de la parrilla del horno de combustión, denominadas *cenizas de fondo* o escorias, que representan alrededor del 75-90% del total. Estas cenizas son las de mayor tamaño y están compuestas principalmente por: óxidos inorgánicos (sílice, alúmina, óxidos de metales alcalinos, etc.), metales pesados de baja volatilidad y materia carbonosa residual. No obstante, debido a las condiciones severas en el horno de combustión se encuentran sinterizadas, por lo que no constituyen un gran problema.
- Las cenizas volantes, que proceden de los sistemas de eliminación de partículas por vía seca o semi-seca tras haber sido arrastradas por los gases. Estas cenizas, por su composición, suelen constituir un residuo más problemático que las cenizas de fondo, puesto que la proporción de materia carbonosa es mayor y esto propicia la adsorción de metales pesados volátiles, de productos tóxicos de combustión incompleta y de otros metales catalizadores de la formación de estos últimos. El comportamiento de las cenizas frente a los tests de lixiviación determina su clasificación o no como residuos peligrosos, pero por lo general, previamente a su deposición final han de ser tratadas por inertización/estabilización, tratamiento térmico o extracción seguida de tratamiento térmico.

Las *aguas residuales contaminadas* pueden provenir del agua de enfriamiento del tanque de descarga de las cenizas de fondo del horno o bien de los sistemas de lavado de los

gases de combustión. En este último caso los contaminantes que aparecen son los mismos que existen en los gases, y debido a que esta agua presenta un pH ácido, su tratamiento se puede llevar a cabo en medio básico con hidróxido cálcico y posterior eliminación de sólidos.

Las *emisiones atmosféricas* constituyen la fuente de contaminación más importante de las incineradoras. Los diversos contaminantes que aparecen aquí se pueden clasificar en cuatro grandes grupos, que se describirán en los siguientes apartados:

- Partículas sólidas
- Metales pesados
- Gases ácidos
- Productos de pirólisis o de combustión incompleta

## 2.4.1. Partículas sólidas

Las partículas sólidas que aparecen en las emisiones gaseosas de las instalaciones de incineración tienen diversos orígenes:

- Cenizas volantes, arrastradas por los gases de combustión
- Condensación de compuestos metálicos volátiles evaporados
- Hollín (producto final de las reacciones de aromatización)

Las partículas sólidas no tienen un diámetro uniforme y por lo general se clasifican en gruesas y finas. Estas partículas pueden afectar al medio ambiente aumentando el efecto invernadero o dificultando la fotosíntesis. En cuanto a los efectos tóxicos sobre la salud humana, la distribución de tamaño de partícula es determinante. Las partículas mayores no tienen efectos tóxicos por sí mismas, sino que sirven de medio de transporte a otros contaminantes, depositados en su superficie por condensación o adsorción. Estas partículas al ser respiradas quedan depositadas en la parte exterior del sistema respiratorio por sedimentación, y sólo tienen efecto tóxico si transportan compuestos tóxicos.

Las partículas menores de 10  $\mu$ m (denominadas PM<sub>10</sub>), son tóxicas por sí mismas y penetran en el sistema respiratorio; estas partículas son objeto de medida en muchos estudios sobre la calidad del aire ambiente. Por otro lado, las partículas menores de 2.5  $\mu$ m (PM<sub>2.5</sub>) se

adhieren a las partes más internas de los pulmones pudiendo bloquear los alvéolos y siendo muy difíciles de eliminar.

#### 2.4.2. Metales pesados

Los metales pesados son, por lo general, compuestos muy tóxicos para el ser humano (efectos tóxicos neurológicos, hepáticos, renales y, en algunos casos, cancerígenos) y para el medio ambiente. La presencia de metales pesados resulta frecuente en los residuos. Los compuestos de muchos de estos metales pueden evaporarse a las temperaturas a las que trabajan los hornos de combustión. Los problemas de volatilidad más importantes se presentan en el caso del Hg y sus compuestos, y también merecen especial atención los compuestos de Sb, As, Se, Cd y Pb. En exceso de aire la mayoría de los metales se encuentran como óxidos, que son poco volátiles (excepto los de Sb, As, Se y Pb), pero la presencia de cloro y azufre puede modificar la volatilidad relativa de los metales. Los sulfatos son poco volátiles, pero en condiciones poco oxidantes se favorece la formación de sulfuros, que son más volátiles. La presencia de cloro, por su parte, favorece la formación de cloruros, particularmente en el caso del Pb, Zn y Ni, que son volátiles. El Hg se evapora inicialmente en el horno, pero se oxida rápidamente para formar  $HgCl_2$  y, en menor medida,  $Hg_2Cl_2$ , aunque también aparece adsorbido en las cenizas volantes (Williams, 1994). Por otro lado, los cloruros de algunos metales como el Cu o el Fe también son problemáticos porque son catalizadores de la formación de dioxinas (principalmente el CuCl<sub>2</sub>, como se comentará más adelante).

#### 2.4.3. Gases ácidos

La presencia de residuos con cloro, flúor, nitrógeno y azufre en su composición provoca la generación de gases ácidos. La formación de gases ácidos tiene un efecto negativo tanto para la atmósfera (lluvia ácida) como para la salud (son irritantes), por lo que su emisión está limitada. La formación de gases ácidos como el CO<sub>2</sub>, HCl, HF y SO<sub>2</sub> no se puede reducir mediante una mayor eficiencia en la combustión, pues son productos de combustión completa; únicamente se puede reducir su emisión mediante el tratamiento de los gases de salida o el control del residuo utilizado.

Los óxidos de nitrógeno o NO<sub>x</sub> (NO y NO<sub>2</sub> en proporción habitual de 20:1), por otra parte, son productos de combustión excesiva. Se forman bien como consecuencia de la excesiva oxidación del nitrógeno orgánico presente en el residuo (NO<sub>x</sub> combustible), o bien como resultado de la oxidación del nitrógeno atmosférico a temperaturas mayores de 1200°C y concentraciones elevadas de oxígeno (NO<sub>x</sub> térmico). La emisión de los NO<sub>x</sub> a la atmósfera es importante por el hecho de que estos compuestos, junto con ciertos compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como el formaldehído, son responsables de la formación del ozono troposférico en el llamado 'smog' fotoquímico, en un proceso en el cual dichos contaminantes se disocian formando radicales que posteriormente reaccionan con el oxígeno molecular para producir ozono. De todos modos, la incineración de residuos es una fuente minoritaria de emisiones de NO<sub>x</sub> en comparación con otras fuentes como las centrales térmicas o los automóviles.

## 2.4.4. Productos de combustión incompleta

Los productos de combustión incompleta o pirolíticos se pueden dividir en *macrocontaminantes* y *microcontaminantes*, según la concentración a la que se encuentren en los gases. Dentro del primer grupo aparecen los siguientes compuestos:

- Monóxido de carbono (CO). Es el producto de combustión incompleta que aparece en mayor proporción, y como tal es un indicador de la eficacia de la combustión. Es un gas inodoro, incoloro, inflamable y tóxico. La exposición a altas concentraciones puede producir la muerte por envenenamiento, puesto que en su mecanismo de acción sustituye al oxígeno de la hemoglobina en la sangre.
- Hollín. Es un producto final resultado de las reacciones pirolíticas que sufre la materia carbonosa, constituido por 97-99% de C y 1-3% de H y que forma parte de las cenizas volantes, pudiendo adsorber sobre su superficie a otros compuestos. La formación de hollín comprende multitud de reacciones todavía no comprendidas en su totalidad, pero básicamente implica una serie de etapas: formación de precursores moleculares (hidrocarburos aromáticos), nucleación, crecimiento en superficie y coagulación de partículas (Figura 2-26). Se ha comprobado que su formación es inevitable incluso en

las condiciones más desfavorables para su formación, como es el caso de la combustión de metano en llama de premezcla (Krestinin, 2000).



Figura 2-26. Esquema de la formación de hollín a partir de hidrocarburos (Richter y Howard, 2000)

*Residuo sin quemar (o parcialmente quemado)*. Estrictamente no es un producto de reacción, puesto que hace referencia a la materia sólida carbonosa residual que no ha reaccionado totalmente.

Los productos minoritarios o microcontaminantes orgánicos tienen una gran importancia medioambiental debido a su elevada toxicidad. Estos compuestos pueden formar parte del residuo que se incinera y haber escapado a la combustión, o pueden haberse generado como resultado de los procesos térmicos en el interior del horno. En general la primera vía se considera despreciable frente a la segunda, pues las temperaturas de combustión (>800°C) producen la degradación de la mayoría de compuestos y únicamente compuestos intermedios en el proceso de pirólisis/combustión resisten las condiciones térmicas del horno. Dependiendo de la zona en que se produzcan, los microcontaminantes se pueden clasificar en los siguientes dos grupos, que se analizarán en los próximos dos apartados:

Compuestos formados en la zona de altas temperaturas (650-1200°C), como consecuencia de reacciones complejas en fase gas de tipo radicalarias.

Compuestos formados en la zona de bajas temperaturas (200-500°C), como consecuencia de reacciones catalizadas por las partículas sólidas presentes en el gas.

# 2.4.4.1. Compuestos formados a altas temperaturas

Debido a la inevitable existencia de zonas en defecto de oxígeno en la cámara de combustión, los compuestos orgánicos volátiles generados en la descomposición primaria de la materia carbonosa del residuo no se oxidan en su totalidad para dar lugar a productos estables de combustión completa, sino que en este caso pueden sufrir una serie de reacciones pirolíticas a causa de las altas temperaturas existentes (Dellinger y Taylor, 1998). Estas reacciones son de dos tipos: craqueo y pirosíntesis. Las reacciones de craqueo implican la ruptura de moléculas para dar lugar a otras más pequeñas. En este proceso los compuestos que se forman son, tanto pequeños hidrocarburos como el metano, etano, etileno, acetileno u otros compuestos oxidados como el acetaldehído, como radicales libres inestables, los cuales, por recombinación, pueden conducir a la formación de una gran variedad de compuestos, entre los que destacan los compuestos aromáticos de un anillo (benceno, tolueno, estireno, etc.) a partir de los cuales tiene lugar la formación de compuestos aromáticos policíclicos (PACs). Estos compuestos, muy estables térmicamente, son el resultado de las reacciones de pirosíntesis (Atal y col., 1997), y se consideran intermedios entre los hidrocarburos ligeros y el hollín, puesto que cuando alcanzan tamaños de varios cientos de umas se unen mediante fuerzas de coalescencia para formar el hollín (Figura 2-26). Si los PACs están formados únicamente por hidrógeno y carbono son denominados PAHs (hidrocarburos poliaromáticos); si contienen azufre se denominan PASCs y si contienen nitrógeno, PANCs.

De los PACs, los compuestos más estudiados son los PAHs. La formación del primer anillo es un paso decisivo en el proceso de síntesis de estos compuestos. El primer anillo aromático puede proceder directamente de la descomposición del residuo sólido o bien puede formarse como consecuencia de la reacción entre hidrocarburos ligeros. Aun a pesar de la gran cantidad de estudios realizados sobre la formación del primer anillo aromático en llamas de hidrocarburos, no existe en la actualidad un consenso general sobre el mecanismo dominante en la formación de benceno. Probablemente las vías principales implican a las especies radicalarias  $C_4H_3$ ,  $C_4H_5$ , y  $C_3H_3$ , y sus contribuciones relativas dependen fundamentalmente de la temperatura y la presión (Richter y Howard, 2000). La formación de PAHs a partir del primer anillo aromático es todavía más compleja puesto que las combinaciones de posibles reactivos y productos son muy variadas (Marinov *y col.*, 1998), si bien los estudios de la formación de PAHs en llamas de diversos hidrocarburos parecen indicar que, tanto el mecanismo de adición de acetileno y posterior eliminación de hidrógeno (Figura 2-27) como la condensación entre dos PAHs, son vías importantes en el crecimiento de éstos, al menos de los más compactos.



Figura 2-27. Reacción Diels-Alder entre acetileno y fenantreno (Siegmann y Sattler, 2000)

Los PAHs son un grupo de compuestos muy numeroso, de carácter lipofílico, sólidos a temperatura ambiente, y que se forman como resultado de una combustión incompleta en procesos tanto naturales como antropogénicos. Estos últimos son los más importantes, y entre ellos se incluyen las centrales térmicas de carbón, los sistemas de calefacción domésticos con madera y carbón, el humo del tabaco, las plantas de producción de aluminio, los tubos de escape de los vehículos o las instalaciones de incineración.

En lo que respecta al control de emisiones, los más importantes son los 16 PAHs que se muestran en la Tabla 2-6, considerados como tóxicos prioritarios según la Agencia Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1998). Esta agencia incluye a siete de ellos en la categoría B2 correspondiente a "probablemente cancerígenos" para humanos (USEPA, 1999).

acenafteno	benzo(a)pireno <sup>(*)</sup>	criseno <sup>(*)</sup>	fluoreno
acenaftileno	benzo(b)fluoranteno (*)	dibenzo(a,h)antraceno (*)	indeno(1,2,3- cd)pireno <sup>(*)</sup>
antraceno	benzo(k)fluoranteno (*)	fenantreno	naftaleno
benzo(a)antraceno <sup>(*)</sup>	benzo(g,h,i)perileno	fluoranteno	pireno

Tabla 2-6. Compuestos incluidos por la US EPA en la lista de contaminantes prioritarios (USEPA, 1998)

<sup>(\*)</sup> probablemente cancerígeno según la US EPA

En cuanto al nivel de emisiones de PAHs, según estudios realizados en la Unión Europea la cantidad total de PAHs emitidos estimada para el año 2003 fue de 1300 toneladas, frente a las 2400 toneladas del año 1990 (Breivik *y col.*, 2006). En la Figura 2-28 se observa la distribución de las emisiones por fuentes, donde destaca que la incineración de residuos sólo contribuye en un 1.9% al total de las emisiones de PAHs.



Figura 2-28. Distribución de las emisiones de PAHs en la UE en el año 2003 (Breivik y col., 2006)

## 2.4.4.2. Compuestos formados a bajas temperaturas

De entre los compuestos minoritarios generados en la zona de bajas temperaturas o zona de postcombustión, cabe citar por su importancia en este trabajo a los compuestos aromáticos clorados tales como los clorobencenos (ClBzs), clorofenoles (ClPhs), policloronaftalenos (PCNs), policlorobifenilos (PCBs), policlorodibenzofuranos (PCDFs) y policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs). La estructura molecular de dichos compuestos se presenta en la Figura 2-29.



Figura 2-29. Estructura general de los CIBzs (a), CIPhs (b), PCNs (c), PCBs (d), PCDFs (e) y PCDDs (f)

De todos ellos, las PCDDs y los PCDFs, comúnmente denominados dioxinas y furanos, respectivamente, representan el grupo de compuestos de mayor interés medioambiental

debido a la elevada toxicidad de algunos de ellos, incluso a muy bajas concentraciones. En función del número de átomos de cloro que presentan se habla de los distintos congéneres u homólogos, que pueden ir desde los monoclorados hasta los octaclorados; y dentro de cada grupo de homólogos se encuentran los distintos isómeros, que se diferencian por la posición de los átomos de cloro unidos a los diferentes carbonos. Así pues, el número total de compuestos posibles es de 75 para las PCDDs y de 135 para los PCDFs.

La similitud estructural entre los PCDFs y PCDDs, debido a la planaridad que confiere la unión de dos anillos bencénicos a través de los átomos de oxígeno, hace que presenten propiedades físico-químicas análogas. Desde un punto de vista toxicológico, se ha determinado que sólo son tóxicas aquellas dioxinas o furanos que presentan cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8 simultáneamente, lo que corresponde a 7 dioxinas y 10 furanos. De todas ellas, la 2,3,7,8-TCDD es la más tóxica de todas y ha sido catalogada por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) como cancerígena para el ser humano (WHO, 2000). La toxicidad de las dioxinas y furanos depende lógicamente de la dosis y tiempo de exposición y el efecto más observado en humanos es el cloracné. También se han observado efectos en el sistema neurológico, inmunológico y reproductivo, aunque principalmente en animales.

Las dioxinas y furanos son sólidos cristalinos a temperatura ambiente, incoloros, con una alta estabilidad térmica y química y marcado carácter lipofílico, lo que les convierte en contaminantes altamente persistentes y bioacumulables en tejidos grasos. Los 17 congéneres tóxicos tienen puntos de fusión entre 196 y 305°C y puntos de ebullición a presión atmosférica entre 438 y 537°C, y la 2,3,7,8-TCDD descompone por encima de los 750°C (Font *y col.*, 2007).

Por su parte, los PCBs son un grupo de 209 compuestos de los cuales 12 de ellos, por su configuración espacial plana, presentan propiedades de toxicidad parecidas a las de las dioxinas y furanos. Estos 12 PCBs coplanares se denominan "PCBs similares a dioxinas", y se dividen en:

PCBs *no-orto*: no tienen átomos de cloro en las posiciones *orto-* (2,2',6,6'), tienen átomos de cloro en las dos posiciones *para-* (4,4') y al menos un átomo de cloro en una posición *meta-* (3,3',5,5'). Son los más tóxicos.

PCBs mono-orto: son derivados de los PCBs no-orto con un átomo de cloro en una posición orto- (2 ó 2').

Para facilitar la comparación de la toxicidad de distintas muestras que contienen congéneres tóxicos de PCDD/Fs y PCBs, las concentraciones o cantidades en que éstos se encuentran se expresan como "Equivalentes Tóxicos" (TEQs). Esta conversión se basa en asumir que todos los congéneres muestran similares efectos cualitativos pero con intensidades diferentes y que no hay efectos sinérgicos o antagonistas, aunque sí aditivos. La distinta actividad se expresa con los "Factores de Equivalencia Tóxica" (TEF), que indican la relación entre la toxicidad del congénere implicado frente a la del compuesto más tóxico, la 2,3,7,8-TCDD, a la que se le asigna un valor TEF igual a 1. La multiplicación de la concentración o cantidad de cada congénere de la muestra por su valor TEF da el valor TEQ, y la toxicidad equivalente total de la muestra (TEQ total) se calcula como la suma de todos los TEQs de los congéneres tóxicos presentes.

Compuesto	WHO-TEF	Compuesto	WHO-TEF
2378-TCDD	1	1234789-HpCDF	0.01
12378-PeCDD	1/ 0.5*	OCDF	0.0003/ 0.001*
123478-PeCDD	0.1	3,3',4,4'-TeCB	0.0001
123678-PeCDD	0.1	3,4,4',5-TeCB	0.0003
123789 PeCDD	0.1 20	3,3',4,4',5-PeCB	0.1
1234678-HpCDD	0.01	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.03
OCDD	0.0003/ 0.001*	2,3,3',4,4'-PeCB	0.00003
2378-TeCDF	0.1	2,3,4,4',5-PeCB	0.00003
12378-PeCDF	0.03/ 0.05*	2,3',4,4',5-PeCB	0.00003
23478-PeCDF	0.3/ 0.5*	2',3,4,4',5-PeCB	0.00003
123478-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.00003
123678-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.00003
123789-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00003
234678-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.00003
1234678-HpCDF	0.01		

Tabla 2-7. Factores equivalentes de toxicidad WHO-TEF revisados para los 17 congéneres 2,3,7,8-PCDD/Fs y los 12 PCBs similares a dioxinas (Van den Berg y col., 2006)

Valores I-TEF que difieren de los WHO-TEF

Existen dos listas de TEF comúnmente aceptadas: los I-TEF o factores de equivalencia internacionales –propuestos por la NATO/CCMS– y los WHO-TEF –propuestos por la Organización Mundial de la Salud–. En la Tabla 2-7 se muestran los WHO-TEF de todos los congéneres tóxicos de PCDDs, PCDFs y PCBs correspondientes a la última revisión del año 2005, mostrando con un asterisco los valores de I-TEF que difieren de los WHO-TEF. Para los PCBs similares a dioxinas sólo se han establecido los factores WHO-TEF.

Las dioxinas y furanos son productos con un marcado carácter antropogénico, que aparecen siempre como subproductos no deseados en determinadas actividades industriales y se encuentran en el medio ambiente con relativa frecuencia, pero a diferencia de otras sustancias organocloradas como los PCBs o los herbicidas, no tienen ninguna aplicación práctica, por lo que nunca se han fabricado a escala industrial (Abad y Rivera, 2002). Los procesos de combustión de residuos, las centrales térmicas, las plantas químicas de fabricación de pesticidas, las industrias de fundición de cobre, hierro y aluminio o las industrias de blanqueo de papel son algunas de las fuentes principales de dioxinas y furanos. Cada una de estas fuentes genera un perfil o 'huella dactilar' característica de congéneres, lo que permite identificar en ocasiones el origen de las contaminaciones.

Los PCDD/Fs liberados al medio ambiente se distribuyen en el ecosistema (agua, aire y suelo) de forma que el ser humano puede entrar en contacto con ellos por ingestión oral, inhalación y contacto dérmico. La ingestión oral representa la vía mayoritaria de incorporación al organismo, principalmente a través de la comida (en alimentos grasos como carne, pescado o leche). La OMS propuso en 1998 fijar la ingesta diaria tolerable (TDI) de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas en el límite de 1-4 pg TEQ/kg peso corporal (van Leeuwen *y col.*, 2000).

En la Figura 2-30 se presentan datos relativos a la emisión de dioxinas de fuentes industriales en Europa (UE15, Noruega y Suiza) según el inventario europeo de emisión de dioxinas (Quaß *y col.*, 2004). En la actualidad, la industria siderúrgica del hierro (*iron ore sintering*) representa la mayor contribución a las emisiones de dioxinas y furanos, por delante de las instalaciones de incineración de residuos urbanos, que han reducido sus emisiones en un 90% en 20 años. El total de emisiones en el año 1985 era de 13700 g I-TEQ de los cuales 10500 g I-TEQ correspondían a fuentes industriales, mientras que para el año 2005 las predicciones del estudio anteriormente citado cifraban en unos 1200 g I-TEQ la contribución de dichas fuentes para un total estimado de entre 1900 y 3700 g I-TEQ, debido a las



incertidumbres de las fuentes no industriales (incendios, quema incontrolada de residuos domésticos, estufas de carbón, etc.).

Figura 2-30. Estimación de la evolución de las emisiones de dioxinas de fuentes industriales en la UE entre los años 1985 y 2005, en g I-TEQ/año (Quaß y col., 2004)

e) Incineradoras de residuos hospitalarios

2000

2005

1985

1995

400

200

1985

1995

2000

f) Incineradoras de residuos peligrosos

2005

400

200

1985

1995

d) Incineradoras de RSU

2000

2005

En España, se han llevado a cabo recientemente inventarios detallados de las emisiones de PCDD/Fs procedentes de diversas fuentes. Según el estudio realizado por Fabrellas y col. (2001), los valores medios de PCDD/Fs en las emisiones gaseosas de las instalaciones de incineración de residuos sólidos urbanos medidos en el período 1997-1999 disminuyeron con respecto a 1996 en más del 90%, al pasar de 20 a 1.2 g I-TEQ/año, siendo el factor de emisión medio calculado en dicho período (considerando las ocho instalaciones de incineración de RSU activas en el período 1997-1999) de 1.06 µg I-TEQ por tonelada de residuo incinerado. Por otra parte, en un completo estudio llevado a cabo por Fabrellas y col. (2005) durante el período 2000-2003 con datos correspondientes al muestreo de las emisiones gaseosas en 41 hornos cementeros (el 70% del total de España) se determinó que las emisiones anuales de PCDD/Fs en este sector eran de 1.07 g I-TEQ/año y el factor de emisión correspondía a 36.5 ng I-TEQ por tonelada de clínker. Otro sector a tener en cuenta es el de la galvanización en caliente, y al respecto, en el inventario realizado por Martínez y col. (2008) los autores estimaron que las emisiones de PCDD/Fs a la atmósfera en este sector en el año 2002 fueron de 0.023 g I-TEQ, mientras que el factor de emisión de las plantas con sistemas de tratamiento de gases fue de 0.030 µg I-TEQ por tonelada de acero galvanizado.

En Estados Unidos, de acuerdo con el inventario de emisiones de PCDD/Fs llevado a cabo por la U.S. EPA (USEPA, 2000), la evolución de dichas emisiones en los años 1987, 1995 y 2000 fue de 13900, 3250 y 1200 g I-TEQ/año, respectivamente, lo que implica una disminución de más del 90% en dicho período. Las instalaciones de incineración de residuos urbanos representaban el 64% de las emisiones de dioxinas y furanos a la atmósfera en el año 1987 con unos 8900 g I-TEQ, mientras que para el año 1995 ya habían disminuido a 1250 g I-TEQ y en el año 2000 el valor era de unos 80 g I-TEQ, lo que supone una reducción del 99% de las emisiones y una contribución de sólo el 7% del total de emisiones de dioxinas y furanos. Esta disminución se debe a las estrictas medidas empleadas para el control de las emisiones de dioxinas. En la actualidad se considera que la quema incontrolada de residuos domésticos constituye la fuente principal de emisión de dioxinas a la atmósfera en los Estados Unidos, con una contribución estimada del 50% del total.

Los PCBs, por su parte, son productos que se han fabricado durante décadas para su utilización como fluidos dieléctricos en transformadores, o como componentes de plaguicidas, pinturas o aislantes. Sin embargo, en 1985 se prohibió su uso y comercialización, y en la Unión Europea se estableció en el año 1996 que todos los equipos que contuvieran PCBs debían ser descontaminados o eliminados antes del año 2010. Las emisiones de PCBs a la atmósfera en los países de la Unión Europea se han reducido de 7.2 a 1.5 toneladas anuales entre los años 1990 y 2003 (Breivik *y col.*, 2006), contribuyendo la incineración de residuos a estas emisiones en unas 0.17 toneladas anuales.

# FORMACIÓN DE PCDD/FS EN PROCESOS DE COMBUSTIÓN

El estudio de la formación de dioxinas y furanos en las instalaciones de incineración se inició a raíz del descubrimiento por parte de Olie de la presencia de estos compuestos en cantidades traza en los gases de combustión emitidos a la atmósfera y en las cenizas volantes de varias plantas de incineración de residuos urbanos en Holanda (Olie *y col.*, 1977).

En los primeros estudios relativos a los procesos de incineración iniciados hace más de dos décadas, se consideraba que las emisiones de PCDD/Fs eran el resultado de las reacciones a altas temperaturas que tienen lugar en la cámara de combustión o bien que estos compuestos, presentes en el residuo de entrada, podían sobrevir a las severas condiciones existentes en dichas cámaras (800-1000°C). Los residuos urbanos contienen cierta cantidad de

dioxinas; como ejemplo, Abad *y col.* (2000) determinaron un valor aproximado en el rango 10-60 ng I-TEQ/kg residuo en las basuras domésticas de entrada a una planta de incineración. Sin embargo, esta posible vía de emisión de dioxinas procedentes de la entrada en el alimento pronto se consideró despreciable puesto que las condiciones de temperatura, tiempo de residencia y nivel de oxígeno en la cámara de combustión debían de ser suficientes, en principio, para asegurar una destrucción casi total de estos compuestos, como posteriormente se ha comprobado en diversas plantas incineradoras (Johnke y Stelzner, 1992). Otra evidencia para considerar esta vía como despreciable es el hecho de que la distribución de congéneres e isómeros de PCDD/Fs es distinta a la salida de la cámara de combustión con respecto a la del residuo de entrada, lo que indica que estos compuestos se destruyen y se vuelven a formar.

Las investigaciones apuntaron, pues, a que la formación de dioxinas y furanos tendría lugar a temperaturas más bajas a la salida de la cámara de combustión (zona de postcombustión), en fase gas y a partir de compuestos precursores formados en la cámara de combustión. Esta vía de formación, denominada formación homogénea en fase gas a partir de precursores, considera que la formación de PCDD/Fs tiene lugar a 500-800°C a partir de posibles compuestos clorados formados en la zona de combustión como resultado de las reacciones de pequeños radicales de hidrocarburos clorados. Diversos estudios han demostrado que la pirólisis y combustión en fase gas de compuestos tales como PCBs, clorobencenos o clorofenoles genera PCDD/Fs (Buser, 1979, Evans y Dellinger, 2005, Sidhu y col., 1995, Weber y Hagenmaier, 1999). Sin embargo, tras las primeras investigaciones se consideró que esta vía de formación era insuficiente, pues la velocidad de formación de PCDD/Fs en fase gas según los modelos cinéticos teóricos a partir de precursores era demasiado lenta para explicar el nivel de emisiones observadas en las incineradoras (Shaub y Tsang, 1983), y así, estos autores sugirieron que las cenizas volantes podían ser catalizadoras de las reacciones de formación de dioxinas, y que estas reacciones podían tener lugar a temperaturas más bajas (200-500°C). Esto fue confirmado en trabajos posteriores por autores como Vogg y Stieglitz (1986) y Hagenmaier y col. (1987). Los primeros observaron que calentando cenizas volantes con PCDD/Fs en el rango de temperaturas de 120 a 600°C, la concentración de estos compuestos en las cenizas aumentaba en varios órdenes de magnitud, presentando un máximo alrededor de 300°C, mientras que los segundos autores resaltaron la importancia de la presencia de cloruros de metales como el cobre en el papel de especies activas de la catálisis. Con dichos estudios se reveló la importancia de los equipos captadores de partículas en las plantas de incineración como favorecedores involuntarios de la formación

de PCDD/Fs, pues el tiempo de residencia de las partículas en contacto con los gases de combustión puede ser elevado, al quedar depositadas en los filtros o precipitadores electrostáticos mientras el gas circula. Estudios posteriores han demostrado que en las plantas de incineración, efectivamente, tras la zona de enfriamiento y tratamiento de los gases la concentración de PCDD/Fs en el gas es mayor que la existente a la salida del horno de combustión (Kim *y col.*, 2007). Recientes trabajos parecen indicar, sin embargo, que la formación homogénea en fase gas a partir de precursores puede ser una ruta más importante de lo que en un principio se consideró (Babushok y Tsang, 2003, Huang y Buekens, 1999).

La formación de PCDD/Fs a partir de precursores sobre la superficie de las cenizas volantes a temperaturas bajas se conoce como la vía de *formación catalítica heterogénea a partir de precursores*. Existe una gran cantidad de trabajos que han estudiado las reacciones de formación catalítica de PCDD/Fs sobre cenizas volantes a partir de diversos precursores como clorofenoles (Karasek y Dickson, 1987, Khachatryan y col., 2007, Milligan y Altwicker, 1996, Tuppurainen y col., 2003), clorobencenos (Altwicker y col., 1992), acetileno y HCl (Froese y Hutzinger, 1996) o acetileno y CuCl<sub>2</sub> (Taylor y col., 2000), por citar algunos ejemplos. En general, se ha observado que esta ruta de reacción favorece la formación de PCDDs frente a PCDFs, como por ejemplo mediante la reacción de condensación de dos clorofenoles.

Poco después de descubrirse la importancia de las cenizas volantes en la formación de dioxinas a partir de precursores, el grupo de investigación de Stieglitz comprobó que la simple presencia de materia carbonosa particulada (hollín) junto con cloruros metálicos como el CuCl<sub>2</sub> en las cenizas volantes, era suficiente para generar una gran variedad de compuestos aromáticos clorados (ClBzs, ClPhs, PCBs, PCDD/Fs, etc.) al calentar las cenizas a 300°C en atmósfera de aire (Stieglitz *y col.*, 1989a, Stieglitz *y col.*, 1989b). A este mecanismo de producción de compuestos clorados a partir del carbón presente en las cenizas volantes se le denominó *síntesis de-novo*. Según este mecanismo, las PCDD/Fs son subproductos de la degradación térmica oxidativa del carbón presente en las cenizas volantes (4-5% en peso), proceso que es catalizado por cloruros metálicos a temperaturas en el rango de 200-400°C para generar principalmente CO y CO<sub>2</sub> (Milligan y Altwicker, 1993). En términos generales puede decirse que la macromolécula representativa del residuo carbonoso está constituida por unidades poliaromáticas con sustituyentes alifáticos unidas entre sí por cadenas alifáticas y unidades hidroaromáticas.

Tanto la composición de las cenizas volantes como la morfología del carbón son parámetros importantes para entender el mecanismo de la degradación térmica oxidativa en la síntesis de-novo (Collina y col., 2000, Stieglitz, 1998). Un carbón con estructura grafítica no genera PCDD/Fs, sino que es necesario que su estructura esté parcialmente degradada, ya que la presencia de sitios activos donde pueda ser atacado es mayor en este último caso. Por otro lado, los cloruros metálicos son fundamentales en la síntesis de-novo: no sólo aceleran la degradación térmica oxidativa del carbón (Conesa y col., 2002), sino que catalizan la cloración de la estructura carbonosa: si bien el cloro puede provenir de la fase gas como HCl, Cl<sub>2</sub> o radicales Cl· (Addink y col., 1995a, Gullett y col., 1998), parece ser que el propio cloro de las cenizas volantes presente en los cloruros metálicos es el agente de cloración dominante (Wikström y col., 2003b). La cloración y oxidación del carbón son procesos dificilmente separables. Se ha observado también que la formación de PCDFs prevalece en la síntesis denovo respecto a la de PCDDs, y al respecto, los trabajos de Fullana y col. (2004), lino y col. (1999) y Wilhelm y col. (2001) sugieren que la presencia de PAHs adsorbidos en la superficie carbonosa podría ser la verdadera fuente precursora de los compuestos aromáticos clorados en las estructuras carbonosas.

A lo largo de los últimos 15 años se han realizado multitud de estudios para intentar determinar los mecanismos de las reacciones heterogéneas sobre la superficie de las cenizas volantes para generar PCDD/Fs a partir tanto de precursores como por síntesis de-novo. Diversos trabajos han estudiado la importancia relativa de ambas vías (Addink *y col.*, 1995b, Altwicker, 1996, Dickson *y col.*, 1992, Hell *y col.*, 2001, Luijk *y col.*, 1994, Wikström *y col.*, 2004), sugiriendo la mayoría de ellos que ambos procesos son complementarios y pueden operar simultáneamente. Sin embargo, algunos autores (Huang y Buekens, 1995) defienden que, a pesar de que ambas vías de reacción son posibles a escala laboratorio, lo más probable es que en las incineradoras la formación por síntesis de-novo sea la vía principal, puesto que con las concentraciones de precursores que se encuentran en ellas los modelos teóricos predicen una velocidad de formación de PCDD/Fs a partir de precursores mucho menor que la correspondiente a la síntesis de-novo y, por otra parte, la relación entre las cantidades de dioxinas y furanos observadas en las incineradoras es menor que la unidad, lo que concuerda también con la formación por síntesis de-novo.

Existen otros aspectos relacionados con las emisiones de dioxinas en los procesos de incineración que también han sido estudiados en diversos trabajos, como por ejemplo el

aumento de la formación de dioxinas durante el funcionamiento no estacionario (puesta en marcha, cambio en la composición del alimento, etc.) de las incineradoras (Hunsinger *y col.*, 2003, Zimmermann *y col.*, 2001), la determinación de ciertos compuestos que pueden ser utilizados como indicadores de las concentraciones de PCDD/Fs en los gases de emisión (Ryu *y col.*, 2004) o la formación de dioxinas y furanos clorados y bromados mixtos (Söderström y Marklund, 2004).

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# 2.5. TRATAMIENTO DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN DE RESIDUOS

Los gases procedentes de la incineración, incluso en una combustión eficiente, pueden estar contaminados por partículas (cenizas volantes), compuestos gaseosos (HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.), compuestos de metales pesados y productos de combustión incompleta (PACs, dioxinas, etc.), por lo que los sistemas de depuración deben contemplar simultáneamente varios objetivos de eliminación, diseñándose para unos niveles de eficacia elevados, a fin de cumplir los límites de emisión legalmente establecidos que recoge el Anexo V la Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo relativa a la incineración de residuos, y que se muestran en la Tabla 2-8.

Contaminante	Límite (mg/Nm <sup>3</sup> )	Contaminante	Límite (mg/Nm <sup>3</sup> )	
Partículas totales <sup>(1)</sup>	10	CO <sup>(1)</sup>	50	
Carbono orgánico total <sup>(1)</sup>	10	Cd+T1 <sup>(2)</sup>	0.05	
HCl <sup>(1)</sup>	10	Hg <sup>(2)</sup>	0.05	
HF <sup>(1)</sup>	1	Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Va (total) <sup>(2)</sup>	0.05	
SO <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	ver <sup>50</sup> tat	PCDD/F (ng I-TEQ/ Nm <sup>3</sup> ) <sup>(3)</sup>	0.1	
$NO_x^{(1)}$	200*-400**	1		
<ul> <li><sup>(1)</sup> Valores medios diarios</li> <li><sup>(2)</sup> Valores medios medidos en un período de 30 min-8 h</li> <li><sup>(3)</sup> Valores medios medidos en un período de 6-8 h</li> <li>* Para instalaciones existentes de capacidad nominal &gt;6 ton/h o para instalaciones nuevas</li> <li>** Para instalaciones existentes de capacidad nominal &lt;6 ton/h</li> <li>Todos los valores referidos a 273 K, 101 3 kPa y 11% de orígeno en base sega</li> </ul>				

Tabla 2-8. Valores límite de emisión a la atmósfera para instalaciones de incineración de residuos según la Directiva 2000/76/CE (UE, 2000)

# 2.5.1. Eliminación de gases ácidos y partículas

La eliminación de los gases ácidos y partículas constituye una etapa fundamental del proceso de depuración de los gases. Para conseguir ese objetivo no existe una solución única, dependiendo ésta de las características específicas de la planta, el tipo de residuos y las condiciones de operación. Dicha estructura responde a tres modelos básicos, según que la depuración se lleve a cabo por vía seca, vía semi-seca o vía húmeda.

La Figura 2-31 presenta un esquema típico de tratamiento de los gases por *vía seca*. Este tipo de tratamientos es barato y evita la producción de aguas residuales (siempre que el enfriamiento de las cenizas fijas se lleve a cabo con aire), pero el volumen de residuos sólidos resulta mayor, ya que en la eliminación de gases ácidos por esta vía se trabaja con una dosificación de reactivo mayor, a pesar de lo cual la eficacia suele ser menor que por vía húmeda.

La primera etapa suele ser la eliminación de los gases ácidos por reacción con Ca(OH)<sub>2</sub> o CaCO<sub>3</sub>, que se inyectan en polvo. La baja reactividad de la cal obliga a utilizar dosis de hasta 1.5-2 veces la estequiométrica. Los sólidos procedentes de esta etapa, junto con las propias cenizas volantes del propio gas, se retienen mediante algún sistema de captación de partículas que opere por vía seca y proporcione una alta eficacia.



Figura 2-31. Depuración de gases por vía seca (Rodríguez-Jiménez, 1999)

Entre los sistemas de eliminación de partículas más habituales se encuentran los siguientes:

- Los *ciclones* (Figura 2-32a) se utilizan para la eliminación de las partículas más grandes. La corriente gaseosa se introduce por la parte superior y es forzada a circular en espiral, lo que provoca el choque de las partículas con las paredes debido a la fuerza centrífuga y su posterior caída por gravedad. Estos equipos presentan un 95% de eficacia para partículas con diámetros comprendidos entre 5 y 20 μm.
- Los precipitadores electrostáticos (Figura 2-32b) se basan en el hecho de que las partículas en movimiento a través de una región de potencial electrostático elevado con gas ionizado tienden a cargarse, siendo atraídas hacia una zona con cargas del signo opuesto, donde pueden recogerse. Estos equipos pueden presentar una eficacia

del 99.9% en la eliminación de partículas en el rango 0.1-5 µm, siendo importante su limpieza periódica, pues la acumulación de polvo puede provocar chispas.

Los filtros de mangas (Figura 2-32c) también son muy eficaces para la eliminación de partículas pequeñas, y consisten en unas mallas a través de las cuales se hace pasar el gas, quedando retenidas las partículas sólidas. La eliminación de éstas se consigue haciendo pasar gas en sentido contrario o por vibración mecánica. Estos equipos presentan un límite superior de temperatura de unos 250°C por razones técnicas (material de la tela filtrante) y de seguridad (inflamabilidad), pero por otro lado mejoran la eficacia de eliminación de gases ácidos, ya que la reacción continúa sobre las partículas de cal retenidas en el medio filtrante atravesado por el gas. Al igual que en los precipitadores electrostáticos, aquí resulta importante limitar el tiempo de contacto de las partículas sólidas con el gas, puesto que un contacto más prolongado aumenta el riesgo de formación de dioxinas.



Figura 2-32. Esquema de funcionamiento de un ciclón (a), un filtro electrostático (b) y un filtro de mangas (c)

En el *sistema semi-seco* se hace reaccionar en un reactor una lechada de cal al 15-20% con el gas que contiene las partículas sólidas. El reactivo básico es previamente atomizado para ser inyectado en forma de microgotas. El agua se evapora, con lo que a la vez se enfrían los gases, y los contaminantes se capturan en partículas de polvo seco que pueden captarse con un filtro. En este caso el consumo de cal es inferior al de la inyección de reactivo seco y no hay formación de residuos líquidos. Este sistema es el más utilizado en las plantas de incineración en España.

Por su parte la *vía húmeda* (Figura 2-33) es el sistema más eficiente en la depuración de gases ácidos, pero no evita la producción de residuos sólidos y se ha de hacer frente a los problemas de aguas residuales derivadas de su empleo.

La depuración por vía húmeda consta, en un primer paso, de un colector de partículas húmedo, de tipo Venturi o cámara de rociado. Estos sistemas de retención de partículas consiguen también una disminución parcial de HCl, que, no obstante, resulta insuficiente, por lo que tras esta primera etapa los gases pasan a través de una torre de absorción, bien de relleno o de platos, en la que se hace circular agua en contracorriente o una disolución alcalina. Las torres de relleno suelen ser más eficaces, pero las de platos se comportan mejor y son de más fácil mantenimiento. El empleo de una disolución alcalina es preferible si las concentraciones de gases ácidos son mayores o hay Cl<sub>2</sub> presente (en este último caso conviene utilizar NaOH), mientras que si los gases están contaminados por Hg es preferible utilizar agua, pues la eficacia de retención del mismo mejora a pH menores. Por otro lado, la retención de SO<sub>2</sub> se puede llevar a cabo en la misma torre de absorción que la del HCl, en cuyo caso se utilizan torres de platos y disoluciones de Ca(OH)<sub>2</sub>.



Figura 2-33. Depuración de gases por vía húmeda (Rodríguez-Jiménez, 1999)

## 2.5.2. Eliminación de óxidos de nitrógeno

Para la eliminación de los óxidos de nitrógeno en las instalaciones de combustión de residuos existen dos métodos de tratamiento de los gases que son los más utilizados, y ambos se basan en empleo de  $NH_3$  para la reducción de los  $NO_x$  a  $N_2$  y agua.

- Reducción selectiva no catalítica (SNCR): la inyección de NH<sub>3</sub> se realiza directamente en la cámara secundaria de combustión a temperaturas de 750-950°C. La eficacia que se consigue es del 90%, y tiene la ventaja de que es un proceso simple, con un coste de inversión relativamente bajo y además inhibe la formación de dioxinas, aunque presenta los inconvenientes de un alto exceso de NH<sub>3</sub> requerido y la posible presencia de compuestos amoniacales en los residuos finales (Figura 2-34).
- *Reducción selectiva catalítica* (SCR): en este caso la inyección de NH<sub>3</sub> se realiza en la parte final de la instalación y los gases se hacen reaccionar a través de un catalizador sólido de óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>) en un rango de temperaturas más bajo (200-300°C). La eficacia es mayor y los catalizadores también son válidos para la destrucción de dioxinas, pero los costes son mayores y además se ha de asegurar que los gases lleguen al catalizador libres de metales pesados (Pb, As, etc.) que pudieran envenenarlo (Figura 2-35).



Figura 2-34. Esquema del proceso SNCR de reducción de NO<sub>x</sub> (VonRoll-Inova, 2004a)



Figura 2-35. Esquema del proceso SCR de reducción de NO<sub>x</sub> (VonRoll-Inova, 2004a)

Existen otros métodos de reducción de  $NO_x$  que se emplean en los procesos de combustión en general, que pueden tener lugar a temperaturas más elevadas incluso que los de la incineración de residuos. Entre estos se encuentra el denominado "*reburning*". Básicamente consiste en adicionar un combustible (gas natural u otros hidrocarburos) en la zona inmediatamente posterior a la de combustión para crear un ambiente reductor donde los  $NO_x$  que se han formado a altas temperaturas puedan ser parcialmente reducidos a  $N_2$  por la acción de los radicales de los hidrocarburos. Finalmente, se inyecta aire para completar la combustión de todos los productos (Bilbao *y col.*, 1997). En la actualidad una de las líneas de investigación relativas a este proceso consiste en estudiar la viabilidad de este método en procesos térmicos que tengan lugar a temperaturas menores de 1200°C.

## 2.5.3. Eliminación de dioxinas y furanos clorados

La importante reducción de las emisiones de dioxinas y furanos en las instalaciones de incineración de residuos en las últimas décadas para cumplir con las exigentes normativas (0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> en el caso de los países europeos) ha sido posible gracias al desarrollo de numerosas investigaciones que han arrojado luz sobre los mecanismos de formación y destrucción de dichos compuestos y al establecimiento de nuevas tecnologías de tratamiento de gases derivadas de aquéllas.

En general, los métodos para la reducción de PCDD/Fs en las emisiones gaseosas de las incineradoras se pueden agrupar en dos categorías: técnicas de *eliminación* (una vez

formadas) y técnicas de *prevención* (para evitar su formación). En la actualidad sólo las primeras han demostrado su eficacia a nivel de planta, mientras que de la aplicación de las segundas se han obtenido resultados en ocasiones contradictorios a pesar de que, en teoría, estas técnicas podrían considerarse más económicas y eficaces que aquéllas. Entre las técnicas de eliminación, recopiladas por Buekens y Huang (1998), se encuentran las siguientes:

- Eliminación de PCDD/Fs en los gases de salida: es la opción más habitual en las incineradoras, y consiste básicamente en la combinación de un sistema de lavado de gases con inyección de cal, un filtro de mangas y la inyección de carbón activo (habitualmente en la propia corriente de gases o también como lecho fijo). Mediante esta técnica se pueden capturar además metales pesados como el mercurio. Las eficacias de captura son mayores del 95%. Dentro de este grupo, otra alternativa de eliminación en los gases de salida es la destrucción catalítica utilizando los propios catalizadores SCR de los NO<sub>x</sub> (Wang *y col.*, 2007). El problema de esta última técnica es que, para evitar la formación de dioxinas por síntesis de-novo, se ha de recalentar la corriente de gases por encima de 300°C antes de que entre al catalizador, con el gasto energético que ello conlleva. Los sistemas actuales, por lo general, no son lo suficientemente eficaces para trabajar por debajo de 200°C.
- Tratamiento de las cenizas volantes para la destrucción de PCDD/Fs. En este caso se emplean tratamientos térmicos o químicos, siendo los primeros los más comunes. Los tratamientos térmicos pueden ser en atmósfera inerte a una temperatura relativamente baja (a 300°C durante 2 h la descomposición es del 90%) o en atmósfera oxidativa, en cuyo caso se requieren temperaturas altas (>600°C) para evitar la síntesis de-novo. Según algunos autores, la degradación de las PCDD/Fs implica reacciones de descomposición y decloración, actuando estos mecanismos de forma independiente en función de la adsorción física o química de los reactivos (Collina y col., 1995).

Entre las posibles técnicas de prevención destacan:

– Prevención de la formación de PCDD/Fs en la zona de postcombustión. Las técnicas que se pueden emplear son: un rápido enfriamiento de los gases de salida de la combustión para minimizar el tiempo en el que éstos permanecen en el intervalo crítico de temperaturas de máxima formación de dioxinas (250-400°C) –si bien, en este caso, se pierde eficiencia energética en el proceso–, la eliminación periódica de las cenizas volantes en los filtros y las paredes de los tubos de intercambio de calor, la inyección de inhibidores orgánicos de la actividad catalítica de las cenizas volantes (trietanolamina, 2-aminoetanol) y la inyección de aditivos inorgánicos tales como adsorbentes alcalinos, peróxido de hidrógeno, amoníaco o compuestos de azufre; la eficacia de estos últimos se basa en que pueden disminuir el cloro disponible y reducir la actividad catalítica de los metales tales como el cobre de las cenizas volantes (Raghunathan y Gullett, 1996). En relación a esto, se ha comprobado que la formación de PCDD/Fs disminuye en presencia de una mayor concentración de SO<sub>2</sub> en los gases de combustión, debido a la sulfatación de las cenizas volantes (Hunsinger *y col.*, 2007).

- Mejora de las condiciones de combustión. Esto implica optimizar el diseño de las cámaras de combustión, asegurando una temperatura lo suficientemente alta y un grado de turbulencia de los gases que permita un contacto eficaz con el oxígeno. De este modo se evitaría la formación de productos de combustión incompleta precursores de la formación de PCDD/Fs. También aquí se incluye la adición de inhibidores como los citados anteriormente.
- Control de la composición y propiedades del residuo. En la bibliografía se pueden encontrar una gran variedad de estudios cuyo objetivo ha sido determinar si existe una relación entre el nivel de cloro contenido en los residuos del alimento de entrada (como el PVC) y los niveles de emisión de dioxinas a la salida, tanto a escala de laboratorio como en plantas de incineración. Por lo general, los estudios a escala de laboratorio muestran una correlación positiva (Hatanaka y col., 2000, Katami y col., 2002, Yasuhara y col., 2001), mientras que las medidas obtenidas en instalaciones de incineración no son concluyentes. Al respecto, el estudio más completo corresponde al llevado a cabo por Rigo y Chandler (1998), en el cual los autores analizaron estadísticamente las mediciones de PCDD/Fs en los gases de salida de más de 90 instalaciones de incineración, no siendo posible determinar una relación clara entre el contenido en cloro del alimento y las emisiones de dioxinas; sin embargo, en un reciente trabajo la conclusión obtenida tras un análisis de 17 instalaciones de diferentes tipos de combustión es que existe una tendencia lineal entre el contenido de cloro y cobre del material incinerado y las emisiones de dioxinas y furanos (Thomas y McCreight, 2008), si bien el efecto del cloro y cobre por separado no se pudo

determinar. En general, parece ser que a los niveles de cloro habituales en las incineradoras (menos del 1% en peso respecto al residuo total), la eliminación en el alimento de compuestos con cloro como el PVC no afectaría a las emisiones de PCDD/Fs (Wikström y col., 1996). El efecto sobre dichas emisiones de otros compuestos inorgánicos clorados que aparecen en los residuos domésticos -y por tanto, en las incineradoras- tales como el NaCl, es igual de importante, como queda demostrado en diversos trabajos (Hatanaka y col., 2000, Wikström y Marklund, 2001, Yasuhara y col., 2001). No sólo eso, sino que la opinión mayoritaria es que cualquier posible relación existente entre el cloro introducido en el alimento y la cantidad de dioxinas formadas en las instalaciones de incineración queda enmascarada por otros factores más determinantes como pueden ser las condiciones de operación en la cámara de combustión y en los equipos de tratamiento de gases o las imprecisiones de las medidas realizadas (USEPA NAS, 2003), y según se ha comprobado en otros trabajos, la presencia de cenizas volantes también tiene un efecto mayor sobre la formación de dioxinas que el nivel de cloro en el gas de combustión (Takasuga y col., 2000). La eliminación de metales en el residuo de entrada, sin embargo, sí que podría tener un efecto beneficioso más apreciable.

> Universitat d'Alacant Universidad de Alicante
## 2.6. SITUACIÓN ACTUAL DE LA COMBUSTIÓN DE RESIDUOS EN ESPAÑA Y LA UE

En la Figura 2-36 se muestra el número de instalaciones de combustión de residuos urbanos y la cantidad de residuos valorizados energéticamente en la Unión Europea en el año 2005, según la Confederación Europea de Plantas de Recuperación Energética de Residuos (CEWEP, 2007). En el año 2005 existían un total de 418 plantas que trataban una cantidad de 59 millones de toneladas de RSU. Teniendo en cuenta que la cantidad total de residuos sólidos urbanos generados es de unos 230 millones de toneladas, esto significa que alrededor del 25% de los residuos urbanos son valorizados energéticamente. La mayoría de las plantas se concentran en unos pocos países; por ejemplo, Francia, Alemania e Italia suman 240 plantas (el 57% del total), y países como Suiza, Suecia y Dinamarca poseen unas 30 plantas cada uno.



Figura 2-36. Situación de las plantas de valorización energética de residuos en Europa (CEWEP, 2007)

En cuanto a la situación en España, los datos del año 2007 de la Asociación Empresarial de Valorización Energética de Residuos Sólidos Urbanos (AEVERSU) indican que en la actualidad existen diez instalaciones de valorización energética de RSU tal y como se detalla

en la Tabla 2-9, siendo su capacidad total de tratamiento de unas 2 millones de toneladas al año y su producción energética de unos 250 MW.

Localización	Explotación	Fecha de apertura	Capacidad (t/año)
Barcelona	Tersa	1975	315 000
Girona	Trargisa	1984	35 000
Tarragona	Sirusa	1991	150 000
Mataró (Barcelona)	TRM	1994	160 000
Melilla	Remesa	1996	31 000
Madrid	Tirmadrid	1997	295 000
Palma de Mallorca	Tirme	1997	300 000
Cerceda (La Coruña)	La Coruña) Sogama		479 000
Bilbao	VTR	2005	240 000
Meruelo (Cantabria)	Urbaser	2006	96 000

Tabla 2-9. Plantas de combustión de residuos sólidos urbanos en España (AEVERSU, 2007)

Según datos del Ministerio de Medio Ambiente, la generación total de residuos sólidos urbanos en España en el año 2003 fue de 21.5 millones de toneladas (Greenpeace, 2006), es decir, aproximadamente 1.4 kg por persona y día. En la Figura 2-37 se detalla la contribución de cada una de las opciones de tratamiento de dichos residuos. El vertido controlado es la opción mayoritaria, pues el 53.3% de los residuos urbanos generados en el año 2003 tuvieron este destino. El compostaje constituyó la opción para el 26.7% del total de los residuos urbanos generados, la recogida selectiva el 8.4% y la valorización energética el 7.6%. En vertederos incontrolados terminaron unas 840 000 toneladas de residuos urbanos (el 3.9% del total generado).



Figura 2-37. Sistemas de tratamiento de los residuos en España (2003) (Greenpeace, 2006)

A modo comparativo, en Estados Unidos la generación de residuos sólidos urbanos en el año 2005 fue de 246 millones de toneladas, es decir, unos 2.2 kg por persona y día, de las cuales 33 millones de toneladas (un 14%) fueron tratadas en las 88 plantas de combustión de residuos existentes en dicho país (USEPA, 2006).

# Objeto y fases de la investigación





### 3. OBJETO Y FASES DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo pretende profundizar en el conocimiento de los procesos de degradación térmica de tres de los polímeros más utilizados: polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC) y policloropreno (PCP), con especial interés en la cinética de la descomposición térmica y en los productos contaminantes generados, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidativa. De esta manera, este estudio puede servir de ayuda a la hora de evaluar la posibilidad de gestionar los residuos plásticos en instalaciones de pirólisis o de combustión como método de aprovechamiento de dichos residuos.

La vía más común de tratamiento de residuos plásticos es el envío a vertedero, pero esto no supone ningún aprovechamiento de los mismos. Las políticas de gestión de residuos de la Unión Europea se dirigen a incentivar la recuperación de los residuos plásticos mediante tratamientos como el reciclado mecánico, el reciclado químico y la recuperación energética. Cada uno de estos procesos puede ser más o menos ventajoso dependiendo de distintos factores, por lo que es necesario estudiar en cada caso el comportamiento de los diversos residuos plásticos. El presente trabajo se ha centrado en las dos últimas opciones indicadas, en concreto en el estudio de la descomposición térmica a temperaturas elevadas tanto en atmósfera inerte (pirólisis) –una opción de reciclado químico, cuyo fin es obtener nuevos productos químicos– como en atmósfera oxidativa (combustión) –para el aprovechamiento energético del material en instalaciones de valorización energética de residuos–.

Los residuos plásticos tienen la ventaja respecto a otros residuos de que su poder calorífico es elevado, de ahí la importancia de considerar la vía de tratamiento del aprovechamiento energético. Sin embargo, los tratamientos térmicos en general conllevan la aparición no deseada de ciertos compuestos orgánicos contaminantes, normalmente conocidos como productos de combustión incompleta, muchos de los cuales son compuestos aromáticos.

La decisión de estudiar los tres materiales seleccionados (PE, PVC y PCP) responde a diversas razones: en primer lugar, el PE es el polímero más consumido de todos, y por tanto el que se encuentra en mayor proporción en los residuos plásticos. El PVC es el tercer polímero más empleado tras el polietileno y el polipropileno, y su interés radica, además, en la particularidad de ser un polímero clorado. Los tratamientos térmicos (pirólisis, combustión) provocan en su caso la aparición de compuestos gaseosos clorados como el cloruro de hidrógeno (HCl) y de otros compuestos que, aunque minoritarios, presentan una gran

toxicidad, como las dioxinas y furanos clorados (PCDD/Fs). Por último, el PCP es otro polímero clorado muy importante, conocido comúnmente con el nombre comercial de neopreno, que se ha estudiado a modo comparativo con respecto al PVC.

Existen numerosas referencias bibliográficas relativas a la descomposición térmica del PE y del PVC, pero normalmente el estudio de estos materiales se ha centrado en el proceso de pirólisis, y no en la combustión o degradación térmica oxidativa, de ahí la novedad del presente trabajo. En cuanto al PCP, apenas existen estudios referentes al análisis de los compuestos contaminantes generados.

Por último, es importante evaluar la posibilidad de retención del HCl generado en la pirólisis y combustión de polímeros clorados como el PVC, pues la presencia de este gas puede ser un factor importante en la formación de compuestos aromáticos clorados en los procesos térmicos. Existen otros factores, como la presencia de cenizas volantes (*fly ash*) en la zona de postcombustión de las instalaciones incineradoras, o la capacidad reactiva del oxígeno en los gases de combustión, que también son determinantes en la formación de compuestos aromáticos clorados, como los clorobencenos. Estos últimos compuestos son conocidos precursores de las PCDD/Fs, y ya que se ha demostrado que pueden utilizarse como posibles indicadores de la concentración de las PCDD/Fs y su determinación es más sencilla que la de estos compuestos, se ha decidido estudiar de forma combinada el efecto de los factores anteriormente citados sobre la formación de clorobencenos, de lo cual, por otra parte, no se han encontrado referencias bibliográficas específicas.

El desarrollo del presente trabajo se ha dividido en las diferentes partes que se enumeran a continuación:

En primer lugar, se ha estudiado la *cinética de la descomposición térmica primaria* del PE, PVC y PCP mediante la realización de experimentos de TG-MS. Se han llevado a cabo experimentos en distintas atmósferas, inertes y oxidativas, trabajando a distintas velocidades de calentamiento de las muestras tanto en condiciones dinámicas como dinámicas+isotermas. A partir de los datos de pérdida de masa de las muestras en función de la temperatura, se han propuesto modelos cinéticos de descomposición en el caso del PVC y del PCP. El caso del PE es especial, como se comenta en esta memoria.

- En segundo lugar, se han realizado experimentos de pirólisis y combustión en un horno horizontal a escala de laboratorio a distintas temperaturas de operación entre 500 y 1000°C con objeto de determinar el mayor número posible de compuestos volátiles y semivolátiles generados a partir de los tres polímeros estudiados (*reacciones primaras y secundarias a altas temperaturas*). Los compuestos identificados se han clasificado atendiendo a su comportamiento en función de la temperatura y de la atmósfera de reacción, observándose para estos compuestos ciertas tendencias similares independientes del polímero estudiado. Además, se han propuesto posibles vías de formación de compuestos tóxicos tales como PAHs, clorobencenos, clorofenoles o PCDD/Fs.
- Una vez estudiada la descomposición primaria de los polímeros y las reacciones secundarias a altas temperaturas, se ha abordado el estudio de la *captura del cloruro de hidrógeno generado* en la pirólisis de PVC por medio de distintos compuestos como el CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaO. Mediante experimentos de TG-MS se ha analizado la evolución de la pérdida de masa de las muestras con la temperatura y la señal emitida de HCl. Los experimentos se han realizado con distintas cantidades de los compuestos de calcio para así evaluar tanto su capacidad como su eficacia en la retención del HCl.
- Por último, con el montaje de un sistema formado por varios hornos en serie se ha estudiado el efecto de diversos parámetros de operación, como la presencia de HCl y O<sub>2</sub> en la atmósfera de reacción y el efecto catalítico de cenizas volantes sobre la formación de clorobencenos a bajas temperaturas en la pirólisis de PVC (*reacciones catalíticas de postcombustión a bajas temperaturas*).







### 4. MATERIALES Y EQUIPOS

En este capítulo se describen las propiedades de los materiales estudiados y los equipos experimentales utilizados para la realización de los diferentes experimentos llevados a cabo en el presente trabajo.

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

### 4.1.1. Polietileno

El material empleado ha sido polietileno de alta densidad (HDPE) del tipo 10062E suministrado por la empresa Dow.

La caracterización del material, cuyos resultados aparecen en la Tabla 4-1, se realizó mediante el análisis de las siguientes propiedades:

- Análisis elemental para la determinación del contenido en C, H, N y S de la muestra en un equipo Carlo Erba EA 1112, mediante la combustión de la misma y posterior detección del CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O formados.
- Contenido en cenizas, mediante la calcinación en mufla a 850°C durante 7 h.
- Contenido en humedad, mediante el secado en estufa a 105°C durante 12 h.
- Poder calorífico inferior (PCI), mediante combustión en una bomba calorimétrica Leco AC-350.
- Distribución de *tamaño de partícula* (d<sub>p</sub>) en un analizador Coulter LS 230 que permite operar en el rango de 0.4-2000 μm.

Composición	% peso	Composición	% peso
С	85.3	O (por diferencia)	nd
Н	14.7	Cenizas	nd
Ν	nd	Humedad	nd
S	nd		
PCI (kJ/kg)	43140	$\overline{d_p}(\mu m)$	5.0

Tabla 4-1. Caracterización del PE

*nd: no detectado (<0.01%)* 

### 4.1.2. Policloruro de vinilo

Se ha utilizado una resina de PVC Etinox 450 de la empresa Aiscondel, libre de plastificantes, obtenida mediante polimerización en emulsión, con un peso molecular intermedio  $M_w$  de 104000.

Además de las propiedades analizadas en el caso del PE, para el PVC se realizaron también las siguientes medidas, y todas ellas se muestran en la Tabla 4-2:

- Análisis químico elemental mediante Fluorescencia de Rayos X para la determinación de elementos con peso atómico mayor que el del flúor (19). El equipo utilizado fue un espectrómetro automático secuencial de Fluorescencia de Rayos X Philips modelo MagiX PRO. Los resultados obtenidos con esta técnica son semicuantitativos.
- Cromatografía iónica para la determinación del contenido en cloro, con un equipo Dionex DX500. Previamente al análisis, se realizó la combustión de la muestra en la bomba calorimétrica, y el cloro se recogió en una disolución de carbonato/bicarbonato de sodio siguiendo el método 5050 de la US EPA.

UIIIV	CIDIU	<u>it u ma</u>	an
Composición	% peso	Composición	% peso
С	42.3	Na	0.13
Н	5.3	Zn	0.04
Ν	nd	Ca	0.02
S	1.5	K	0.02
Cl	50.6	Si	0.01
O (por diferencia)	0.08	Al	0.01
Cenizas	nd	Humedad	0.2
PCI (kJ/kg)	18380	$\overline{d_p}$ (µm)	6.0

Tabla 4-2. Caracterización del PVC

*nd: no detectado (<0.01%)* 

### 4.1.3. Policloropreno

El policloropreno empleado es de la casa Bayer, tipo Baypren 328-1, con un alto grado de cristalización particularmente apropiado para el uso en adhesivos de contacto. El material

original, en forma de pastillas (Figura 2-21 del capítulo 1) y con una densidad de 1.2 g/cm<sup>3</sup>, fue troceado hasta un tamaño aproximado de 1 mm para llevar a cabo todos los experimentos.

Las propiedades analizadas fueron las mismas que en el caso del PVC, y los resultados se muestran en la Tabla 4-3. En ambos casos, el contenido en oxígeno está calculado por diferencia, pero dado que la incertidumbre estimada en el análisis de elementos como el cloro puede llegar hasta el 5-10%, dicho valor de oxígeno ha de tomarse con precaución.

Composición	% peso	Composición	% peso
С	51.4	Mg	0.22
Н	5.5	Si	0.20
Ν	nd	Ca	0.01
S	0.4	Fe	0.01
Cl	36.0	Cenizas	0.4
O (por diferencia)	6.3	Humedad	0.5
PCI (kJ/kg)	27420	$\overline{d_p}$ (µm)	1000
	1 1 1	1 (:0 010/)	

Tabla 4-3. Caracterización del PCP

nd: no detectado (<0.01%)

### 4.1.4. Compuestos de calcio

Para el estudio de la retención del cloruro de hidrógeno generado en la descomposición térmica del PVC en el capítulo 8 se han utilizado tres compuestos de calcio como sorbentes:

- Carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>) para análisis, pureza del 99%, de la casa Panreac
- Hidróxido cálcico (Ca(OH)<sub>2</sub>) natural, pureza del 90%, de la casa Panreac
- Óxido de calcio (CaO), obtenido por calcinación en mufla a 700°C durante 1 hora del Ca(OH)<sub>2</sub> anterior

La Tabla 4-4 muestra propiedades tales como el tamaño de partícula y la superficie específica de los materiales anteriormente citados.

La determinación del área superficial se llevó a cabo en un equipo volumétrico automático de adsorción física de gases Autosorb-6 y desgasificador Autosorb Degasser, ambos de la marca Quantachrome, utilizando  $N_2$  a 77 K.

Compuesto	$\overline{d_p}$ (µm)	$S_{esp} (m^2/g)$
CaCO <sub>3</sub>	7.8	0.77
Ca(OH) <sub>2</sub>	15.7	9.12
CaO	27.3	11.5

Tabla 4-4. Caracterización de los materiales sorbentes

### 4.1.5. Cenizas volantes (fly ash)

En el capítulo 9 se ha estudiado el efecto de las cenizas volantes sobre la formación de compuestos aromáticos a bajas temperaturas en la pirólisis de PVC. Las cenizas volantes utilizadas fueron suministradas por la U.S. EPA habiendo sido previamente tratadas térmicamente en aire durante 24 horas para eliminar la práctica totalidad de la materia orgánica adsorbida. Se las denomina cenizas volantes oxidadas (*oxidized fly ash*). Las propiedades químicas de estas cenizas están tomadas de Wikström *y col.* (2003a) y se muestran en la Tabla 4-5.

Propiedad	% peso	Propiedad	% peso	Propiedad	% peso
OC <sup>(1)</sup>	0.03	Total PCBs (pmol/g)	nd	Zn	4.46
EC <sup>(2)</sup>	nd	Total ClBzs (pmol/g)	nd	Р	0.59
CC <sup>(3)</sup>	nd	Total ClPhs (pmol/g)	nd	Pb	1.43
Total C	0.03	Si	8.86	Al	2.41
OCl <sup>(4)</sup> (ppm)	99	Fe	1.11	S (ppm)	6.4
Total Cl	5.9	Mg	0.85	$S_{esp} (m^2/g)^{(5)}$	1.50
Total PCDDs (pmol/g)	10	Ca	4.22	pérdida peso en O <sub>2</sub> (600-999°C)	7.8
Total PCDFs (pmol/g)	nd	Cu	0.17		

Tabla 4-5. Propiedades químicas de las cenizas volantes (Wikström y col., 2003a)

<sup>(1)</sup> OC: carbono orgánico, <sup>(2)</sup> EC: carbono elemental, <sup>(3)</sup> CC: carbono en carbonato, <sup>(4)</sup> Cl orgánico <sup>(5)</sup>  $S_{esp}$ : superficie específica, nd: no detectado

### 4.2. TERMOBALANZAS

Los análisis termogravimétricos se han llevado a cabo en dos termobalanzas distintas. Mediante éstas se ha realizado el estudio cinético de la pirólisis y la degradación térmica oxidativa de los materiales midiendo la evolución de la pérdida de masa con la temperatura (capítulo 6) y el estudio de la retención del HCl en la descomposición térmica del PVC (capítulo 8).

Para el estudio de la cinética de descomposición del PVC se empleó una termobalanza Setaram 92-16.18 con analizador de TG-ATD simultáneo (Termogravimetría – Análisis Térmico Diferencial). Esta termobalanza incorpora un detector óptico que registra la desviación de la torsión del portamuestras y envía una señal eléctrica a un motor de torsión que corrige la posición. De este modo, se puede realizar la pesada de la muestra sin que varíe su posición. El portamuestras se encuentra en el interior de un horno cilíndrico vertical por el que circulan los gases (He o mezcla He:O<sub>2</sub>). La medida de la temperatura se realiza con un termopar situado bajo el portamuestras a la menor distancia posible.

Los experimentos de termogravimetría para determinar la cinética de descomposición del PE y del PCP, así como los experimentos de TG-MS (Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas) de los tres polímeros y del estudio de la retención con distintos sorbentes del cloruro de hidrógeno generado en la pirólisis de PVC, se realizaron en una termobalanza Mettler-Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600 con analizador de TG-ATD acoplada a un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum, modelo Thermostar GSD301T. Para los experimentos de termogravimetría se utilizaron N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> como gases portadores, mientras que los experimentos de TG-MS se realizaron en atmósferas de He y He:O<sub>2</sub> 4:1. En esta termobalanza el portamuestras se encuentra en el interior de un horno horizontal.

Cada curva obtenida es el resultado de la diferencia entre la curva correspondiente a la muestra y la de un blanco en las mismas condiciones y en ausencia de muestra. De este modo se elimina el efecto del empuje del gas portador debido al incremento de caudal al aumentar la temperatura del horno. Por otro lado, el buen funcionamiento de ambas termobalanzas se comprobó en cada serie de experimentos mediante la realización de experimentos de pirólisis de Avicel celulosa en He ó  $N_2$  a una velocidad de calefacción de 5°C/min, calculando posteriormente a partir de los datos experimentales de pérdida de masa las correspondientes constantes cinéticas de la degradación térmica, resultando en consonancia con las obtenidas por Grønli y col. (1999).

### 4.3. HORNO HORIZONTAL DE LABORATORIO

Para la determinación de los compuestos emitidos en la pirólisis y combustión de los materiales (capítulo 7) se ha utilizado un reactor horizontal de cuarzo a escala de laboratorio como el que se muestra en la Figura 4-1, y que corresponde al de un equipo AOX Euroglass 1600 con ciertas modificaciones para adaptarlo a las necesidades de la experimentación.



Figura 4-1. Esquema del reactor horizontal de laboratorio y muestreo de los productos de salida

El reactor tubular de cuarzo, de 2.5 cm de diámetro interno y 29 cm de longitud, está situado en el interior de un horno calefactado por unas resistencias eléctricas que rodean la cavidad en la que queda introducido el reactor, y se divide en dos zonas de calefacción independientes de igual tamaño, lo que permite obtener diferentes perfiles de temperatura. Cuando las dos zonas trabajan a la misma temperatura nominal, el perfil de temperaturas que se obtiene es bastante uniforme, como se muestra a continuación. Para la realización de los experimentos se colocó un relleno de anillos tubulares de cuarzo en la segunda mitad del reactor de modo que se favoreciera la mezcla de los productos de descomposición primaria y por tanto, la posibilidad de que tuvieran lugar reacciones secundarias entre ellos para generar nuevos productos.

En la Figura 4-2 se observan los perfiles de temperaturas medidas con un termopar introducido en el interior del reactor desplazándolo a lo largo del mismo, para unas temperaturas nominales de 500, 700, 850 y 1000°C. En esta gráfica, las distancias del eje de abscisas indican la posición relativa con respecto a la parte final del horno (izquierda, en la Figura 4-1) de modo que, por ejemplo, la posición "-20 mm" corresponde al extremo final del reactor (salida de los gases), mientras que la posición "290 mm" representa el punto en el que el reactor queda introducido en el horno por la parte de entrada de la muestra (derecha, en la





Figura 4-2. Perfiles de temperaturas en el horno a diferentes temperaturas nominales

Para la realización de un experimento, en primer lugar se enciende el equipo y se hace circular aire sintético (en los experimentos de combustión) o nitrógeno (en pirólisis) con el caudal deseado, que se mide a la salida. En segundo lugar se selecciona la temperatura nominal correspondiente, y se espera hasta que tanto la temperatura del horno como el caudal de gas se estabilicen. A continuación, la muestra se coloca en una pequeña navecilla ovalada de unos 4 cm de longitud, y ésta a su vez se sitúa en un portamuestras acoplado a una varilla. Esta varilla en su extremo opuesto tiene un imán que se mueve empujado por otro imán externo accionado con un pequeño motor que permite introducir la muestra en el reactor mediante un programa de velocidades controlado.

En la Tabla 4-6 se muestra el programa de velocidades empleado para todos los experimentos. En la primera etapa, la muestra avanza en la navecilla a una velocidad de 5 mm/s desde su posición inical hasta la entrada del horno, donde permanece 10 s. A continuación se introduce a 1 mm/s hasta llegar a la mitad del reactor (etapa 2), permaneciendo allí otros 100 s para asegurar la descomposición total del material. Finalmente, la navecilla regresa a la posición inicial de partida (etapa 3). Realmente, la etapa importante es la segunda.

Etapa	Posición inicial	Posición final	v (mm/s)	Tiempo de espera en posición final (s)
1	inicio	entrada horno (d = 290 mm)	5	10
2	entrada horno	mitad del horno $(d = 150 \text{ mm})$	1	100
3	mitad del horno	inicio	5	-

Tabla 4-6. Programa de velocidades para la introducción de la muestra en el reactor

## **4.4. SISTEMA DE HORNOS PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE** *POSTCOMBUSTIÓN*

El estudio de las reacciones de postcombustión catalizadas por cenizas volantes a partir de los compuestos generados en la pirólisis de PVC (capítulo 9) se ha realizado en el sistema que se muestra en la Figura 4-3.



Figura 4-3. Esquema del sistema de hornos diseñado para el estudio de las reacciones de postcombustión

Este sistema se ha diseñado expresamente para poder variar los diferentes parámetros de reacción considerados en los experimentos, y consta de tres hornos en serie. El primer horno consiste en un reactor tubular de vidrio de 10 cm de longitud y 0.7 cm de diámetro interno donde se sitúa la muestra de PVC que se piroliza a una velocidad controlada de 30°C/min en

atmósfera de helio. Este horno está equipado con un sistema de control de temperatura que produce el perfil de temperaturas indicado en la Figura 4-4.



Figura 4-4. Perfil de temperaturas en el primer horno

Los compuestos generados en el primer horno llegan a un segundo horno en el cual, en primer lugar, han de atravesar una conducción a 300°C en la que en algunos de los experimentos se dispone un lecho con hidróxido cálcico, y tras él se encuentra una zona a una temperatura de 750°C, donde los compuestos sufren reacciones a altas temperaturas. A la salida de esta zona se introduce un flujo adicional, bien de helio o bien de aire, y en algunos experimentos se añade además una cierta cantidad de cloruro de hidrógeno. Todas las líneas de transferencia se mantienen a 300°C para evitar condensaciones en las conducciones.

Por último, el tercer horno se encuentra a 300°C, y en algunos de los experimentos se ha colocado un lecho de cenizas volantes que los compuestos procedentes del horno anterior han de atravesar. A la salida de este horno se sitúa un tubo de cuarzo con resina Amberlita® XAD-2 para recoger los compuestos de interés.



# **M**étodos experimentales y de análisis





### 5. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y DE ANÁLISIS

En este capítulo se describen los equipos utilizados en el pretratamiento y análisis de las muestras obtenidas para la determinación de los compuestos emitidos en los experimentos de pirólisis y combustión de los materiales estudiados.

### 5.1. MUESTREO

El muestreo de los productos generados en la pirólisis y combustión de los materiales en el reactor horizontal de cuarzo (Figura 4-1) se ha llevado a cabo mediante dos técnicas distintas: para los compuestos de presión de vapor elevada (gases y volátiles) el muestreo se realizó mediante bolsas de Tedlar® de 2 litros, y para los compuestos semivolátiles se utilizó resina poliaromática Amberlita® XAD-2. Previamente a su utilización, la resina se lavó mediante una extracción sólido-líquido en un extractor Soxhlet con diclorometano durante 20 horas y se dejó secar al aire. Los compuestos volátiles tienen una temperatura de ebullición en el intervalo de 20-140°C aproximadamente, mientras que se considera que los compuestos semivolátiles son aquellos con una temperatura de ebullición del orden de 140-550°C.

Para cada condición de operación, el muestreo en bolsa de gases se realizó en un experimento diferente al de resina para semivolátiles, recogiendo en cada caso un tipo de compuestos u otro, ya que se observó en pruebas previas que al situar el tubo de resina antes de la bolsa de recogida de gases parte de los compuestos volátiles más pesados (benceno, tolueno, xilenos) condensaban en la resina y no se podían recoger en la bolsa en su totalidad. Los experimentos para la determinación de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas también se realizaron por separado con respecto a los del resto de semivolátiles, pues tanto el tratamiento de la resina tras la recogida de los compuestos como el análisis final es diferente en cada caso, si bien las condiciones de operación y modo de realización de un experimento en el horno horizontal eran las mismas.

Los muestreos con bolsa se realizaron recogiendo los gases y volátiles a la salida del reactor durante un tiempo lo suficientemente grande para asegurar la recogida completa de dichos compuestos. En cada caso se hicieron experimentos previos recogiendo hasta distintos tiempos para determinar el tiempo a partir del cual no se recogían más compuestos. El volumen de muestreo se calculó considerando el tiempo total de recogida y comprobando que

los gases y volátiles producidos durante la reacción no varían en gran medida el valor del caudal medio de entrada del gas ( $N_2$  o aire) al horno. El volumen recogido fue aproximadamente de 1.5-2 litros, dependiendo del experimento.

En los muestreos con resina se colocó un tubo con la resina XAD-2 a la salida del reactor. Los compuestos más pesados que son arrastrados por los gases condensan y/o se adsorben al pasar a través de la resina, quedando retenidos en ésta. La cantidad de compuestos generados depende tanto de las condiciones de reacción como de la cantidad de muestra en cada experimento. Se utilizaron en cada experimento alrededor de 1-2 gramos de resina, y se comprobó mediante la realización de distintos experimentos con cantidades diferentes de resina que la cantidad de resina empleada era suficiente para retener todos los compuestos. Debido a que algunos de los compuestos que se retienen colorean la resina en un tono visible (marrón o negro, dependiendo de las condiciones de reacción), se utilizó una cantidad de resina tal que en la última parte de ella no se observara cambio de color, indicando así que todos los posibles compuestos habían quedado retenidos.

Los compuestos semivolátiles pueden existir tanto en la fase gas (en cuyo caso al salir del horno se enfrían y condensan en la resina) como adsorbidos sobre la superficie de partículas carbonosas generadas en la reacción, que también quedan retenidas en la resina. En la resina se recogen ambas fracciones, por lo que en el presente trabajo no se ha diferenciado entre la contribución de una y otra.

En condiciones de pirólisis, al finalizar cada experimento se observa que el extremo del reactor está manchado debido a que la temperatura es lo suficientemente baja como para que condensen los compuestos semivolátiles más pesados antes de llegar a la resina. En varios de los experimentos se recogieron estos compuestos lavando el reactor con diclorometano tras dejarlo enfriar, pero en el análisis de esta fracción no se observaron compuestos que sí aparecen en la resina, sino sólo algunos hidrocarburos lineales pesados, que de todos modos no han sido incluidos en la lista de compuestos obtenidos en los experimentos, ya que su identificación no era clara con las condiciones de análisis empleadas para el resto de compuestos semivolátiles.

### 5.2. ANÁLISIS DE GASES Y COMPUESTOS VOLÁTILES

Las muestras gaseosas recogidas en las bolsas de Tedlar® no precisan de ningún tratamiento previo a su análisis, y éste se llevó a cabo por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (TCD) y cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID).

# 5.2.1. Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (TCD)

La respuesta del detector de conductividad térmica se basa en comparar la conductividad térmica de la corriente gaseosa que contiene los compuestos a analizar con la de una corriente de referencia del gas portador (en este caso, helio). La diferencia de conductividades a distintos tiempos de retención indica la presencia de los distintos compuestos en dichos tiempos.

Mediante esta técnica se pueden analizar los gases que por su naturaleza no se pueden analizar con FID, como son el  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  y CO, siendo posible detectar en ocasiones el metano y el etano si aparecen en concentraciones lo suficientemente elevadas.

El análisis por cromatografía con TCD se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A equipado con una columna cromatográfica CTR I de Alltech con las condiciones cromatográficas que se muestran en la Tabla 5-1.. Esta columna consta realmente de dos columnas concéntricas empaquetadas: una interna (1.8 m  $\times$  3.2 mm) de una matriz polimérica porosa para la separación del CO<sub>2</sub> de la mezcla aire/CO; y una externa (1.8 m  $\times$ 6.4 mm) de tamiz molecular activado, para la separación de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO. La razón de utilizar una doble columna es que el CO<sub>2</sub> se adsorbe irreversiblemente en el tamiz molecular que sirve para separar O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO, mientras que la columna que separa CO<sub>2</sub> no permite separar el CO del aire (N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) a las temperaturas de trabajo habituales.

Únicamente el  $CO_2$  y el CO se cuantificaron mediante esta técnica, pues tanto el metano como el etano se analizan mejor mediante cromatografía con FID. Para la identificación y cuantificación de los compuestos analizados se realizaron previamente calibrados con patrones de dichos compuestos suministrados en mezclas de gases de la casa Supelco, determinando el tiempo de retención de cada uno de ellos y calculando su factor de respuesta (FR) como la pendiente de la recta de calibrado que relaciona los valores de las distintas cantidades inyectadas frente a las áreas obtenidas en la integración de los picos correspondientes en los cromatogramas. La integración de los picos se realizó mediante el programa informático UNIPAC.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	splitless
Volumen de inyección	250 μL
Corriente del detector	150 mA
Temperatura del inyector	100°C
Temperatura del detector	110°C
Flujo de He en las columnas	40 mL/min
Temperatura del horno	30°C
Tiempo total de análisis	20 min

Tabla 5-1. Condiciones de operación utilizadas en el GC-TCD para el análisis de O2, N2, CO2 y CO

### 5.2.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID)

En el detector de ionización de llama tiene lugar la ignición en una pequeña llama de  $H_2/aire$  de los distintos compuestos que llegan arrastrados por el gas portador, generando iones y electrones que producen una corriente al aplicar una diferencia de potencial entre la llama y un electrodo colector. Este detector es muy sensible a los compuestos que contienen enlaces C-H, y por tanto es posible analizar los hidrocarburos alifáticos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (de bajo punto de ebullición) junto con benceno, tolueno y xilenos, presentes todos ellos en los gases recogidos en bolsa. La insensibilidad del FID al CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CS<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> es una ventaja, ya que evita que la señal de otros compuestos mayoritarios (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) se solape con la de los otros compuestos que interesa analizar.

El cromatógrafo utilizado fue un Shimadzu GC-17A con una columna capilar Alumina-KCl Plot de 30 m  $\times$  0.32 mm e inyección en modo split, utilizando helio como gas portador. Las condiciones cromatográficas de los análisis son las que aparecen en la Tabla 5-2. Tanto la identificación como la cuantificación de los compuestos analizados por esta técnica se llevó a cabo de forma análoga a lo indicado para el caso del TCD, es decir, mediante un calibrado previo con patrones de los compuestos.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	split 10:1
Volumen de inyección	250 μL
Temperatura del inyector	150°C
Temperatura del detector	210°C
Flujo total de He	14 mL/min
Flujo de He en purga	3 mL/min
Flujo de He en columna	1.2 mL/min
Temperatura inicial del horno	35°C
Tiempo inicial	2.5 min
Velocidad de calefacción	5°C/min
Temperatura final del horno	180°C
Tiempo final	10 min
Tiempo total de análisis	51.5 min

Tabla 5-2. Condiciones de operación utilizadas en el GC-FID para el análisis de hidrocarburos ligeros

### 5.3. ANÁLISIS DE COMPUESTOS RECOGIDOS EN RESINA

### 5.3.1. Compuestos semivolátiles

### 5.3.1.1. Pretratamiento de las muestras

Los compuestos semivolátiles quedan retenidos en el tubo con resina que se dispone a la salida del horno. Las muestras recogidas en la resina precisan de una extracción sólidolíquido, con objeto de transferir los compuestos de la fase sólida (resina) a un disolvente adecuado para su posterior análisis por cromatografía de gases con espectrometría de masas.

Previamente a la extracción, se añaden a la resina 10  $\mu$ L de una disolución patrón de 4000  $\mu$ g/mL de seis compuestos aromáticos deuterados en diclorometano: 1,4diclorobenceno-d<sub>4</sub>, naftaleno-d<sub>8</sub>, acenafteno-d<sub>10</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, criseno-d<sub>12</sub> y perileno-d<sub>12</sub> (Dr. Ehrenstorfer). Estos compuestos se utilizaron como patrones internos para la posterior cuantificación de los compuestos semivolátiles. El proceso de extracción de una muestra de resina se llevó a cabo en un extractor Soxhlet durante 16 horas a una velocidad de entre 4 y 6 ciclos/hora con 100 mL de diclorometano de calidad para análisis de residuos. En la Figura 5-1 se muestra un esquema del proceso de extracción Soxhlet (a) y el equipo Soxhlet utilizado en el presente trabajo (b). La muestra se coloca en el cuerpo principal del extractor en el interior de un dedal con lana de vidrio, y el disolvente extractor se sitúa en un matraz esférico que al calentarse permite que los vapores del disolvente asciendan; al llegar al condensador caen por condensación, y cuando el disolvente inunda el cuerpo principal retorna al matraz, realizando de este modo un ciclo de extracción.



Figura 5-1. Esquema de un extractor Soxhlet (a) y equipo Soxhlet utilizado (b)

Tras la extracción, el disolvente con el extracto se concentra en primer lugar en un rotavapor, seguido de una etapa posterior de concentración con una corriente suave de  $N_2$  hasta llevar la muestra a un volumen final aproximado de 1.5 mL en un vial de cromatografía. El rotavapor es un equipo que se utiliza para la concentración de muestras líquidas mediante la evaporación del disolvente tanto por calentamiento (sumergiendo el matraz con la muestra en un baño termostatizado) como por el vacío aplicado. El equipo utilizado fue un rotavapor Büchi modelo R-205 (Figura 5-2), que dispone de control de presión y temperatura.



Figura 5-2. Rotavapor empleado

Una vez concentrada la muestra y previamente a su análisis por cromatografía de gases con espectrometría de masas, se añaden al vial 10  $\mu$ L de un patrón de 2000  $\mu$ g/mL de antraceno-d<sub>10</sub> en diclorometano (Dr. Ehrenstorfer) que se utiliza para calcular la recuperación que se ha obtenido de los patrones internos tras el proceso de extracción-concentración. Las recuperaciones mayores se obtuvieron para los patrones internos más pesados (en torno a 80-90%), mientras que para los más ligeros las recuperaciones fueron en la mayoría de los casos del 50-80%.

La etapa de concentración es la etapa crítica en el sentido de que los compuestos semivolátiles más ligeros se pueden perder con relativa facilidad. De todos modos, el hecho de añadir los patrones internos antes de la extracción minimiza el problema de la posible pérdida parcial de compuestos de las muestras, puesto que como los patrones internos cubren el rango de volatilidades de los compuestos semivolátiles analizados, si los compuestos más ligeros se pierden en parte al concentrar, también lo hacen presumiblemente en la misma proporción los patrones internos similares, y así, a la hora del análisis final, los resultados de la cuantificación siempre hacen referencia a la cantidad de compuestos presentes inicialmente en la resina, no con los que quedan tras la extracción y posterior concentración.

### 5.3.1.2. Cromatografía de gases con espectrometría de masas (HRGC-MS)

La espectrometría de masas (MS) es probablemente la técnica analítica de aplicación más general, puesto que es capaz de suministrar información sobre la composición cualitativa y cuantitativa de analitos orgánicos o inorgánicos, las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas y las relaciones isotópicas de los átomos de los componentes de la muestra. En la Figura 5-3 se muestra un esquema de los componentes principales en GC-MS.

La muestra líquida se inyecta en primer lugar en un cromatógrafo de gases, donde tiene lugar la separación de los compuestos. A continuación, la fuente de ionización del espectrómetro de masas convierte cada uno de los componentes de la muestra en un haz de iones positivos mediante bombardeo con electrones, y estos iones son acelerados en el analizador de masas y separados en función de su distinta relación carga/masa (m/z), tras lo cual son convertidos en una señal eléctrica en el detector. Estos equipos precisan de un sistema de vacío adecuado para mantener bajas presiones en todos los componentes del instrumento.



Figura 5-3. Esquema de los componentes de un espectrómetro de masas

El detector de espectrometría de masas es sensible a todos los compuestos (incluido el gas portador), y mide las masas en las que se fraccionan los compuestos sometidos a una descarga de ionización alta (70 eV). Durante cada muestreo se analiza la señal de cada masa en el rango seleccionado. Su principal ventaja se encuentra en la posibilidad de identificación de cada uno de los compuestos analizados y, en el peor de los casos, siempre se puede obtener información sobre la estructura de dichos compuestos.

El análisis de los compuestos semivolátiles obtenidos en los experimentos de pirólisis y combustión de PE se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Fisons GC8000 con una columna capilar DB-5 MS (60 m  $\times$  0.25 mm) de J&W Scientific Products acoplado a un espectrómetro de masas Fisons MD8000, mientras que en el caso del PVC y el PCP, el equipo utilizado para el análisis de los compuestos semivolátiles obtenidos fue un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con una columna capilar Agilent HP-5 MS (30m  $\times$  0.25 mm) acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N. Ambos espectrómetros de masas se utilizaron en el rango de 40-500 umas, mientras que el espectrómetro de los experimentos de TG-MS se operó en el rango de 4-300 umas. Todos ellos trabajan con fuente de impacto electrónico a 70 eV, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones.

El detector de espectrometría de masas puede seguir la señal de unos determinados iones (modo *SIR* – "Selective Ion Recording") o la suma de todos los iones en un rango de masas (modo *Scan*). Cuando se dispone de patrones de los compuestos a analizar se trabaja

utilizando sólo los iones específicos de los compuestos, ya que de esta manera se evitan interferencias producidas por compuestos con similar tiempo de retención y se aumenta considerablemente la sensibilidad de la señal. En caso contrario, se utiliza la suma de todos los iones formados para cada compuesto, considerando que el detector responde en función de la cantidad total de compuesto ionizado que le llega y que todos los compuestos ionizan de igual manera al nivel de descarga aplicado (70 eV). Las condiciones en las que se realizaron los análisis se dan en la Tabla 5-3.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	split 50:1 (Scan) splitless (SIR)
Volumen de inyección	1 µL
Temperatura del inyector GC	250°C
Flujo total de He en GC	54 mL/min
Flujo de He en columna en GC	1 mL/min
Temperatura inicial GC	40°C
Tiempo inicial	5 min
Velocidad de calefacción 1	12°C/min
Temperatura final 1	290°C
Tiempo final 1	6 min
Velocidad de calefacción 2	20°C/min
Temperatura final 2	320°C
Tiempo final 2	30 min
Tiempo total de análisis	63.3 min
Temperatura fuente MS	230°C
Temperatura analizador MS	150°C
Temperatura detector MS	250°C

Tabla 5-3. Condiciones de operación utilizadas en el GC-MS para el análisis de los compuestos semivolátiles

La detección en modo SIR se utilizó para el análisis de los 16 PAHs establecidos por la US EPA como prioritarios, así como para los clorobencenos y clorofenoles. Dado el elevado número de compuestos semivolátiles, lo cual hace inviable disponer de un patrón de cada uno de ellos, el resto de estos compuestos se analizó en modo Scan. En la Tabla 5-4 se muestran los 16 PAHs analizados en modo SIR junto con los patrones internos deuterados y las masas de los iones mayoritarios M+ de cada uno de ellos.

Compuesto	M+	Compuesto	M+
1,4-diclorobenceno-d <sub>4</sub>	150	pireno	202
naftaleno-d <sub>8</sub>	136	benzo(a)antraceno	228
naftaleno	128	criseno-d <sub>12</sub>	240
acenaftileno	152	criseno	228
acenafteno-d <sub>10</sub>	164	benzo(b)fluoranteno	252
acenafteno	154	benzo(k)fluoranteno	252
fluoreno	166	benzo(a)pireno	252
fenantreno-d <sub>10</sub>	188	perileno-d <sub>12</sub>	264
fenantreno	178	indeno(1,2,3-cd)pireno	276
antraceno	178	dibenz(a,h,)antraceno	278
fluoranteno	202	benzo(g,h,i)perileno	276

Tabla 5-4. Orden de aparición y masas de los iones principales de los 16 PAHs analizados en modoSIR y de los patrones internos deuterados

En el caso de los compuestos clorados, debido a la abundancia relativa de los isótopos del cloro ( ${}^{35}$ Cl: ${}^{37}$ Cl 100:33), existe una relación constante entre la masa M+ calculada suponiendo que todo es  ${}^{35}$ Cl y la M+2 suponiendo la presencia de un  ${}^{37}$ Cl. En la Figura 5-4 se muestra la relación entre las masas M+, M+2, M+4, etc. para compuestos con diferente número de cloros. Estas relaciones se utilizan para confirmar la presencia de compuestos clorados. Se observa cómo conforme aumenta el número de cloros, la probabilidad de encontrar masas mayores más abundantes es mayor.



Figura 5-4. Relación entre las distintas masas de los iones principales en los compuestos clorados

Las masas de los iones principales seleccionados, los diferentes congéneres y el número total de isómeros para los clorobencenos y los clorofenoles están referidos en la Tabla 5-5.

Clorobencenos			Clorofenoles				
Congéneres	nº isómeros	M+	M+2	Congéneres	nº isómeros	M+	M+2
mono-	1	112	114	mono-	3	128	130
di-	3	146	148	di-	6	162	164
tri-	3	180	182	tri-	6	196	198
tetra-	3	214	216	tetra-	3	230	232
penta-	1	248	250	penta-	1	264	266
hexa-	1	282	284	hexa-	0		

Tabla 5-5. Congéneres, isómeros y masas principales medidas en el análisis de clorobencenos y clorofenoles

El análisis de los cromatogramas de los compuestos semivolátiles se llevó a cabo mediante el programa informático ChemStation. La identificación de aquellos compuestos semivolátiles de los que no se disponía de patrón se realizó, en primer lugar, por comparación de los espectros de masas experimentales de cada uno de estos compuestos con los espectros de masas disponibles en la base de datos NIST (base de datos con más de 60000 espectros de compuestos) escogiendo, en un principio, el compuesto que presentaba un espectro de mayor similitud.

Sin embargo, los compuestos con espectros de masas similares son difíciles de diferenciar haciendo uso únicamente de la comparación con la base de datos. En este caso es necesario hacer uso de criterios adicionales de identificación, y para ello se utilizaron otros indicadores, tales como los puntos de ebullición disponibles de los compuestos, la comparación entre cromatogramas a distintas temperaturas y, especialmente, los índices de tiempos de retención de Lee, que se pueden encontrar en la bibliografía (Lee *y col.*, 1979, Rostad y Pereira, 1986, Vassilaros *y col.*, 1982). Estos índices son tiempos de retención adimensionales normalizados que se encuentran tabulados para una serie de compuestos, y se calculan a partir de los tiempos de retención de unos determinados PAHs, con número creciente de anillos aromáticos, que se toman como referencia: naftaleno, fenantreno, criseno y benzo(ghi)perileno, cuyos índices de Lee son 200, 300, 400 y 500, respectivamente. El cálculo del índice de Lee para un compuesto *x* se realiza de acuerdo con la ecuación 5-1:

$$I_x = 100 \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + 100n$$
 [5-1]

donde  $t_x$  es el tiempo de retención del compuesto x, y  $t_n$  y  $t_{n+1}$  son, respectivamente, los tiempos de retención de los PAHs de referencia anterior y posterior al compuesto x, que tienen n y n+1 anillos aromáticos, respectivamente.

En el caso de los 16 PAHs analizados en modo SIR, los clorobencenos y clorofenoles, la identificación de estos compuestos en las muestras se realizó por comparación con los tiempos de retención de estos compuestos en cromatogramas de patrones preparados conteniendo a estos compuestos y a los patrones internos deuterados. Adicionalmente, para los clorobencenos y clorofenoles la relación entre las dos masas de los iones principales se utilizó como confirmación de la identidad de estos compuestos. La cuantificación de todos estos compuestos se realizó preparando distintas disoluciones con los patrones internos deuterados y los patrones de los compuestos a analizar, en las que se variaba la relación de concentraciones entre ambos grupos de compuestos. Mediante la representación de la relación entre las áreas de los iones principales de dichos compuestos se obtuvo la recta de calibrado de cada uno de los compuestos. La pendiente de esta recta es lo que se denomina factor de respuesta FR, que viene dado por la ecuación 5-2:

$$FR_i = \frac{m_i / A_i}{m_{PI_i} / A_{PI_i}}$$
[5-2]

donde  $m_i$  y  $m_{Pli}$  son las masas del compuesto *i* y del patrón interno  $P_{Ii}$  más cercano, respectivamente, y  $A_i$  y  $A_{Pli}$  son las áreas de los iones principales del compuesto *i* y del patrón interno  $P_{Ii}$  más cercano, respectivamente. Una vez determinado el factor de respuesta para cada compuesto mediante el calibrado, el cálculo de la masa  $m_i$  de un compuesto en una muestra es inmediato a partir de la ecuación 5-2, puesto que en el cromatograma correspondiente se determinan las áreas  $A_i$  y  $A_{Pli}$ , y además se conoce la cantidad de patrón añadido a la muestra,  $m_{Pli}$ .

La cuantificación de aquellos compuestos semivolátiles analizados en modo Scan de los que no se disponía de patrón se realizó haciendo uso de las áreas totales de los picos suponiendo que la relación mása/área total para un compuesto es la misma que la del patrón

interno deuterado más cercano, es decir, que el detector responde de igual manera al compuesto deuterado que al analito, por lo que en este caso:

$$FR_{i} = 1 = \frac{m_{i} / A_{Ti}}{m_{PI_{i}} / A_{TPI_{i}}}$$
[5-3]

siendo  $A_{Ti}$  y  $A_{TPIi}$  las áreas totales del compuesto *i* y del patrón interno  $P_{Ii}$  más cercano, respectivamente. A partir de la ecuación 5-3 el cálculo de la masa  $m_i$  de un compuesto es análogo al explicado anteriormente, teniendo en cuenta que en este caso las áreas corresponden al área total de cada pico, no a la del ion principal. Debido a que en realidad el GC-MS no responde igual a todos los compuestos, puesto que en los patrones los diferentes compuestos deuterados presentan distintos valores de áreas totales a pesar de estar presentes en la misma concentración, para mejorar la precisión de la cuantificación en lugar de utilizar la relación  $m_{PIi}/A_{TPIi}$  del patrón interno más cercano se interpoló entre las relaciones  $m_{PIi}/A_{TPIi}$ de los patrones internos anterior y posterior, calculándose para cada compuesto una relación  $m_{PIi}/A_{TPIi}$  intermedia en función de la proximidad de su tiempo de retención con respecto a los de los patrones internos anterior y posterior, suponiendo una variación lineal.

### 5.3.2. PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas

Como ya se ha comentado anteriormente, en el caso de los PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas tanto la preparación de la muestra una vez recogida en la resina como el análisis final presentan diferencias con respecto al resto de compuestos semivolátiles, lo que requiere de una explicación adicional.

### 5.3.2.1. Pretratamiento de las muestras

El análisis de PCDD/Fs se llevó a cabo siguiendo el método 1613 de la US EPA, pero dado que para los 12 PCBs similares a dioxinas no existe ningún método específico de análisis, para llevar a cabo el tratamiento y análisis conjunto de ambos grupos de compuestos se desarrolló un método basado en el método EPA 1613, tal y como se describe en una tesis
doctoral previa del grupo de investigación en el que se enmarca el presente trabajo (Moltó, 2007). Las etapas del método se esquematizan en la Figura 5-5.



Figura 5-5. Esquema del método conjunto para el análisis de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas (Moltó, 2007)

El análisis tanto de PCDD/Fs como de PCBs similares a dioxinas se realizó únicamente en los experimentos de pirólisis y combustión de policloropreno, mientras que en el caso del policloruro de vinilo sólo se determinaron las PCDD/Fs, puesto que estos últimos experimentos fueron realizados en una fase previa en la que todavía no estaba desarrollado el método conjunto de análisis de PCBs. Sin embargo, finalmente se ha optado por no presentar los resultados correspondientes a los PCBs, debido a que las recuperaciones obtenidas no fueron satisfactorias y por tanto los resultados no son lo suficientemente fiables. En la explicación del método conjunto que se detalla a continuación se hace referencia a la determinación conjunta de ambos tipos de compuestos, teniendo en cuenta que todo lo que se detalla en este método referente a las PCDD/Fs es igualmente válido en el caso de la determinación exclusiva de estos compuestos.

En primer lugar, a las muestras recogidas en resina se les añaden 20  $\mu$ L del patrón LCS de PCDD/Fs y 10  $\mu$ L del patrón WP-LCS de PCBs, que contienen ambos grupos de compuestos marcados isotópicamente con <sup>13</sup>C. Estos patrones permiten la cuantificación de los compuestos nativos de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas y controlan las posibles pérdidas producidas a lo largo del proceso analítico, de modo análogo a los patrones internos deuterados utilizados para los PAHs.

A continuación, la muestra de resina se somete a un proceso de extracción Soxhlet con 100 mL de tolueno durante 20 h. Finalizada la extracción, el extracto se hace pasar por sulfato de sodio anhidro en un embudo, tras lo cual se lleva a cabo un cambio de disolvente a hexano filtrando el extracto con un filtro de jeringa de 1.0  $\mu$ m hasta un volumen final de 10 mL. En este momento se añaden al extracto 5  $\mu$ L del patrón CSS de PCDD/Fs, lo cual permite conocer las pérdidas producidas en el proceso siguiente de purificación de las muestras. En función de la naturaleza de las muestras, en ocasiones es necesario incluir, previamente a la purificación, una etapa de limpieza (ácido-base, permeación en gel,...), aunque en el presente trabajo no fue necesario. Esta etapa de limpieza se realiza para eliminar el máximo número posible de compuestos que interfieren en el análisis.

La etapa de purificación permite una eliminación aún mayor de las interferencias, y para ello se empleó un equipo de limpieza automático *PowerPrep<sup>TM</sup>* de la casa FMS. Este equipo consiste en un sistema de gestión de fluidos automatizado capaz de realizar de forma automática la purificación de extractos de muestras de distinta naturaleza. El equipo consta de una serie de electroválvulas que realizan de forma automática todas las etapas de cromatografía líquida: acondicionamiento de las columnas, carga de la muestra, eluciones de lavado y recogida de las fracciones deseadas en el colector. El sistema utiliza una serie de columnas desechables suministradas por el fabricante, y la configuración de éstas depende del tipo del extracto y del contaminante a analizar. El extracto se hace pasar por columnas de sílice multicapa, alúmina y carbón activado consecutivamente, recogiéndose finalmente dos fracciones, una conteniendo las PCDD/Fs y los PCBs no-*orto* en unos 90 mL de tolueno y otra que contiene los PCBs mono-*orto* en 180 mL de diclorometano/hexano. Todos los disolventes utilizados fueron de calidad para análisis de residuos de la casa Merck.

Las dos fracciones obtenidas tras el proceso de purificación se concentran mediante evaporación de los disolventes en el rotavapor, añadiendo a continuación 10 µL de nonano y completando la concentración mediante una corriente suave de nitrógeno hasta un volumen final de unos 30 µL. Finalmente, al vial que contiene la fracción de PCBs mono-*orto* se añaden 10 µL del patrón de recuperación de PCBs WP-ISS, mientras que a la fracción de PCDD/Fs y PCBs no-*orto* se añaden 10 µL tanto del patrón WP-ISS (de PCBs) como del patrón ISS (de PCDD/Fs), para poder así cuantificar las recuperaciones de ambos tipos de compuestos. En general, las recuperaciones obtenidas, mayores para PCDD/Fs que para

PCBs, variaron en el rango de 30-100%, dentro de los márgenes permitidos por el método EPA 1613.

En las Tablas 5-6 y 5-7 se muestran, respectivamente, los patrones de PCDD/Fs y PCBs utilizados en los análisis, suministrados todos ellos por Wellington Laboratories Inc.

Compuesto	LCS (ng/mL)	CSS (ng/mL)	ISS (ng/mL)
<sup>13</sup> C-2378-TCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-12378-PeCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-23478-PeCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-123478-HxCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-123678-HxCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-234678-HxCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-123789-HxCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-1234678-HpCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-1234789-HpCDF	100	-	-
<sup>13</sup> C-2378-TCDD	100	-	-
<sup>13</sup> C-12378-PeCDD	100	-	-
<sup>13</sup> C-123478-HxCDD	100	-	-
<sup>13</sup> C-123678-HxCDD	100	-	-
<sup>13</sup> C-1234678-HpCDD	100	l'Alacan	-
<sup>13</sup> C-OCDD	200	4.1.	-
<sup>37</sup> Cl-2378-TCDD	rsidad d	- 40	ite -
<sup>13</sup> C-1234-TCDD	-	-	200
<sup>13</sup> C-123789-HxCDD	-	-	200

Tabla 5-6. Patrones utilizados en el análisis de PCDD/Fs según el método EPA 1613

Compuesto	Nomenclatura	WP-LCS	WP-ISS
Compuesto	IUPAC	(ng/mL)	(ng/mL)
<sup>13</sup> C-3,3',4,4'-TeCB	77L	1000	-
<sup>13</sup> C-3,4,4',5-TeCB	81L	1000	-
<sup>13</sup> C-2,3,3',4,4'-PeCB	105L	1000	-
<sup>13</sup> C-2,3,4,4',5-PeCB	114L	1000	-
<sup>13</sup> C-2,3',4,4',5-PeCB	118L	1000	-
<sup>13</sup> C-2',3,4,4',5-PeCB	123L	1000	-
<sup>13</sup> C-3,3',4,4',5-PeCB	126L	1000	-
<sup>13</sup> C-2,3,3',4,4',5-HxCB	156L	1000	-
<sup>13</sup> C-2,3,3',4,4',5'-HxCB	157L	1000	-
<sup>13</sup> C-2,3',4,4',5,5'-HxCB	167L	1000	-
<sup>13</sup> C-3,3',4,4',5,5'-HxCB	169L	1000	-
<sup>13</sup> C-2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189L	1000	-
<sup>13</sup> C-2,3',4',5-TeCB	70L	-	1000
<sup>13</sup> C-2,3,3',5,5'-PeCB	111L	-	1000
<sup>13</sup> C-2,2',3,4,4',5'-HxCB	138L	-	1000
<sup>13</sup> C-2,2',3,3',4,4',5,-HpCB	170L	-	1000

Tabla 5-7. Patrones utilizados en el análisis de PCBs similares a dioxinas

# 5.3.2.2. Cromatografía de gases con espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS)

La determinación de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas se llevó a cabo mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS), puesto que debido a su sensibilidad, selectividad y especificidad esta técnica se considera, hoy por hoy, la más adecuada para el análisis de estos compuestos, y la única reconocida oficialmente para su medida.

Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con una columna DB-5 MS ( $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ ) acoplado a un espectrómetro de masas Micromass AutoSpec-Ultima NT con fuente de impacto electrónico de alta resolución y sensibilidad y analizador de sector magnético con geometría de triple sector trabajando a una resolución de 10000. En las Tablas 5-8 y 5-9 se detallan las condiciones de operación principales del equipo.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	PTV
Volumen de inyección	5 µL
Temperatura fuente de ionización	250°C
Voltaje del detector	460 V
Energía de ionización	35 eV

Tabla 5-8. Condiciones de operación utilizadas en el HRGC-HRMS

Tabla 5-9. Rampas de temperaturas en el cromatógrafo HRGC-HRMS para el análisis de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas

Velocidad (°C/min)	Tiempo final (min)	Temperatura (°C)		
	Análisis de PCDD/Fs			
0	2	80		
60	0	140		
20	1	200		
3	8	300		
Análisis de PCBs similares a dioxinas				
0	1	90		
20	1	180		
3	rergi 10 - o'A	300		

# Universidad de Alicante

La detección por HRGC-HRMS se realiza en modo SIR. En el caso de las PCDD/Fs, la columna cromatográfica permite separar los distintos congéneres (desde los tetra hasta los octaclorados, que son los que se analizaron) atendiendo a su grado de cloración, lo que posibilita la creación de cinco ventanas cromatográficas y por tanto un aumento considerable de la sensibilidad, pues el detector sólo examina durante un período de tiempo las masas de los iones que aparecen en cada ventana, y en concreto, únicamente las masas de los dos iones principales de cada compuesto, que dependen del número de cloros (ver Figura 5-4). En la Tabla 5-10 se muestran los parámetros que se evalúan de cada uno de los congéneres de las PCDD/Fs.

Ventana cromatográfica	Compuesto	Masa M <sub>1</sub>	Masa M <sub>2</sub>	Relación M	$1/M_2$
1 Congéneres tetraclorados	TCDF <sup>13</sup> C-TCDF TCDD <sup>13</sup> C-TCDD	303.9016 315.9419 319.8965 331.9368	305.8987 317.9389 321.8936 333.9339	M/(M+2) M/(M+2) M/(M+2) M/(M+2)	0.77 0.77 0.77 0.77
2 Congéneres pentaclorados	PeCDF <sup>13</sup> C-PeCDF PeCDD <sup>13</sup> C-PeCDD	339.8597 351.9000 355.8546 367.8949	341.8567 353.8970 357.8516 369.8919	(M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4)	1.55 1.55 1.55 1.55
3 Congéneres hexaclorados	HxCDF <sup>13</sup> C-HxCDF HxCDD <sup>13</sup> C-HxCDD	373.8208 383.8639 389.8157 401.8559	375.8178 385.8610 391.8127 403.8529	(M+2)/(M+4) M/(M+2) (M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4)	1.24 0.51 1.24 1.24
4 Congéneres heptaclorados	HpCDF <sup>13</sup> C-HpCDF HpCDD <sup>13</sup> C-HpCDD	407.7818 417.8253 423.7766 435.8169	409.7789 419.8220 425.7737 437.8140	(M+2)/(M+4) M/(M+2) (M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4)	1.05 0.44 1.05 1.05
5 Congéneres octaclorados	OCDF OCDD <sup>13</sup> C-OCDD	441.7428 457.7378 469.7780	443.7398 459.7348 471.7750	(M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4)	0.89 0.89 0.89

Tabla 5-10. Relación de masas exactas de PCDD/Fs analizadas por HRGC-HRMS

niversitat u Alacant

Universidad de Alicante

Para el análisis de los PCBs similares a dioxinas se definen tres ventanas cromatográficas, pero en este caso la columna DB5-MS no consigue separar todos los congéneres por número creciente de cloros, por lo que parte de las ventanas se superponen. En la Tabla 5-11 se detallan las masas y relaciones isotópicas de los congéneres de los PCBs similares a dioxinas analizados.

La identificación y cuantificación de las muestras se realizó con el programa informático Quanlynx, el cual lleva a cabo de forma automática la asignación de los picos (por comparación de los tiempos de retención), su integración, el cálculo de los factores de respuesta relativos, la recuperación, la relación isotópica, el ruido, el límite de detección, etc.

Ventana cromatográfica	Compuesto	Masa M <sub>1</sub>	Masa M <sub>2</sub>	Relación M	$_{1}/M_{2}$
1 Congéneres tetra y pentaclorados	70L,81L,77L 81,77 111L	301.9626 289.9224 337.9207	303.9597 291.9194 339.9178	M/(M+2) M/(M+2) (M+2)/(M+4)	0.77 0.77 1.55
2 Congéneres penta y hexaclorados	123L,118L,114L,105L,126L 123,118,114,105,126 138L	337.9207 325.8804 371.8817	339.9178 327.8775 373.8788	(M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4)	1.55 1.55 1.24
3 Congéneres hexa y heptaclorados	167L,156L,157L,169L 167,156,157,169 170L,189L 189	371.8817 359.8415 405.8428 393.8025	373.8788 361.8385 407.8398 395.7995	(M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4) (M+2)/(M+4)	1.24 1.24 1.05 1.05

Tabla 5-11. Relación de masas exactas de PCBs similares a dioxinas analizados por HRGC-HRMS

Independientemente de que el programa de software lleve a cabo todos los cálculos, éstos se realizaron de forma independiente en una hoja de cálculo para confirmarlos. El método de cuantificación de PCDD/Fs y PCBs se denomina método de *dilución isotópica*, y su fundamento es similar al explicado previamente para el análisis de los 16 PAHs, clorobencenos y clorofenoles. En primer lugar se calcula un factor de respuesta relativo para cada isómero ( $RRF_n$ ), definido en la ecuación 5-4:

$$RRF_{n} = \frac{A_{n}/QA_{n}}{A_{m}({}^{13}C)/QA_{m}({}^{13}C)}$$
[5-4]

donde  $A_n$  y  $A_m({}^{l_3}C)$  corresponden a la suma de las áreas de los iones M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> del compuesto nativo (n) y marcado (m), respectivamente, y  $QA_n$  y  $QA_m({}^{l_3}C)$  corresponden a la cantidad de compuesto nativo y marcado, respectivamente. Estos factores se determinan mediante distintas soluciones comerciales de patrones de calibrado ("Calibration Standards") que contienen los compuestos nativos en concentraciones crecientes y los compuestos marcados con <sup>13</sup>C en concentración constante. Una vez determinado el  $RRF_n$  de cada compuesto mediante el calibrado, y conociendo el área de los picos del compuesto y su patrón marcado correspondiente en la muestra, el cálculo de la cantidad de compuesto presente en una muestra se realiza con la ecuación 5-5:

$$m_n = \left(\frac{A_n}{A_m(^{13}C)}\right)_{en\ muestra} \times \left(\frac{(m_m)_{en\ LCS}}{RRF_n}\right)$$
[5-5]

donde  $m_n$  es la cantidad de compuesto presente y  $m_{m en LCS}$  es la cantidad de compuesto marcado introducido en la muestra.

# 5.4. MÉTODOS MATEMÁTICOS

En este apartado se describe el método utilizado para la resolución de las ecuaciones diferenciales de los modelos cinéticos planteados a partir de las curvas de termogravimetría (capítulo 6) y el análisis estadístico de componentes principales para la determinación de las relaciones entre los diversos parámetros variados en el sistema diseñado para el estudio de las reacciones de postcombustión (capítulo 9).

# Universitat d'Alacant

# 5.4.1. Métodos numéricos de resolución de ecuaciones diferenciales

Un sistema de ecuaciones diferenciales viene dado en su forma general por una expresión de la forma:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$
[5-6]

donde y es un vector de n variables dependientes y x es la variable independiente.

Cuando las ecuaciones diferenciales son no lineales y el método de separación de variables no es aplicable, la resolución debe realizarse por métodos numéricos. Para resolver el problema se necesita una condición más, y ésta puede ser el valor que toma y para un valor dado de la variable x. Si se conoce el valor de y para el valor inicial de x, es decir:

 $y = y_0$  para  $x = x_0$ 

se puede determinar  $f(x_0,y_0)$ . En este caso el problema se denomina de valor inicial, y es el más habitual.

En la resolución numérica de ecuaciones diferenciales no se obtiene una función continua como solución, sino una serie de valores discretos  $y_i$  calculados cada cierto intervalo de la variable independiente  $\Delta x$  o h. Los valores de  $y_i$  nunca son totalmente exactos sino solamente una aproximación al verdadero valor.

Existen dos tipos de métodos numéricos para la resolución de ecuaciones diferenciales: los métodos implícitos y los explícitos. Los métodos explícitos son aquellos que utilizan información de puntos anteriores para calcular el valor en un nuevo punto. Por ejemplo, usan información del punto  $(x_k, y_k)$  para calcular el punto  $(x_{k+1}, y_{k+1})$ .

El método de Euler explícito es el más simple para integrar numéricamente una ecuación diferencial de primer orden. En él, la condición inicial se utiliza para calcular la pendiente de la función en ese mismo punto:

$$\frac{dy}{dx}\Big|_{x=x_0} = f(x_0, y_0)$$
[5-7]

Suponiendo que la pendiente de la función permanece constante una pequeña distancia, se tiene que:

$$\begin{aligned} \Delta y \Big|_{y=y_0} &= \Delta x \cdot f(x_0, y_0) \\ y_1 &= y_0 + \Delta x \cdot f(x_0, y_0) \end{aligned} \tag{5-8}$$

Por tanto, la fórmula de recurrencia queda como:

$$y_{i} = y_{i-1} + \Delta y_{i-1} = y_{i-1} + \Delta x_{i-1} \cdot f(x_{i-1}, y_{i-1}) = y_{i-1} + h \cdot f(x_{i-1}, y_{i-1})$$
[5-9]

Gráficamente, el método de Euler se representa en la Figura 5-6:



Figura 5-6. Método de Euler en forma gráfica

El algoritmo de cálculo es sencillo, como se observa en la Figura 5-7.



Figura 5-7. Esquema de cálculo del método de Euler

Como en cualquier método numérico de integración, se debe comprobar que los intervalos elegidos para el cálculo son lo suficientemente pequeños como para que el error introducido sea despreciable y no afecte a los resultados obtenidos.

# Universidad de Alicante

#### 5.4.2. Análisis estadístico de componentes principales

El análisis de componentes principales (PCA – "Principal Component Analysis") es un método estadístico multivariante de simplificación o reducción de la dimensión de una tabla de casos-variables con datos cuantitativos, para obtener otra de menor número de variables, combinación lineal de las originales, cuya posterior interpretación permite un análisis más simple del problema estudiado (Carrasco y Hernán, 1993). A modo de ejemplo, los casos corresponderían a distintos experimentos realizados, mientras que las variables podrían ser las concentraciones medidas de determinados compuestos en cada uno de los experimentos.

Por lo general, la mayor parte de la variabilidad total, denominada varianza o promedio de dispersión de datos y que se relaciona con la información acerca de las variables originales,

está contenida en un número de componentes (denominados componentes principales) mucho menor que el número de variables iniciales. En estos casos, con la utilización únicamente de los componentes principales se reduce la dimensionabilidad del problema con la mínima pérdida de información (Jackson, 1991).

Dicho de otro modo, el propósito del PCA es la identificación de tendencias de comportamiento en una serie de datos destacando las similitudes y diferencias entre experimentos, reduciendo el número de variables sin una pérdida significativa de información. Su aplicación es directa sobre cualquier conjunto de variables, sin necesidad de establecer previamente jerarquías entre ellas (variables dependientes, independientes) ni de comprobar la normalidad de su distribución.

La decisión en cuanto al número de componentes principales que se van a utilizar se basa en un compromiso entre la simplificación que se busca y el porcentaje de la varianza total explicada con dichos componentes, es decir, se trata de conseguir un número pequeño de variables que expliquen una cantidad considerable de la variabilidad total. Como primer componente principal se elige el de mayor varianza, mientras que para el resto de componentes el porcentaje de varianza explicada va disminuyendo progresivamente. Por simplicidad en cuanto a la representación gráfica, en este trabajo se han utilizado únicamente los dos componentes principales que tienen más peso en la varianza total.

Los resultados del análisis de componentes principales se presentan básicamente en dos tipos de gráficas bidimensionales, denominadas en inglés "*loading plot*" y "*score plot*". En la primera de ellas se representan las diferentes variables medidas en función de los componentes principales, y esto permite observar cómo están relacionadas las distintas variables. En el segundo tipo de gráfica mencionado se representa el valor de las dos componentes principales para cada experimento o caso, y así, experimentos con comportamientos o tendencias similares aparecen localizados cercanos unos a otros, lo que conduce a la identificación de sus similitudes. En el capítulo 9 se puede ver una aplicación concreta de este tipo de gráficas.

En el presente trabajo, el análisis de componentes principales se llevó a cabo mediante el uso del programa informático SPSS ("Statistical Package for Social Sciences").

# 6.

Estudio cinético de la degradación térmica de los materiales

> Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# 6. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LOS MATERIALES

# 6.1. INTRODUCCIÓN

El análisis térmico, por definición, consiste en la medida de los cambios físicos o químicos que tienen lugar en un material en función de la temperatura mientras éste se calienta o se enfría con un programa de temperaturas controlado. Si la propiedad que se registra es la variación de la masa de la muestra con la temperatura, el análisis se denomina termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TG y DTG) es una de las técnicas más empleadas para el estudio de las reacciones primarias de la descomposición térmica de sólidos, tales como carbones y materiales poliméricos. Estos experimentos se realizan en termobalanzas, las cuales, además de registrar la variación de la masa con la temperatura, deben mantener una atmósfera controlada y permitir llevar a cabo el experimento con un determinado programa de temperaturas, bien de forma dinámica (a una velocidad de calefacción dada) o isoterma.

La correcta interpretación de los datos experimentales obtenidos mediante análisis termogravimétrico puede proporcionar información acerca de la composición del material y la cinética de la descomposición térmica (número de procesos que tienen lugar, parámetros cinéticos correspondientes, etc.) tanto en condiciones oxidativas como en pirolíticas. Todo ello es aplicable en el diseño de reactores de pirólisis o combustión de materiales para la generación de compuestos químicos o el aprovechamiento energético, respectivamente (Conesa, 2000).

En la pirólisis de materiales orgánicos, incluso la de los más simples, están implicadas multitud de reacciones químicas. Una forma de estudiar la cinética de la descomposición térmica es plantear modelos pseudomecanísticos. En ellos, los productos de pirólisis se dividen en sólidos (residuo no volátil con un alto contenido en carbón), alquitranes (mezclas de un gran número de compuestos de elevado peso molecular que son volátiles a la temperatura de pirólisis pero condensan a temperatura ambiente) y gases (productos de bajo peso molecular volátiles a temperatura ambiente). Debido a que en una termobalanza no es posible distinguir entre las fracciones correspondientes a gases y alquitranes, éstas se agrupan en una sola fracción, y así, en los modelos propuestos se considera que intervienen

únicamente sólidos y volátiles. Por otra parte, las reacciones planteadas engloban un conjunto de varias reacciones simples, y los parámetros cinéticos que se obtienen son, pues, representativos de cada reacción global.

Cada pseudomecanismo de reacción consiste en una reacción genérica del tipo:

$$S \rightarrow rR + (1-r)V$$

en la cual el sólido inicial *S* se descompone generando un residuo sólido *R* y unos volátiles *V* (gases+volátiles). El parámetro *r* representa el coeficiente de rendimiento del residuo (kg de *R* formado/ kg de *S* reaccionado), y por tanto el rendimiento en volátiles es (1-r) (kg de *V* formado/ kg de *S* reaccionado).

Una forma de expresar la ley cinética de descomposición del compuesto *S* es considerar una cinética de orden *n*:

$$\frac{dw_s}{dt} = -kw_s^n \tag{6-1}$$

donde  $w_s$  es la fracción másica no reaccionada a un tiempo t, k es la constante cinética y n el orden de reacción.

Debido a que en una termobalanza no es posible distinguir el residuo sólido formado de la fracción no reaccionada, por lo general se plantea la ecuación cinética en términos de la masa total *w*, es decir:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dw_{S}}{dt} + \frac{dw_{R}}{dt} = -kw_{S}^{n} + krw_{S}^{n} = -k(1-r)w_{S}^{n}$$
[6-2]

donde  $w_R$  es la fracción másica del sólido formado. Considerando, además, las dos relaciones siguientes:

$$w = w_s + w_R = w_s + (1 - w_s)r$$
[6-3]

 $r = w_{\infty}$ 

La ecuación 6-2 queda de la forma:

$$\frac{dw}{dt} = -k \left(\frac{w - w_{\infty}}{1 - w_{\infty}}\right)^n (1 - w_{\infty}) = -k' (w - w_{\infty})^n$$
[6-5]

En ocasiones resulta útil expresar la ecuación cinética en función del parámetro  $\alpha$ , que se define como el factor de conversión de la reacción, es decir:

$$\alpha = 1 - w_s = \frac{1 - w}{1 - w_\infty} = \frac{v}{v_\infty}$$
[6-6]

donde v es la fracción másica de volátiles formados y  $v_{\infty}$  corresponde a dicha fracción a tiempo infinito. De este modo, la ecuación 6-2 se convierte en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'' (1-\alpha)^n$$

Las constantes cinéticas que aparecen en las reacciones planteadas dependen de la temperatura *T* según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E/(RT))$$
 [6-7]

donde E es la energía de activación aparente y  $k_0$  el factor preexponencial o factor de frecuencia.

Los esquemas de reacciones planteados para el proceso a estudiar pueden ser muy diversos (reacciones en paralelo, en serie, competitivas, etc.), y se proponen a la vista de la forma de las curvas termogravimétricas, de la naturaleza del material (muestra homogénea o heterogénea) o de la información obtenida en el análisis de los productos generados (mediante TG acoplado a espectrometría de masas (TG-MS) o a infrarrojos (TG-FTIR), por ejemplo). En función de ello, las leyes cinéticas de descomposición varían, y pueden ser más o menos complejas.

Una vez planteado el modelo de reacciones y las ecuaciones cinéticas correspondientes, el siguiente paso consiste en resolver estas ecuaciones diferenciales, y para ello los métodos numéricos de integración (Runge-Kutta, Euler) son muy útiles. En estos métodos se integran numéricamente las ecuaciones para unos determinados valores de los parámetros cinéticos supuestos, tras lo cual se comparan las curvas calculadas con las experimentales por medio de una función objetivo y ésta se optimiza utilizando algún método de optimización. La determinación de los parámetros cinéticos consiste en encontrar aquellos valores con los cuales las curvas de termogravimetría teóricas generadas y las experimentales sean lo más parecidas posible, es decir, se trata de obtener los parámetros que mejor simulen o representen con las reacciones supuestas el comportamiento experimental observado.

En los siguientes apartados se presentan los resultados experimentales de los tres polímeros relativos a la evolución de la pérdida de masa con la temperatura a distintas velocidades de calefacción y distintas atmósferas. Además, se han planteado y validado modelos cinéticos tanto para el PVC como para el PCP en atmósfera inerte y atmósfera oxidativa.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# 6.2. POLIETILENO

#### 6.2.1. Procedimiento experimental

Se han realizado un total de once experimentos, cuatro en atmósfera de  $N_2$  y siete en atmósfera de  $N_2:O_2$ . Nueve de los experimentos se llevaron a cabo en condiciones dinámicas combinando tres atmósferas de reacción ( $N_2$ ,  $N_2:O_2$  9:1 y  $N_2:O_2$  4:1) con tres velocidades de calefacción (5, 10 y 20°C/min), mientras que otros dos experimentos se hicieron en condiciones dinámicas+isotermas, es decir, con una primera etapa a una determinada velocidad de calefacción (10°C/min) y una segunda etapa isoterma; en concreto, un experimento en  $N_2$  hasta 480°C y otro experimento en  $N_2:O_2$  4:1 hasta 400°C manteniendo constante la temperatura final durante un determinado tiempo, según se detalla en la Tabla 6-1. Todos los experimentos se realizaron con una masa inicial de muestra de unos 5 mg y un flujo del gas portador de 100 mL/min.

Experimento nº	Atmósfera	Velocidad de calefacción (°C/min)	Temperatura final
1	$N_2$	5	600°C
2	$N_2$	10	600°C
3	$N_2 = 0$	20 - 20	600°C
4	$N_2$	10	480°C durante 50 min
6	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 9:1	20 05 A 10	600°C
7	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 9:1	10	600°C
8	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 9:1	20	600°C
9	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	5	600°C
10	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	10	600°C
11	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	20	600°C
12	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	10	400°C durante 120 min

Tabla 6-1. Condiciones experimentales de los TGs del PE

Con objeto de obtener información sobre los gases y compuestos volátiles generados, se llevaron a cabo otros dos experimentos a 5°C/min para registrar por termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TG-MS) la señal de estos compuestos en atmósferas de He y He:O<sub>2</sub> 4:1, equivalentes a los experimentos 1 y 9 de la Tabla 6-1 –dado que el comportamiento del material durante la descomposición térmica es el mismo en N<sub>2</sub> que en

He–. La reproducibilidad de los experimentos se comprobó mediante la duplicación de la mayoría de los ensayos. En general se ha observado que los experimentos realizados en atmósfera inerte son perfectamente reproducibles, pero en presencia de una atmósfera con oxígeno no ocurre lo mismo, por lo que en las gráficas de los resultados, para todos los experimentos realizados en presencia de oxígeno se ha tomado el valor medio de los experimentos realizados por duplicado. En todos los casos, la temperatura utilizada es la temperatura medida directamente con el termopar en la termobalanza bajo la muestra, no la teórica asignada según la velocidad de calefacción, de manera que se tienen en cuenta pequeñas desviaciones que puedan ocurrir de un punto a otro.

### 6.2.2. Resultados y discusión

En la Figura 6-1 se han representado las curvas experimentales de pérdida de masa frente a la temperatura de los experimentos dinámicos a las tres velocidades de calefacción para cada una de las atmósferas de reacción. En las gráficas, w se define como la fracción másica de sólido (incluyendo tanto al residuo formado como al reactivo sólido no reaccionado), es decir, representa la relación entre la masa total de sólido en cualquier instante (m) con respecto a la masa de sólido inicial  $(m_0)$ .

En general se observa que un aumento de la velocidad de calefacción produce un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores. Cuanto mayor es la energía de activación o menor el factor preexponencial de un proceso, más sensible resulta éste a la velocidad de calefacción. Este comportamiento se da por lo general en cualquier análisis termogravimétrico, y se puede interpretar como una consecuencia de la forma matemática de la ley cinética del proceso, suponiendo transmisión de calor infinitamente rápida y parámetros cinéticos constantes. Sin embargo, mientras que en el caso de las curvas obtenidas en atmósfera inerte el desplazamiento es claro (Figura 6-1a), en presencia de oxígeno no ocurre lo mismo (Figuras 6-1b y 6-1c). En concreto, se observa que en las curvas a 10 y 20°C/min hay un desplazamiento anormalmente grande en la primera parte. Esto podría deberse a que el oxígeno provoca la combustión de la materia carbonosa, lo cual es un proceso altamente exotérmico, y la velocidad de calefacción influye apreciablemente en la velocidad de combustión.



Figura 6-1. TGs experimentales de PE. Efecto de la velocidad de calefacción (5, 10 y 20ºC/min) en cada una de las tres atmósferas de reacción: N<sub>2</sub> (a), N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 9:1 (b) y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1 (c)

Debido a que la temperatura de la muestra para una determinada masa depende no sólo de la temperatura teórica programada de calentamiento del horno sino también de los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar, una combustión rápida a velocidades altas de calefacción producirá un aumento de temperatura mayor de lo esperado (según la temperatura programada). En los otros polímeros estudiados no se observa el mismo comportamiento, por lo que no se puede concluir que esta sea la causa, aunque hay que tener en cuenta que en el caso del polietileno su poder calorífico es mucho mayor.

En la Figura 6-2 se compara el efecto de la atmósfera para cada una de las velocidades de calefacción. En primer lugar, tanto en tanto en atmósfera interte como en atmósfera oxidativa la cantidad de residuo sólido final es despreciable. En atmósfera de nitrógeno, la descomposición tiene lugar en un intervalo de temperaturas pequeño, aproximadamente entre 400 y 500°C. Sin embargo, la presencia de oxígeno afecta notablemente al proceso de degradación térmica. Por un lado, la descomposición comienza a temperaturas más bajas, entre los 250 y los 300°C, y abarca un intevalo de temperaturas muy amplio, pues finaliza por encima de 500°C. Y por otro lado, las curvas presentan un comportamiento irregular, principalmente a 5°C/min, lo que puede deberse a la complejidad de las reacciones con el oxígeno que están teniendo lugar. El hecho de que a las velocidades de calefacción más altas no se aprecie la misma forma puede ser debido al solapamiento de procesos si la etapa controlante es la transferencia de calor a la muestra. Por otra parte, se observa que cuanto mayor es la proporción de oxígeno en la atmósfera más rápidamente se descompone el polímero. En relación a este fenómeno, Budrugeac (2001) determinó un orden de reacción de 0.5 para la presión parcial de oxígeno al comparar la degradación térmica oxidativa de LDPE en aire y en oxígeno puro.



Figura 6-2. TGs experimentales de PE. Efecto de la atmósfera de reacción (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 9:1 y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1) en cada una de las tres velocidades de calefacción: 5 (a), 10 (b) y 20<sup>o</sup>C/min (c)

En la Figura 6-3 se muestran los experimentos realizados en condiciones dinámicas+isotermas junto con los experimentos dinámicos correspondientes a la misma atmósfera de reacción. En este caso la representación de la pérdida de masa se realiza frente al tiempo, y lógicamente el desplazamiento de las curvas conforme aumenta la velocidad de calefacción es hacia tiempos menores, es decir, cuanto mayor es la velocidad de calefacción más rápidamente descompone la muestra, pues en ese caso la temperatura a un tiempo dado es mayor.



Figura 6-3. TGs experimentales de PE. Experimentos dinámicos y dinámicos+isotermos en atmósferas de N<sub>2</sub> (a) y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1 (b)

Por otra parte, la representación de los datos de las curvas de TGs mediante el uso de las curvas derivadas (DTGs) proporciona información útil en el sentido de que éstas permiten apreciar de forma más clara pequeños cambios dificilmente observables en las curvas de TGs. El cálculo de las curvas DTGs debe realizarse con precaución, puesto que también pequeños errores experimentales de fluctuación se ven magnificados con estas curvas. Los datos originales se pueden suavizar mediante el filtrado de los mismos, tal y como sugieren Caballero y Conesa (2005), para de esta manera minimizar el ruido de fondo. En el presente trabajo se ha utilizado un método simple y eficaz ("*moving window average*") que consiste, básicamente, en reemplazar cada valor  $w_i$  por un valor promedio ( $W_i$ ) de un cierto número de puntos alrededor del valor original.

En las curvas de DTGs de la Figura 6-4 se han representado los valores de dw/dt frente a la temperatura *T*, por lo que el área bajo cada curva representa el producto de la velocidad de calefacción correspondiente  $\beta$  (considerada constante para todos los puntos) multiplicada por la fracción másica de pérdida de masa total, es decir:

$$Area = \int_{T_0}^{T_f} \frac{dw}{dt} dT = \frac{dT}{dt} \int_{w_0}^{w_f} dw = \frac{dT}{dt} \times (w_f - w_0) = \beta \times (w_f - w_0)$$
[6-8]

En las gráficas de la Figura 6-4 se aprecia cómo, en apariencia, tanto la descomposición en atmósfera inerte como la descomposición a velocidades de calefacción altas en presencia de oxígeno siguen una tendencia suave, mientras que a 5°C/min en presencia de oxígeno la tendencia es más irregular, tal y como se había observado en las curvas de TGs.



Figura 6-4. DTGs experimentales de PE. Efecto de la velocidad de calefacción en atmósfera de N<sub>2</sub> (a) y de N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1 (b), y efecto de la atmósfera a la velocidad de calefacción de 5<sup>o</sup>C/min (c)

Para obtener información adicional sobre los procesos que están teniendo lugar en la descomposición térmica se han representado superpuestas en la Figura 6-5 las curvas de pérdida de masa junto con las de análisis térmico diferencial (ATD), que es otra técnica de análisis térmico en la que se mide la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura programada de referencia, de manera que si en el sistema se produce una reacción exotérmica la temperatura de la muestra aumenta, y esto se registra como un aumento de temperatura sobre la programada.



Figura 6-5. TG y ATD experimentales de PE a 5°C/min en  $N_2$  (a) y  $N_2:O_2$  4:1 (b)

En la Figura 6-5a se muestran las curvas de TG-ATD en pirólisis a 5°C/min y en ella es posible distinguir dos picos endotérmicos. El primero tiene lugar alrededor de 130°C, y se debe a que el polietileno es un polímero que funde antes de descomponerse, por lo que se hace líquido sin que se observe pérdida de masa. El segundo pico endotérmico tiene lugar en

la etapa principal de pérdida de masa, entre 400 y 500°C, y corresponde por tanto a la formación de compuestos volátiles, básicamente hidrocarburos alifáticos de cadena corta. El proceso, aparentemente simple, implica en realidad un amplio número de reacciones típicas de un mecanismo de descomposición en cadena por medio de radicales. Los detalles del mecanismo de la degradación térmica del polietileno han sido objeto de investigación por parte de diversos autores (Bockhorn *y col.*, 1999b, Marongiu *y col.*, 2007, Poutsma, 2003, Ranzi *y col.*, 1997), y no es el objetivo del presente trabajo profundizar en este aspecto. Básicamente, se considera que las etapas de la descomposición son: *a*) iniciación por formación aleatoria de radicales, *b*) propagación, en la que tienen lugar reacciones de transferencia de hidrógeno intramolecular, escisión de cadenas y transferencia de hidrógeno entre cadenas, y *c*) terminación por recombinación entre radicales.

En la Figura 6-5b se presentan los resultados del análisis TG-ATD en N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1 a 5°C/min. El primer pico endotérmico, correspondiente a la fusión del polímero, no ha cambiado con respecto a la pirólisis. En cambio, ahora aparece a continuación un pico exotérmico a 230°C que se corresponde con un ligero aumento de masa del material. Este fenómeno ha sido observado también en diversos trabajos (Budrugeac, 2001, Peterson *y col.*, 2001), y se interpreta como una incorporación del oxígeno a la cadena polimérica con la formación de hidroperóxidos. A temperaturas mayores ya no se observa el segundo pico endotérmico de pirólisis, pues éste queda minimizado por el proceso altamente exotérmico que tiene lugar correspondiente a la combustión del polímero. Se observa que no aparece un solo pico, sino una sucesión de picos, lo que indica la complejidad del proceso. En resumen, el oxígeno no sólo acelera la descomposición térmica del polietileno, puesto que comienza a temperaturas menores, sino que el mecanismo de degradación en ese caso parece ser completamente diferente (Senneca *y col.*, 2002).

Como ya se ha comentado, con objeto de obtener más información de los compuestos generados en el proceso de degradación térmica, se realizaron dos experimentos de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas registrando las señales de los compuestos volátiles más importantes generados en atmósfera de He y He:O<sub>2</sub> 4:1. En la Figura 6-6 se han representado las intensidades *(I)* de las masas de los iones más importantes observados, o más concretamente, de las relaciones m/z. Así, en la degradación térmica pirolítica se han detectado determinados hidrocarburos volátiles, pues aparece el ion 16 (metano), 27 (etano, etileno o propano) y 41 (propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-hepteno,

entre otros). Estos compuestos también aparecen en la descomposición térmica oxidativa, aunque en menor proporción. En este último caso, destacan las señales de los iones 18 ( $H_2O$ ), 28 (CO, aunque también puede corresponder al etano, etileno o propano) y 44 (CO<sub>2</sub>). Esto complementa la información proporcionada por el análisis térmico diferencial que apunta a una combustión del material en presencia de oxígeno.



Figura 6-6. Resultados de TG-MS experimentales de PE a 5<sup>o</sup>C/min en He (a) y en He: $O_2$  4:1 (b)

De todos modos, llama la atención el hecho de que las masas de  $H_2O$ ,  $CO \ y \ CO_2$ también aparezcan en el experimento realizado en atmósfera de He. Esto, en principio, no era de esperar, puesto que el polietileno que se ha utilizado no contiene oxígeno en su estructura, y por tanto no se deberían generar estos compuestos. Pues bien, representando la señal del ion 32, correspondiente al oxígeno, se observa cómo en el momento en que la señal del H<sub>2</sub>O y  $CO_2$  aumenta, la del oxígeno disminuye (Figura 6-6a), de lo cual se deduce que realmente el He gas ha de contener oxígeno como impureza, suficiente para generar los productos de combustión mediante reacción con carbono e hidrógeno del polietileno. Mediante la realización de un blanco en He se ha comprobado que en este caso no hay una disminución de la señal del oxígeno.

Existen diversos trabajos en los que se han planteado modelos cinéticos simples para la descomposición térmica del polietileno en atmósfera inerte (Bockhorn *y col.*, 1999b, Ceamanos *y col.*, 2002, Conesa *y col.*, 1996, Elordi *y col.*, 2007, Gao *y col.*, 2003, Mastral *y col.*, 2007), en los que normalmente se supone una cinética de orden *n* y se determinan los parámetros cinéticos correspondientes. El orden de reacción obtenido en la mayoría de los casos se encuentra entre 0 y 1. A modo de ejemplo, en el trabajo de Conesa *y col.* (1996) se propone el esquema de reacciones para la pirólisis de HDPE de la Figura 6-7:

$$\begin{array}{c} k_1 \\ PE \\ \hline \\ k_2 \end{array} \xrightarrow{} PE^* \\ \hline \\ k_3 \end{array} \xrightarrow{} G_2$$

Figura 6-7. Esquema de reacciones propuesto para la pirólisis de PE según Conesa y col. (1996)

En este modelo la velocidad de la reacción 1 es proporcional a la cantidad de PE en la superficie del material fundido, la reacción 2 es una reacción que se produce en toda la masa y la velocidad de la reacción 3 es proporcional a la cantidad de  $PE^*$  en la superficie. Los autores observaron que la velocidad del proceso de descomposición térmica aumentaba al aumentar la superficie de polietileno expuesta a la atmósfera, lo que se puede justificar teniendo en cuenta que el polietileno funde y se convierte en material líquido a la temperatura de pirólisis previamente a su descomposición. Por otro lado, al aumentar la cantidad inicial de muestra se observó una disminución de la velocidad del proceso. Las ecuaciones cinéticas propuestas para este modelo son:

$$\frac{dPE}{dt} = -k_1 \left(\frac{S}{m_0}\right) \frac{PE}{(PE + PE^*)} - k_2 PE$$
[6-9]

$$\frac{dPE^*}{dt} = -k_3 \left(\frac{S}{m_0}\right) \frac{PE^*}{(PE + PE^*)} + k_2 PE$$
[6-10]

donde S es la superficie expuesta a la descomposición y  $m_0$  es la masa inicial de muestra.

Los parámetros cinéticos obtenidos en el trabajo de Conesa y col. (1996) correspondientes al ajuste de los datos de experimentos dinámicos y dinámicos+isotermos se muestran en la Tabla 6-2. Los autores hacen notar que los parámetros cinéticos obtenidos en el ajuste simultáneo de los experimentos dinámicos y dinámicos+isotermos varían con respecto al ajuste de los experimentos dinámicos exclusivamente, de ahí la importancia de abarcar un amplio rango de condiciones de operación a la hora de plantear un modelo.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
k <sub>10</sub>	$4.73 \cdot 10^{10}$	E <sub>1</sub>	214
k <sub>20</sub>	$1.61 \cdot 10^{14}$	E <sub>2</sub>	239
k30	$1.16 \cdot 10^{11}$	E <sub>3</sub>	200

Tabla 6-2. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de pirólisis de HDPE de Conesa y col. (1996) ( $E_i$  en kJ/mol,  $k_{10}$  y  $k_{30}$  en s<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>·kg y  $k_{20}$  en s<sup>-1</sup>)

El polietileno utilizado en el presente trabajo no presenta el mismo comportamiento en pirólisis que el del trabajo anteriormente citado cuando se varía la superficie de muestra expuesta y la cantidad de masa empleada, por lo que los resultados obtenidos no se reproducen con las ecuaciones 6-9 y 6-10, y no se ha considerado conveniente incluir las gráficas correspondientes.

Por otra parte, el modelado de la combustión es complejo puesto que se ha observado que los experimentos son poco reproducibles. Por ello, se ha optado por realizar una programación de experimentos y discusión de los mismos mucho más amplia que para los otros dos polímeros estudiados, y en la actualidad se está trabajando en ello, pero esto queda fuera del alcance de este trabajo.

## 6.3. POLICLORURO DE VINILO

La descomposición térmica del PVC ha sido objeto de estudio por parte de numerosos investigadores. En la mayoría de trabajos se utilizan técnicas termogravimétricas para el análisis, ya que, como se ha comentado, estos métodos pueden proporcionar información muy útil sobre los parámetros cinéticos de reacción tales como los factores preexponenciales, energías de activación aparentes, órdenes de reacción, número de procesos implicados, etc.

Una gran parte de los trabajos se ha centrado en los mecanismos de reacción involucrados, proporcionando información sobre los principales cambios estructurales que ocurren durante la descomposición térmica en relación con las etapas de iniciación y propagación de la deshidrocloración y la formación de aromáticos (Abbas y Sorvik, 1976, Bockhorn *y col.*, 1999a, Lattimer y Kroenke, 1980, Lattimer y Kroenke, 1982b, Liebman *y col.*, 1978, McNeill *y col.*, 1995, Montaudo y Puglisi, 1991, O'Mara, 1977, Starnes, 2005).

En otros trabajos aparecen propuestos modelos cinéticos detallados en los que interviene un número elevado de reacciones con las que simular el mecanismo de descomposición (Marongiu *y col.*, 2003, Starnes, 2002). Frente a estos, existen otros trabajos publicados en los que se han propuesto mecanismos simplificados con reacciones que agrupan a un conjunto de reacciones más simples (Anthony, 1999, Jiménez *y col.*, 1993, Kim, 2001, Marcilla y Beltrán, 1995, Wu *y col.*, 1994). Estos pseudomecanismos tienen la ventaja de que permiten simular bastante aceptablemente la degradación térmica del polímero utilizando un número relativamente pequeño de ecuaciones, si bien es importante cubrir un rango de operación lo suficientemente amplio para asegurar que el modelo puede ser aplicable en diferentes condiciones.

Mientras que la mayoría de los trabajos se centran en la descomposición pirolítica del PVC, se han encontrado únicamente unos pocos en los que se haga referencia al efecto del oxígeno en la atmósfera de reacción (Abbas y Sorvik, 1973, Bataille y Van, 1972, Guyot y Benevise, 1962, Nagy *y col.*, 1978a, Nagy *y col.*, 1978b), aunque sin proponer en ningún caso un modelo cinético de reacciones.

El objetivo de este apartado es plantear unos modelos cinéticos simplificados válidos para describir la descomposición térmica del PVC en condiciones tanto pirolíticas como

oxidativas. En cada caso, se han realizado experimentos a diferentes velocidades de calefacción, y los parámetros cinéticos obtenidos son capaces de correlacionar simultáneamente los experimentos a distintas velocidades. De este modo, aunque es difícil encontrar un significado físico real a los parámetros cinéticos cuando corresponden a un conjunto de reacciones agrupadas, al menos pueden ser considerados como potencialmente correctos. Hay que tener en cuenta que diferentes modelos cinéticos pueden proporcionar unos valores de los parámetros muy diferentes entre sí ajustando no sólo una única curva de termogravimetría razonablemente bien, sino incluso simultáneamente curvas realizadas a diferentes velocidades de calefacción. Esto es debido al natural efecto de compensación que existe entre la energía de activación y el factor preexponencial (Conesa *y col.*, 2001, Maciejewski, 2000, Marcilla *y col.*, 2006).

#### 6.3.1. Procedimiento experimental

Se han realizado nueve experimentos con unos 5 mg de muestra a tres velocidades de calefacción (5, 10 y 20°C/min) y en tres atmósferas de reacción distintas (He, He:O<sub>2</sub> 9:1 y He:O<sub>2</sub> 4:1), con un flujo total de gas de 60 mL/min en todos los casos, y en un rango de temperaturas de 25 a 700°C. En la Tabla 6-3 se muestran las condiciones en que se llevaron a cabo los experimentos.

Experimento nº	Atmósfera	Velocidad de calefacción (°C/min)	Temperatura final
1	Не	5	700°C
2	Не	10	700°C
3	Не	20	700°C
4	He:O <sub>2</sub> 9:1	5	700°C
5	He:O <sub>2</sub> 9:1	10	700°C
6	He:O <sub>2</sub> 9:1	20	700°C
7	He:O <sub>2</sub> 4:1	5	700°C
8	He:O <sub>2</sub> 4:1	10	700°C
9	He:O <sub>2</sub> 4:1	20	700°C

Tabla 6-3. Condiciones experimentales de los TGs del PVC

Se utilizó una atmósfera de He en lugar de  $N_2$  debido a que los experimentos de PVC se llevaron a cabo en una termobalanza distinta a la del PE y el PCP, como ya se comentó en el apartado 4.2. Al igual que en el caso del PE, se realizaron dos experimentos adicionales a 5°C/min en atmósferas de He y He:O<sub>2</sub> 4:1 (equivalentes a los experimentos 1 y 7 de la Tabla 6-3, respectivamente) para analizar por espectrometría de masas los compuestos volátiles generados.

#### 6.3.2. Resultados y discusión

Las Figuras 6-8 y 6-9 muestran las curvas experimentales obtenidas de pérdida de masa del PVC frente a la temperatura a las diferentes atmósferas y velocidades de calefacción, comparando en cada caso el efecto de la velocidad de calefacción en una misma atmósfera y el efecto de la atmósfera para cada velocidad de calefacción, respectivamente. Por otra parte, en la Figura 6-10 se han representado las curvas DTGs calculadas a partir de los datos experimentales.

Como se puede observar, la descomposición térmica del PVC se inicia a la temperatura de 200°C, aproximadamente. En condiciones pirolíticas (Figura 6-8a), el proceso de degradación consta de dos etapas principales: una primera entre 200 y 350°C en la que descompone más del 60% del polímero y una segunda entre 400 y 550°C en la que se pierde entre el 20 y el 25% de la muestra inicial. Así pues, al final del proceso queda una cierta cantidad de residuo sólido final, que representa el 15-20% en masa del sólido inicial, siendo ésta mayor cuanto menor es la velocidad de calefacción. Por otra parte, también se observa que un aumento de la velocidad de calefacción ocasiona un desplazamiento de las curvas hacia temperaturas mayores, como era de esperar.

Las curvas de descomposición térmica obtenidas en presencia de oxígeno presentan una primera etapa muy similar a la correspondiente de pirólisis, con un ligero adelantamiento hacia temperaturas menores, pero en este caso, se distinguen a continuación dos etapas consecutivas más que finalizan –entre 550 y 600°C, dependiendo de la velocidad de calefacción– con la desaparición total del residuo sólido.



Figura 6-8. TGs experimentales de PVC. Efecto de la velocidad de calefacción (5, 10 y 20ºC/min) en cada una de las tres atmósferas de reacción: He (a), He:O<sub>2</sub> 9:1 (b) y He:O<sub>2</sub> 4:1 (c)



Figura 6-9. TGs experimentales de PVC. Efecto de la atmósfera de reacción (He, He:O<sub>2</sub> 9:1 y He:O<sub>2</sub> 4:1) en cada una de las tres velocidades de calefacción: 5 (a), 10 (b) y 20<sup>o</sup>C/min (c)



Figura 6-10. DTGs experimentales de PVC. Efecto de la velocidad de calefacción en atmósfera de He (a) y efecto de la atmósfera a la velocidad de calefacción de 5ºC/min (b)

El comportamiento experimental obtenido se puede interpretar, en parte, basándose en las investigaciones llevadas a cabo por otros autores. Por lo general, y de un modo más o menos simplificado, se admite que la descomposición pirolítica del PVC consta, principalmente, de dos etapas: el desprendimiento de cloruro de hidrógeno (HCl) y la formación de aromáticos, quedando finalmente una materia carbonosa residual. La primera etapa (deshidrocloración) tiene lugar aproximadamente entre 200 y 350°C, y se inicia fundamentalmente en ramificaciones insaturadas (cloruros alílicos) o en otros sitios
'defectuosos' de la cadena polimérica (Abbas y Sorvik, 1976, Liebman *y col.*, 1978, McNeill *y col.*, 1995).

A medida que se va desprendiendo el HCl las cadenas del polímero original adquieren una estructura poliénica lineal –es decir, con dobles enlaces conjugados– a partir de la cual, y por escisiones en dichas cadenas, se generan radicales poliénicos que pueden producir compuestos aromáticos volátiles no sustituidos (benceno, naftaleno) a través de reacciones de ciclación intramolecular (Lattimer y Kroenke, 1980, Montaudo y Puglisi, 1991). Dado que este proceso tiene lugar antes de que finalice la deshidrocloración total del polímero, aparentemente ambos procesos aparecen solapados como una sola etapa en las curvas de pérdida de masa.

Por otra parte, el porcentaje de HCl máximo que se puede desprender es del 52% en masa del residuo según los resultados del análisis elemental, mientras que la pérdida de masa de la primera etapa es del 62%, lo cual indica que se emiten otros compuestos junto con el HCl.

Conforme aumenta la temperatura, las cadenas poliénicas también pueden reaccionar entre sí por medio de reacciones intermoleculares para dar lugar a cadenas entrecruzadas, que posteriormente reaccionan para generar hidrocarburos aromáticos sustituidos (tolueno, estireno, etc.) y un residuo carbonoso final. Esto se corresponde con la segunda etapa de pérdida de masa observada experimentalmente. La formación de estos alquil-aromáticos tiene lugar también a través de reacciones de ciclación intramoleculares, aunque, en este caso, hay intercambio de hidrógenos entre las cadenas poliénicas (Lattimer y Kroenke, 1982a, Lattimer y Kroenke, 1982b, Montaudo y Puglisi, 1991).

Al comparar los experimentos realizados en He con los realizados en atmósfera de He:O<sub>2</sub> (Figura 6-9) se observa que la presencia de oxígeno provoca un ligero adelantamiento de la primera etapa de descomposición, un retraso de la segunda etapa y finalmente una desaparición total del residuo carbonoso. La explicación para este comportamiento, de un modo simplificado, es que el oxígeno favorece la deshidrocloración, posteriormente oxida parcialmente la cadena poliénica y finalmente produce la combustión total del residuo carbonoso para generar compuestos volátiles. En el caso del polietileno el efecto del oxígeno es más evidente (ver Figura 6-2). Por otra parte, cuanto mayor es la proporción de oxígeno en la atmósfera, más rápidamente se produce la combustión final del residuo.

En la Figura 6-11 se han representado las curvas de TG y ATD para el experimento realizado en  $\text{He:O}_2$  4:1 a 5°C/min. La primera etapa presenta un ligero carácter endotérmico aunque no se aprecia fácilmente, en parte debido al gran pico exotérmico que aparece en la etapa final. Esto último, junto con el hecho de que el residuo desaparece completamente, evidencia que tiene lugar una combustión final del sólido.



Figura 6-11. TG y ATD experimentales de PVC a 5°C/min en He:O<sub>2</sub> 4:1

En la Figura 6-12 se representan las intensidades de las masas de los iones más importantes detectados por espectrometría de masas en los experimentos de termogravimetría del PVC realizados en atmósfera de He y He:O<sub>2</sub> 4:1 a 5°C/min. Como se puede observar, en la primera etapa de la descomposición térmica aparecen el cloruro de hidrógeno (m/z 36) y el benceno (m/z 78) como productos principales. Tal y como ocurría en el caso del polietileno, el aumento de la señal del pico del H<sub>2</sub>O (m/z 18) en la primera etapa de la degradación térmica del PVC puede explicarse por la presencia de trazas de oxígeno en el gas portador (He).

Los resultados de TG-MS en atmósfera de He:O<sub>2</sub> 4:1 muestran un aumento de la señal de los productos de combustión mayoritarios tales como el H<sub>2</sub>O (m/z 18), CO (m/z 28) y CO<sub>2</sub> (m/z 44) en la última etapa de descomposición, conforme a lo esperado.



Figura 6-12. Resultados de TG-MS experimentales de PVC a 5°C/min en He (a) y en He:O<sub>2</sub> 4:1 (b)

A partir del análisis del comportamiento experimental observado en las gráficas anteriores, y teniendo en cuenta diferentes modelos cinéticos planteados por otros autores y comentados posteriormente en este trabajo, se han propuesto dos modelos cinéticos, uno para la pirólisis y otro para la descomposición térmica oxidativa del PVC.

# 6.3.2.1. Modelo cinético en condiciones pirolíticas

### **ESQUEMA DE REACCIONES**

El modelo cinético propuesto para la descomposición pirolítica del PVC se muestra en la Figura 6-13, y consta de dos etapas. En la primera de ellas (reacción *I*) tiene lugar el

desprendimiento de HCl y de algunos aromáticos volátiles como el benceno y la formación de una cadena poliénica residual, mientras que la segunda etapa consta de dos reacciones competitivas en las que se generan hidrocarburos volátiles por un lado (reacción 11) y un residuo sólido carbonoso por otro lado (reacción 12). Este esquema con reacciones competitivas permite simular el hecho de que la fracción de residuo sólido final dependa de la velocidad de calefacción.

$$S_1 \xrightarrow{1} r_1 R_1 + (1 - r_1) V_1$$

$$r_1 R_1 \xrightarrow{11} r_1 R_{11}$$

$$r_1 V_{12}$$

Figura 6-13. Esquema de reacciones propuesto para la pirólisis de PVC

En el esquema anterior,  $S_1$  corresponde a la fracción de sólido inicial,  $V_1$  y  $V_{12}$  son los gases/volátiles generados en las reacciones 1 y 12, respectivamente, y  $R_1$  y  $R_{11}$  son las correspondientes fracciones sólidas formadas.

#### **DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO**

El desarrollo de las ecuaciones cinéticas se ha realizado en base normalizada respecto al sólido inicial, y así se definen  $w_{SI}$ ,  $v_I$ ,  $w_{RI}$ ,  $w_{RII}$  y  $v_{I2}$ , que representan la masa de una determinada fracción en cualquier instante respecto a la masa de sólido reactivo inicial  $S_I$  (fracciones másicas).

Por otro lado, en el esquema de reacciones de la Figura 6-13 cada producto tiene asociado un coeficiente de rendimiento que representa la cantidad máxima de ese producto que se puede obtener por medio de la reacción correspondiente cuando el reactivo reacciona por completo. Por tanto, cada coeficiente de rendimiento puede tomar valores entre 0 y el correspondiente coeficiente de rendimiento del reactivo (1 en el caso de la reacción  $I y r_I$  para las reacciones II y I2). Es importante remarcar que, en la definición de coeficiente de rendimiento para las reacciones competitivas, el término 'máximo' para cada reacción indica el rendimiento más alto posible que se podría obtener si la reacción paralela no se tuviera en cuenta, por lo que, por ejemplo,  $r_I$  indica el máximo rendimiento alcanzable para la fracción  $R_{11}$  en la reacción 11 si la reacción 12 no tuviera lugar; el razonamiento sería análogo para la reacción 12 en el caso opuesto.

Tal y como se ha explicado en la parte introductoria de este capítulo, resulta útil expresar las ecuaciones cinéticas en función del factor de conversión de cada reacción, definido como el cociente entre la fracción másica de volátiles o de residuo sólido producidos en dicha reacción hasta un determinado instante y valor máximo o coeficiente de rendimiento correspondiente a la reacción, de modo que para las tres reacciones globales implicadas en el esquema propuesto se tiene que:

$$\alpha_1 = \frac{v_1}{v_{1\infty}} = \frac{v_1}{1 - r_1} = \frac{(w_{R_1})_{form}}{r_1} = 1 - w_{s_1}$$
[6-11]

$$\alpha_{11} = \frac{(w_{R_{11}})_{form}}{r_1}$$
[6-12]

$$\alpha_{12} = \frac{v_{12}}{v_{12\infty}} = \frac{v_{12}}{r_1}$$
[6-13]

De la propia definición de factor de conversión se deduce que  $\alpha_l$  varía entre 0 y 1 durante el transcurso de la primera etapa, mientras que  $\alpha_{l1}$  y  $\alpha_{l2}$  no pueden tomar el valor 1, sino que únicamente ambos coeficientes suman 1 a la conclusión de la segunda etapa (a tiempo infinito). En el caso de la reacción *11*, en la que el factor de conversión se define en función de la fracción de residuo sólido  $R_l$ , que es tanto producto de una reacción como reactivo de otras dos reacciones,  $w_{Rl}$  no es el residuo sólido *existente* a un tiempo dado, sino el residuo sólido *formado* en la reacción *1* hasta ese instante, pues éstos no son iguales ya que  $R_l$  está tanto reaccionando como produciéndose.

Realizando un balance de materia al residuo  $R_I$  se obtiene:

$$\frac{w_{R_1}}{r_1} = \frac{(w_{R_1})_{form}}{r_1} - \frac{(w_{R_1})_{reac}}{r_1} = \frac{v_1}{1 - r_1} - \frac{(w_{R_{11}})_{form}}{r_1} - \frac{v_{12}}{r_1} = \alpha_1 - \alpha_{11} - \alpha_{12}$$
[6-14]

Por tanto las ecuaciones cinéticas se pueden expresar de la forma siguiente:

$$-\frac{d(w_{S_1})_{reac}}{dt} = \frac{d(w_{R_1}/r_1)_{form}}{dt} = \frac{d(v_1/(1-r_1))}{dt} = \frac{d\alpha_1}{dt} = k_1(w_{S_1})^{n_1} = k_1(1-\alpha_1)^{n_1}$$
 [6-15]

$$-\frac{d(w_{R_1}/r_1)_{reac11}}{dt} = \frac{d(w_{R_{11}}/r_1)_{form}}{dt} = \frac{d\alpha_{11}}{dt} = k_{11}(w_{R_1}/r_1)^{n_{11}} = k_{11}(\alpha_1 - \alpha_{11} - \alpha_{12})^{n_{11}}$$
 [6-16]

$$-\frac{d(w_{R_1}/r_1)_{reac12}}{dt} = \frac{d(v_{12}/r_1)}{dt} = \frac{d\alpha_{12}}{dt} = k_{12}(w_{R_1}/r_1)^{n_{12}} = k_{12}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22})^{n_{12}}$$
[6-17]

En las ecuaciones anteriores  $n_1$ ,  $n_{11}$  y  $n_{12}$  son los órdenes de reacción de las reacciones 1, 11 y 12, respectivamente, y  $k_1$ ,  $k_{11}$  y  $k_{12}$  son las constantes cinéticas de las correspondientes reacciones. Estas constantes cinéticas siguen la ley de Arrhenius:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$
[6-18]

donde  $k_{i0}$  es el factor preexponencial y  $E_i$  la energía de activación aparente de la reacción *i*.

# **OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS**

Una vez se ha definido el modelo y las ecuaciones correspondientes, el siguiente paso es obtener los parámetros cinéticos de las reacciones. Los mejores parámetros serán aquellos que mejor correlacionen los valores calculados con los experimentales para todos las curvas termogravimétricas simultáneamente. Tal y como sugieren Martín-Gullón *y col.* (2003), la gran interrelación existente entre el factor preexponencial, la energía de activación aparente y el orden de reacción se puede disminuir realizando la optimización en términos de una "constante cinética comparable"  $K_i$ \*, definida en la ecuación 6-19, en lugar de utilizar  $k_{i0}$ . Esta constante se calcula a una temperatura cercana a la correspondiente a la máxima velocidad de descomposición de cada etapa ( $T_{max}$ ). Puesto que lo que se optimiza es  $K_i$ \*,  $E_i$  y  $n_i$ , una vez estas constantes se han obtenido, el factor preexponencial  $k_{i0}$  puede ser calculado fácilmente despejando de la ecuación 6-19.

$$K_i^* = k_i (0.64)^{n_i} = k_{i0} \exp(-E_i / (RT_{\max}))(0.64)^{n_i}$$
[6-19]

Los parámetros cinéticos a determinar son diez: el triplete  $K_i^*$ ,  $E_i$  y  $n_i$  para cada una de las tres reacciones (1, 11 y 12) más el coeficiente de rendimiento  $r_i$ , y el proceso de

optimización se basa en encontrar aquellos valores de los parámetros que mejor ajusten las fracciones másicas totales calculadas ( $w_{calc}$ ) a las experimentales ( $w_{exp}$ ). La resolución simultánea del sistema de tres ecuaciones diferenciales (6-15, 6-16 y 6-17) se llevó a cabo numéricamente con el método de Euler en una hoja Excel tomando como condición inicial unos valores de los factores de conversión iguales a 0. En cada instante de tiempo se obtienen unos nuevos factores de conversión mediante los cuales se pueden calcular las fracciones de sólidos con las ecuaciones 6-11, 6-12 y 6-14, y con ellas se determina la fracción sólida total  $w_{calc}$  en cada instante (sólido no reaccionado+sólido formado) según la ecuación 6-20:

$$w_{calc} = w_{S_1} + w_{R_1} + w_{R_{11}}$$
 [6-20]

Con ello, para cada instante de tiempo se tiene un valor de  $w_{calc}$  y un valor de  $w_{exp}$ . La optimización consiste en obtener unos parámetros cinéticos que minimicen una determinada función objetivo, planteada como la suma de las diferencias al cuadrado entre los valores experimentales y los calculados (ecuación 6-21). Se ha de destacar que se busca un mismo conjunto de parámetros cinéticos que correlacionen *simultáneamente* los tres experimentos de pirólisis. La optimización se llevó a cabo mediante la herramienta Solver incluida en la hoja de cálculo Excel, utilizando un método de optimización de gradiente reducido. A la hora de plantear el método de resolución se ha tenido en cuenta que en todo método de optimización con ecuaciones no lineales con restricciones son importantes tanto la elección de los valores de partida de los parámetros supuestos como un correcto escalado de los mismos a valores cercanos a la unidad, pues si el orden de magnitud es muy diferente, la convergencia puede ser muy difícil (Caballero y Conesa, 2005).

$$F.O. = \sum_{1}^{m} \sum_{1}^{n} (w_{mn}^{exp} - w_{mn}^{calc})^2$$

$$m \text{ experimentos, } n \text{ puntos}$$

$$[6-21]$$

También se ha calculado el denominado coeficiente de varación (*C.V.*), que es una medida de la bondad del ajuste de la optimización. En la ecuación 6-22 *N* y *P* indican, respectivamente, el número de puntos y de parámetros ajustados, y  $\overline{w_{exp}}$  es el valor medio de las fracciones másicas experimentales:

$$C.V.(\%) = \frac{\sqrt{F.O/(N-P)}}{w_{\exp}} \times 100$$
[6-22]

#### **RESULTADOS OBTENIDOS**

Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 6-4. Se puede comprobar cómo la energía de activación aparente  $E_{11}$  obtenida correspondiente a la formación de residuo sólido es menor que la de formación de volátiles  $E_{12}$ , lo que concuerda con el hecho de que cuanto menor es la velocidad de calefacción, más residuo sólido se forma.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
F.O.	0.0876	n <sub>11</sub>	1.81
C.V. (%)	1.51	E <sub>11</sub>	183
$r_1$	0.368	k <sub>110</sub>	$2.76 \cdot 10^{10}$
n <sub>1</sub>	1.68	n <sub>12</sub>	2.53
E <sub>1</sub>	136	E <sub>12</sub>	281
k <sub>10</sub>	$1.55 \cdot 10^{10}$	k <sub>120</sub>	$9.94 \cdot 10^{17}$

Tabla 6-4. Parámetros cinéticos obtenidos para el modelo de pirólisis de PVC ( $E_i$  en kJ/mol,  $k_{io}$  en  $s^{-1}$ )



En la Figura 6-14 se muestran las curvas de pérdida de masa experimentales y calculadas. En general se puede concluir que el ajuste es satisfactorio, pues únicamente en la primera parte se observan ligeras discrepancias entre los valores experimentales y los calculados.



Figura 6-14. TGs experimentales y calculados de PVC en atmósfera de He

Por último, en la Figura 6-15 se ha representado la evolución teórica de las fracciones sólidas (a) y volátiles (b) en el transcurso del proceso de pirólisis, calculadas con los parámetros cinéticos optimizados. Estas gráficas son de gran utilidad, pues permiten visualizar de un modo sencillo el esquema de reacciones propuesto.



Figura 6-15. Simulación de la evolución de las fracciones sólidas (a) y volátiles (b) en la pirólisis de PVC en He a 5ºC/min

### **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Existen otros trabajos en los que se han planteado modelos cinéticos de complejidad similar a la del presente trabajo para la descomposición pirolítica del PVC. En la Figura 6-16 se muestran los modelos que se han considerado más interesantes, tal y como aparecen en los trabajos originales. Las energías de activación obtenidas para cada reacción (en kJ/mol) aparecen sobre las flechas correspondientes. En dichos trabajos se calcularon los parámetros

cinéticos excepto en el primero de ellos (Montaudo y Puglisi, 1991), en el cual el objetivo del trabajo era la determinación de los mecanismos de formación de los diferentes grupos de compuestos.



Figura 6-16. Modelos de pseudorreacciones propuestos por diversos autores para la pirólisis de PVC

En el trabajo de Marcilla y Beltrán (1995) se proponen dos modelos cinéticos diferentes; el segundo modelo considera una cadena poliénica intermedia (*PVC'*) de acuerdo con lo sugerido por Montaudo y Puglisi (1991). La formación final de volátiles y residuo sólido queda agrupada en una sola reacción ya que en este trabajo no se observó que el rendimiento de sólidos finales variara con las diferentes velocidades de calefacción utilizadas (5, 10, 25 y 50°C/min). En el primer modelo de Marcilla y Beltrán, que asume una sola reacción para la primera etapa (como el presente modelo), los resultados son de 146.4 kJ/mol,  $5.87 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ y} 1.32 \text{ para } E_1$ ,  $k_{10} \text{ y} n_1$ , respectivamente, los cuales son valores muy similares a los obtenidos en el presente trabajo para la primera etapa. Si se calcula la constante cinética

comparable  $K_I^*$  (según la ecuación 6-19) a 300°C los resultados que se obtienen son de 3.12·10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> para el presente trabajo y de 1.45·10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> para el modelo de Marcilla y Beltrán (1995). Sin embargo, hay que tener en cuenta que la constante cinética es extremadamente sensible al valor de la energía de activación aparente, pues simplemente aumentando de 136 a 139 kJ/mol el valor obtenido en el presente trabajo para  $E_I$ , las constantes cinéticas comparables de ambos trabajos coincidirían.

El modelo sugerido por Anthony (1999) es similar al segundo modelo propuesto por Marcilla y Beltrán, pero considerando que la segunda etapa intermedia está constituida por dos reacciones competitivas para producir un residuo sólido intermedio (C) más benceno y volátiles; sin embargo en ese trabajo sólo llevó a cabo un experimento a 20°C/min, por lo que los parámetros podrían no ser válidos a otras velocidades de calefacción.

Por otro lado, el modelo de Wu y col. (1994) supone que existen dos configuraciones iniciales diferentes de la cadena poliénica de PVC (estructura cabeza-cabeza (H-H) y cabezacola (H-T)) que generan volátiles y un sólido intermedio mediante dos reacciones paralelas, y finalmente dicho sólido reacciona a través de dos reacciones competitivas para producir el residuo sólido final y más volátiles. Estas dos últimas reacciones serían equivalentes a las reacciones 11 y 12 del modelo propuesto en el presente trabajo. Los resultados de los parámetros ajustados para tres velocidades de calefacción distintas (1, 2 y 5.5°C/min) en dicho trabajo fueron 218 kJ/mol, 5.6·10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup> y 1.5 para  $E_{11}$ ,  $k_{110}$  y  $n_{11}$ , respectivamente, y 267 kJ/mol, 4.8·10<sup>16</sup> s<sup>-1</sup> y 1.5 para  $E_{12}$ ,  $k_{120}$  y  $n_{12}$ , respectivamente. Las energías de activación son similares a las obtenidas en el presente trabajo, pero los factores preexponenciales son algo distintos. De igual modo que antes, las constantes cinéticas comparables calculadas a 460°C para las reacciones 11 y 12 son, respectivamente 8.21·10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> y 2.26·10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> para el modelo de Wu y col. (1994) y  $1.10 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> y  $2.97 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> para el modelo del presente trabajo, observándose una gran similitud. A la vista de los resultados, se puede concluir que la utilización de la constante cinética comparable es un método eficaz para la comparación de los parámetros cinéticos entre los distintos trabajos, tal y como sugieren Font y col. (2001). Por otro lado, la constante cinética comparable de la reacción 11 es menor que la de la reacción 12, lo que concuerda con el hecho de que cuanto menor es la velocidad de calefacción mayor es la fracción de residuo sólido final.

En relación a los órdenes de reacción distintos de uno que se han obtenido en el presente trabajo, Font y García (1995) presentaron una aplicación de la teoría del estado de transición a

la pirólisis de biomasas y alquitranes y concluyeron que pueden aparecer órdenes de reacción distintos de uno en la descomposición térmica de sólidos debido a la variación de la superficie específica durante el proceso de degradación.

Las diferencias entre los distintos trabajos pueden ser diversas: no sólo la ya comentada gran interrelación entre los tres parámetros E,  $k_0$  y n que implica que con valores distintos se obtenga un ajuste igual de satisfactorio, sino también el hecho de utilizar distintas muestras de PVC, la forma de plantear la función objetivo o el método de optimización empleado. En cualquier caso, no debe olvidarse que todos estos modelos son modelos de pseudomecanismos de reacción.

# 6.3.2.2. Modelo cinético en condiciones oxidativas

#### **ESQUEMA DE REACCIONES**

La Figura 6-17 presenta el esquema de reacciones propuesto para explicar el comportamiento observado en la descomposición térmica del PVC en presencia de oxígeno en dos atmósferas distintas de He: $O_2$  y tres velocidades de calefacción:

$$S_{1} \xrightarrow{1}_{O_{2}} r_{1}R_{1} + (1 - r_{1})V_{1}$$

$$r_{1}R_{1} \xrightarrow{21}_{O_{2}} r_{1}V_{21}$$

$$r_{1}R_{1} \xrightarrow{12}_{O_{2}} r_{1}V_{12}$$

$$r_{1}R_{13} \xrightarrow{23}_{O_{2}} r_{1}V_{23}$$

Figura 6-17. Esquema de reacciones propuesto para la degradación térmica oxidativa de PVC

En este caso, el modelo introduce en primer lugar una tercera reacción competitiva en la segunda etapa del proceso (reacción 13) para explicar el retraso en la pérdida de masa con respecto a la pirólisis, que se interpreta como una oxidación parcial del residuo  $R_1$  para producir una fracción sólida  $R_{13}$ . Por otra parte, de acuerdo con las curvas experimentales, por medio de las reacciones 21 y 23 tiene lugar la combustión del residuo formado en las reacciones 11 y 13, respectivamente, para producir gases como CO, CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O. Es importante señalar que en la definición de las nuevas fracciones  $R_{13}$ ,  $V_{21}$  y  $V_{23}$  sólo se

considera la cantidad formada de residuo sólido o volátiles proveniente de la muestra, sin tener en cuenta la contribución en masa del oxígeno incorporado. Por otro lado, se ha supuesto que la estructura de las reacciones *11* y *12* no ha variado con respecto al modelo de pirólisis.

En cuanto a la primera etapa, según las gráficas experimentales se observa cómo en presencia de oxígeno la velocidad de descomposición (o la velocidad de formación de HCl) se incrementa ligeramente. Esto mismo se ha observado en otros trabajos anteriores (Abbas y Sorvik, 1973, Bataille y Van, 1972, Guyot y Benevise, 1962, Nagy *y col.*, 1978a, Nagy *y col.*, 1978b), en los que se sugiere que la formación de radicales peróxidos intermedios es responsable del incremento de la velocidad de reacción. Nagy *y col.* (1978a) desarrollaron un modelo simplificado para la descomposición termo-oxidativa del PVC; según estos autores, la etapa de iniciación es idéntica a la de la descomposición pirolítica, y a continuación se produce una rápida deshidrocloración dando lugar a la formación de polienos que reaccionan inmediatamente con el oxígeno incluso a temperaturas de 100°C para formar peróxidos e hidroperóxidos.

# **DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO**

Las definiciones de los nuevos factores de conversión correspondientes a las reacciones 13, 21 y 23 son.

$$\alpha_{13} = \frac{(w_{R_{13}})_{form}}{r_1}$$
[6-23]

$$\alpha_{21} = \frac{v_{21}}{v_{21\infty}} = \frac{v_{21}}{r_1}$$
 [6-24]

$$\alpha_{23} = \frac{v_{23}}{v_{23\infty}} = \frac{v_{23}}{r_1}$$
[6-25]

En este caso el balance de materia para la fracción  $R_1$  ha de incluir su desaparición debido a la nueva reacción 13, por lo que:

$$\frac{w_{R_1}}{r_1} = \frac{(w_{R_1})_{form}}{r_1} - \frac{(w_{R_1})_{reac}}{r_1} = \frac{v_1}{1 - r_1} - \frac{(w_{R_{11}})_{form}}{r_1} - \frac{v_{12}}{r_1} - \frac{(w_{R_{13}})_{form}}{r_1} = \alpha_1 - \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13} \qquad [6-26]$$

Y las ecuaciones cinéticas de las reacciones 11, 12 y 13 son, por tanto:

$$-\frac{d(w_{R_1}/r_1)_{reac11}}{dt} = \frac{d(w_{R_{11}}/r_1)_{form}}{dt} = \frac{d\alpha_{11}}{dt} = k_{11}(w_{R_1}/r_1)^{n_{11}} = k_{11}(\alpha_1 - \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13})^{n_{11}}$$
 [6-27]

$$-\frac{d(w_{R_1}/r_1)_{reac12}}{dt} = \frac{d(v_{12}/r_1)}{dt} = \frac{d\alpha_{12}}{dt} = k_{12}(w_{R_1}/r_1)^{n_{12}} = k_{12}(\alpha_1 - \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13})^{n_{12}}$$
[6-28]

$$-\frac{d(w_{R_1}/r_1)_{reac13}}{dt} = \frac{d(w_{R_{13}}/r_1)_{form}}{dt} = \frac{d\alpha_{13}}{dt} = k_{13}(w_{R_1}/r_1)^{n_{13}} = k_{13}(\alpha_1 - \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13})^{n_{13}}$$
 [6-29]

Por otro lado, un balance de materia para las fracciones  $R_{11}$  y  $R_{13}$  conduce a:

$$\frac{w_{R_{11}}}{r_1} = \frac{(w_{R_{11}})_{form}}{r_1} - \frac{(w_{R_{11}})_{reac}}{r_1} = \frac{(w_{R_{11}})_{form}}{r_1} - \frac{v_{21}}{r_1} = \alpha_{11} - \alpha_{21}$$
[6-30]

$$\frac{w_{R_{13}}}{r_1} = \frac{(w_{R_{13}})_{form}}{r_1} - \frac{(w_{R_{13}})_{reac}}{r_1} = \frac{(w_{R_{13}})_{form}}{r_1} - \frac{v_{23}}{r_1} = \alpha_{13} - \alpha_{23}$$
[6-31]

Por lo que las ecuaciones cinéticas de las nuevas reacciones 21 y 23 son:

$$-\frac{d(w_{R_{11}}/r_1)}{dt} = \frac{d(v_{21}/r_1)}{dt} = \frac{d\alpha_{21}}{dt} = k'_{21}(w_{R_{11}}/r_1)^{n_{21}} = k'_{21}(\alpha_{11}-\alpha_{21})^{n_{21}}$$
[6-32]

$$-\frac{d(w_{R_{13}}/r_1)}{dt} = \frac{d(v_{23}/r_1)}{dt} = \frac{d\alpha_{23}}{dt} = k'_{23} (w_{R_{13}}/r_1)^{n_{23}} = k'_{23} (\alpha_{13} - \alpha_{23})^{n_{23}}$$
[6-33]

Nótese que en las dos ecuaciones anteriores las constantes cinéticas están representadas como  $k'_{21}$  y  $k'_{23}$ . Esto se debe a que se ha considerado que estas constantes son el producto de dos términos, como se indica en la ecuación 6-34: una constante cinética típica de Arrhenius y la presión parcial de oxígeno elevada a un coeficiente  $b_2$ ; de este modo se tienen en cuenta las diferencias observadas en la etapa final de combustión en los experimentos realizados con las dos atmósferas de He:O<sub>2</sub>, dado que en atmósfera de He:O<sub>2</sub> 4:1 la combustión del residuo final tiene lugar a temperaturas menores que en atmósfera de He:O<sub>2</sub> 9:1, tal y como se puede comprobar en la Figura 6-9.

$$k'_{2j} = k_{2j} \cdot (p_{O_2})^{b_2}, \qquad j = 1,3$$
[6-34]

#### **OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS**

Del mismo modo que en el modelo de pirólisis, los parámetros cinéticos óptimos son aquellos que minimizan las diferencias entre la pérdida de masa experimental y la calculada, por lo que la función objetivo utilizada es la misma, sólo que ahora se correlacionan simultáneamente los seis experimentos realizados en presencia de oxígeno. Los parámetros optimizados en este caso han sido doce: el triplete  $K_i^*$ ,  $E_i$  y  $n_i$  correspondiente a las tres nuevas reacciones (13, 21 y 23), el coeficiente  $b_2$  de la presión parcial de oxígeno y los valores de  $K_1^*$  y  $E_1$  de la reacción 1, para poder explicar que esta reacción se adelanta respecto a la pirólisis. El resto de parámetros se han mantenido constantes con respecto al modelo de pirólisis.

La fracción másica total calculada incluye ahora una nueva fracción  $w_{RI3}$ :

$$w_{calc} = w_{S_1} + w_{R_1} + w_{R_{11}} + w_{R_{13}}$$
[6-35]

En este caso, las fracciones  $w_{RI}$ ,  $w_{RII}$  y  $w_{RI3}$  se obtienen para cada instante con las ecuaciones 6-26, 6-30 y 6-31, respectivamente.

#### **RESULTADOS OBTENIDOS**

Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 6-5, y en la Figura 6-18 se comparan los valores experimentales y calculados de pérdida de masa. El ajuste puede considerarse satisfactorio teniendo en cuenta que se ha realizado un ajuste simultáneo de los seis experimentos en He:O<sub>2</sub>.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
F.O.	0.3893	n <sub>13</sub>	2.49
C.V. (%)	2.37	E <sub>13</sub>	260
$r_1$	0.368	k <sub>130</sub>	9.61·10 <sup>16</sup>
n <sub>1</sub>	1.68	n <sub>21</sub>	0.86
E <sub>1</sub>	133	E <sub>21</sub>	130
k <sub>10</sub>	$1.30 \cdot 10^{10}$	k <sub>210</sub>	$5.33 \cdot 10^{6}$
n <sub>11</sub>	1.81	n <sub>23</sub>	0.63
E <sub>11</sub>	183	E <sub>23</sub>	84
k <sub>110</sub>	$2.76 \cdot 10^{10}$	k <sub>230</sub>	$2.34 \cdot 10^3$
n <sub>12</sub>	2.53	b <sub>2</sub>	0.47
E <sub>12</sub>	281		
k <sub>120</sub>	$9.94 \cdot 10^{17}$		

Tabla 6-5. Parámetros cinéticos obtenidos para el modelo de descomposición oxidativa de PVC ( $E_i$  en kJ/mol,  $k_{io}$  en  $s^{-1}$  excepto  $k_{210}$  y  $k_{230}$  en  $s^{-1} \cdot atm^{-b^2}$ )

$$S_{1} \xrightarrow{1}_{O_{2}} r_{1}R_{1} + (1 - r_{1})V_{1}$$

$$r_{1}R_{1} \xrightarrow{21}_{O_{2}} r_{1}V_{21}$$

$$r_{1}R_{1} \xrightarrow{12}_{O_{2}} r_{1}V_{12}$$

$$r_{1}R_{1} \xrightarrow{23}_{O_{2}} r_{1}V_{23}$$

Por último, la Figura 6-19 muestra la evolución de las fracciones másicas de residuos sólidos (a) y volátiles (b) calculadas para el experimento en He:O<sub>2</sub> 4:1 a 5°C/min. Se puede observar cómo la fracción  $R_{13}$  predomina sobre  $R_{11}$ , así como que la fracción  $V_{12}$  es menor que en pirólisis, lo que indica que en presencia de oxígeno disminuye la cantidad de hidrocarburos volátiles generados en favor de los compuestos resultado de la combustión.



Figura 6-18. TGs experimentales y calculados de PVC en atmósferas de He:O<sub>2</sub> 9:1 (a) y He:O<sub>2</sub> 4:1 (b)



Figura 6-19. Simulación de la evolución de las fracciones sólidas (a) y volátiles (b) en la descomposición oxidativa de PVC en He:O<sub>2</sub> 4:1 a 5<sup>o</sup>C/min

### DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La constante cinética comparable para la reacción 1 calculada con los parámetros cinéticos obtenidos es igual a  $4.24 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>, algo mayor que en el modelo de pirólisis ( $2.68 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>), lo cual concuerda con el hecho de que en presencia de oxígeno el desprendimiento de HCl ocurre a temperaturas menores. Las energías de activación aparentes de las reacciones de combustión 21 y 23 se encuentran en el rango de 80 a 130 kJ/mol, mientras que el orden de reacción obtenido para la presión parcial de oxígeno ( $b_2$ ) es de 0.47. Estos valores están en consonancia con distintos valores encontrados en la bibliografía: en la oxidación de hollín, Du

*y col.* (1991) obtuvieron un valor de la energía de activación aparente de 142 kJ/mol y un orden de reacción con respecto al oxígeno de 0.83; los valores obtenidos por Henrich *y col.* (1999) para las energías de activación aparentes eran de 130-140 kJ/mol en la combustión y gasificación de residuo carbonoso proveniente de la pirólisis de residuos municipales, electrónicos y biomasa, y los órdenes de reacción del oxígeno encontrados eran de 0.4-0.8 (dependiendo del residuo); por otra parte, la energía de activación calculada por Haji-Sulaiman y Aroua (1997) en la oxidación de un determinado carbón mineral era de 135 kJ/mol, mientras que en la oxidación del grafito, Bews *y col.* (2001) determinaron un valor de 0.5 para el orden de reacción del oxígeno.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# 6.4. POLICLOROPRENO

# 6.4.1. Procedimiento experimental

Para el estudio de la degradación térmica del PCP se llevaron a cabo un total de trece experimentos, tal y como se detalla en la Tabla 6-6: nueve experimentos se realizaron combinando tres atmósferas de reacción (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 9:1 y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1) con tres velocidades de calefacción (5, 10 y 20°C/min), y otros cuatro experimentos se llevaron a cabo en condiciones dinámicas+isotermas con una primera etapa a 10°C/min hasta 350°C y 450°C manteniendo a continuación dichas temperaturas constantes, tanto en N<sub>2</sub> como en N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1. Como en el caso del PVC, se ha planteado un modelo cinético de pirólisis y otro de degradación oxidativa. La novedad con respecto al PVC es que la validez de los modelos propuestos se ha comprobado con diferentes atmósferas (cinco experimentos en N<sub>2</sub> y ocho en N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>) tanto en condiciones dinámicas como dinámicas+isotermas. Todos los experimentos se realizaron con una masa inicial de muestra de unos 5 mg previamente troceada hasta unas dimensiones aproximadas de  $1 \times 1 \times 1$  mm. El flujo del gas portador fue en todos los casos de 100 mL/min. También se llevaron a cabo dos experimentos a 5°C/min para registrar por TG-MS la señal de los compuestos volátiles en atmósferas de He y He:O<sub>2</sub> 4:1, equivalentes a los experimentos 1 y 9 de la Tabla 6-6, respectivamente.

Experimento nº	Atmósfera	Velocidad de calefacción (°C/min)	Temperatura final
1	$N_2$	5	900°C
2	N <sub>2</sub>	10	900°C
3	$N_2$	20	900°C
4	$N_2$	10	350°C durante 80 min
5	$N_2$	10	450°C durante 60 min
6	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 9:1	5	900°C
7	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 9:1	10	900°C
8	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 9:1	20	900°C
9	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	5	900°C
10	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	10	900°C
11	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	20	900°C
12	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	10	350°C durante 80 min
13	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> 4:1	10	450°C durante 60 min

Tabla 6-6. Condiciones experimentales de los TGs del PCP

Todos los experimentos se realizaron por duplicado, y los valores de las gráficas corresponden a los valores medios. Los resultados obtenidos para los duplicados fueron muy similares en todos los casos, como se observa a modo de ejemplo en la Figura 6-20.



Figura 6-20. Comparación entre TGs experimentales de PCP duplicados en N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1

# 6.4.2. Resultados y discusión

En las Figuras 6-21, 6-22 y 6-23 se muestran las curvas de TGs experimentales obtenidas en las que se puede comparar el efecto de la velocidad de calefacción y la atmósfera. Como es de esperar, un aumento de la velocidad de calefacción en una atmósfera dada produce un desplazamiento de las curvas hacia mayores temperaturas sin un cambio significativo de su forma (Figura 6-21). En los experimentos de pirólisis se observan tres pérdidas de masa principales: a 200-300°C (8%), 300-400°C (38%) y 400-550°C (36%), quedando finalmente un residuo sólido que representa aproximadamente el 18% en masa de la muestra inicial. Este comportamiento se puede justificar considerando el carácter heterogéneo del PCP comercial, ya que está formado por dos fracciones iniciales distintas: aditivos y polímero. De acuerdo con Caballero *y col.* (2005), en la primera etapa de la degradación térmica tiene lugar la descomposición de los aditivos (primera pérdida de masa), mientras que la degradación de la fracción polimérica corresponde a una segunda etapa que consiste en dos pasos consecutivos (segunda y tercera pérdidas de masa).



Figura 6-21. TGs experimentales de PCP. Efecto de la velocidad de calefacción (5, 10 y 20°C/min) en cada una de las tres atmósferas de reacción: N<sub>2</sub> (a), N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 9:1 (b) y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1 (c)



Figura 6-22. TGs experimentales de PCP. Efecto de la atmósfera de reacción (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 9:1 y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1) en cada una de las tres velocidades de calefacción: 5 (a), 10 (b) y 20<sup>o</sup>C/min (c)



Figura 6-23. TGs experimentales de PCP. Experimentos dinámicos y dinámicos+isotermos en atmósferas de N<sub>2</sub> (a) y N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1 (b)

En cuanto a la degradación de la fracción polimérica, en el primero de los dos pasos tiene lugar la formación de HCl como producto principal (Dick *y col.*, 2001, Gardner y McNeill, 1971, Lehrle *y col.*, 2000), aunque algunos autores también han detectado otros productos como el cloropreno monómero (2-cloro-1,3-butadieno), el cloropreno dímero y el etileno (Gardner y McNeill, 1971, Lehrle *y col.*, 2000). En la estructura del polímero prevalecen las unidades 1,4-*trans*, y la etapa de iniciación (deshidrocloración) se inicia posiblemente en defectos estructurales de las cadenas poliméricas tales como las unidades 1,2,- menos estables, que contienen la mayoría del cloro más lábil enlazado a un carbono

terciario (Dick *y col.*, 2001) resultado de la adición *1,3*- de un monómero durante la polimerización (Figura 6-24). En el segundo paso de la descomposición las cadenas poliméricas residuales reaccionan para formar cadenas entrecruzadas que sufren una degradación posterior a temperaturas por encima de 400°C, conduciendo a la formación de residuo carbonoso e hidrocarburos aromáticos volátiles y causando la última pérdida de masa importante de la curva de TG (Mehl *y col.*, 2004).



Figura 6-24. Unidades de repetición en el PCP, donde prevalecen las 1,4-trans (Lehrle y col., 2000)

La descomposición térmica del polímero PVC en atmósfera inerte también consta de dos etapas, pero se observan algunas diferencias con respecto al PCP. Estas diferencias se indican en un trabajo reciente de Mehl *y col.* (2004): por una parte, el polímero PCP empieza a descomponer a mayores temperaturas que el PVC puesto que los átomos de cloro en el caso del PCP (donde se inicia la descomposición) están enlazados a carbonos con dobles enlaces y por tanto el enlace C-Cl es más fuerte; y por otra parte, el segundo paso de la degradación térmica del PCP (entrecruzamiento y reacciones de formación de aromáticos) se solapa parcialmente con el primer paso (deshidrocloración) debido a que el polímero original ya tiene dobles enlaces, con lo cual no es necesario que finalice el primer paso para que comience el segundo y se favorezcan aquellas reacciones. Además, en el caso del PVC el monómero correspondiente (cloruro de vinilo) no es un producto primario de la descomposición térmica, a diferencia de lo que ocurre en el caso del PCP con el cloropreno.

La Figura 6-25 representa las curvas derivadas (DTGs) calculadas a partir de los datos originales, y aquí se pueden apreciar más fácilmente las distintas etapas de la descomposición.



Figura 6-25. DTGs experimentales de PCP. Efecto de la velocidad de calefacción en atmósfera de N<sub>2</sub> (a) y efecto de la atmósfera a la velocidad de calefacción de 5ºC/min (b)

Al comparar los experimentos realizados en atmósferas oxidativa con respecto a los de pirólisis se observa que en presencia de oxígeno el primer paso de la degradación del polímero (segunda pérdida de masa en la gráfica) finaliza a una fracción másica ligeramente superior (0.60, comparada con 0.55 en pirólisis), pero no hay desplazamiento de la curva a temperaturas menores como ocurre en el caso del PVC. Por otra parte, el segundo paso de la descomposición se retrasa a partir de 450°C, y finalmente el residuo carbonoso desaparece totalmente. En este sentido, se observan discrepancias con respecto al trabajo de Dick *y col.* (2001), en el cual el oxígeno sí favorece la deshidrocloración pero no afecta al valor de la

fracción másica intermedia entre las dos pérdidas de masa de la fracción polimérica, como sí que ocurre en el presente trabajo. Sin embargo, los resultados de Denardin *y col.* (2001) de degradación térmica de PCP comercial en  $N_2$  y aire son similares a los aquí obtenidos, por lo cual se puede afirmar que las diferencias entre los TGs experimentales de los distintos trabajos pueden ser debidas simplemente a que las muestras de PCP utilizadas son diferentes, y en ellas el contenido de oxígeno podría jugar un papel importante. En los trabajos anteriormente mencionados la cantidad de muestra es similar a la utilizada en este trabajo (unos pocos miligramos), por lo que no es de esperar que los efectos difusionales en las muestras pudieran haber influido en los resultados.

De acuerdo con el comportamiento observado, se puede suponer que el oxígeno favorece el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas a temperaturas intermedias y a altas temperaturas tiene lugar la combustión del residuo carbonoso, de manera análoga a lo que sucede con el PVC. En la Figura 6-26 se han representado las curvas de TG y ATD para el experimento a 5°C/min en N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1 y en ella se aprecia principalmente el pico exotérmico que tiene lugar en la etapa final. Por otra parte, según los resultados de la Figura 6-22, cuanto mayor es la presión parcial de oxígeno más rápidamente tiene lugar la combustión final.



Figura 6-26. TG y ATD experimentales de PCP a 5°C/min en N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1

Por otra parte, en la Figura 6-27 se han representado las intensidades de las masas de los iones más importantes determinados por espectrometría de masas para los dos experimentos de TG-MS realizados en He y en He:O<sub>2</sub> 4:1 a 5°C/min.



Figura 6-27. Resultados de TG-MS experimentales de PCP a 5°C/min en He (a) y en He:O<sub>2</sub> 4:1 (b)

Las principales señales obtenidas corresponden a las masas m/z 18, 28, 36 y 44. Las últimas tres están asociadas al HCl, CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente, y el pico de masa 18 está asociado al H<sub>2</sub>O, que aparece incluso en condiciones pirolíticas. Según el análisis elemental de las muestras indicado en el apartado 4.1, el PCP contiene oxígeno en su estructura –aunque el estado químico en el que éste se encuentra se desconoce–, por lo que, en un primer momento no se descartó la formación de H<sub>2</sub>O a partir del hidrógeno y del oxígeno de la muestra. De hecho, Kaminsky *y col.* (2001) analizaron detalladamente los productos de pirólisis de PCP comercial en un reactor de lecho fluidizado a 593°C y encontraron que el agua era uno de los productos principales de reacción, con un rendimiento del 2.8% respecto a la masa inicial de muestra, sólo por debajo del residuo carbonoso/negro de carbón (42%), HCl (13%) y CO<sub>2</sub> (3.9%). Teniendo en cuenta el análisis elemental de la muestra, la cantidad teórica de HCl que podría formarse es del 37% de la masa total del PCP, y considerando que el oxígeno constituye el 6.3%, podría formarse hasta un 7% de agua con el oxígeno de la muestra (respecto a la masa de muestra). Sin embargo, es de esperar que la formación de  $H_2O$  sea debida también a la presencia de trazas de oxígeno en el He gas, como en el caso de los experimentos con PE y PVC. Por otra parte, la pérdida de masa de la primera etapa de la descomposición del polímero es del 38% en atmósfera inerte y del 32% en atmósfera oxidativa, por lo que no podría formarse un 37% de HCl y un 7% de H<sub>2</sub>O sin tener en cuenta el aporte de oxígeno del gas.

Además de los compuestos correspondientes a las señales mostradas en la Figura 6-27, no se ha detectado mediante TG-MS ningún otro compuesto en una cantidad significativa, a pesar de que en la bibliografía se indica que existen otros compuestos asociados con la pérdida de masa del polímero tales como el cloropreno monómero, el etileno (Gardner y McNeill, 1971, Lehrle *y col.*, 2000), o hidrocarburos más pesados (Kaminsky *y col.*, 2001). Estos últimos presumiblemente evaporan causando pérdida de masa pero no son detectados por espectrometría de masas debido a su baja concentración y/o a su condensación. Hay que tener en cuenta, por otra parte, que la cantidad de muestra utilizada para realizar los experimentos ha sido pequeña (unos 5 mg).

A partir de los resultados experimentales obtenidos se han desarrollado los modelos de descomposición térmica del policloropreno tanto en condiciones pirolíticas como oxidativas, en los cuales los parámetros cinéticos correspondientes correlacionan simultáneamente los experimentos realizados a diferentes velocidades de calefacción.

# 6.4.2.1. Modelo cinético en condiciones pirolíticas

#### **ESQUEMA DE REACCIONES**

En la Figura 6-28 se presenta el modelo propuesto para la pirólisis del PCP estudiado. Como ya se ha comentado anteriormente, se consideran dos fracciones iniciales:  $S_1$  (aditivos) y  $S_2$  (polímero). La reacción I corresponde a la descomposición térmica de la fracción de aditivos  $S_1$ , los cuales se han supuesto que se descomponen únicamente en compuestos volátiles (fracción  $V_1$ ) pero no generan un residuo sólido. La reacción 2 corresponde al primer paso de la descomposición del polímero  $S_2$ , en la cual tiene lugar la formación de HCl principalmente. En este caso, la reacción da lugar tanto a una fracción de volátiles ( $V_2$ ) como a otra de residuo sólido ( $R_2$ ), ya que se forman cadenas poliénicas (con dobles enlaces). La última etapa de la degradación térmica se representa con las reacciones 21 y 22, en las cuales se produce, respectivamente, el residuo carbonoso final ( $R_{21}$ ) y determinados hidrocarburos aromáticos ( $V_{22}$ ). El modelo tiene en cuenta que la fracción final de residuo carbonoso (fracción másica final de muestra) depende de la velocidad de calefacción como ocurre en el caso del PVC, por lo que se ha considerado que existen dos reacciones competitivas (21 y 22), en lugar de considerar que  $R_{21}$  y  $V_{22}$  son productos de la misma reacción.

$$w_{S10}S_{1} \xrightarrow{1} w_{S10}V_{1}$$

$$w_{S20}S_{2} \xrightarrow{2} r_{2}R_{2} + (w_{S20} - r_{2})V_{2}$$

$$r_{2}R_{2} \xrightarrow{21} r_{2}R_{21}$$

$$r_{2}V_{22}$$

Figura 6-28. Esquema de reacciones propuesto para la pirólisis de PCP

En este esquema de reacciones, cada fracción tiene un coeficiente de rendimiento asociado. Por un lado,  $w_{S10}$  y  $w_{S20}$  representan, respectivamente, la contribución inicial de las fracciones  $S_1$  y  $S_2$  a la masa total de muestra (masa de la fracción correspondiente respecto a la masa de muestra inicial), por lo que ambos suman 1. Por otro lado, el coeficiente de rendimiento  $r_2$  es igual a la fracción másica máxima de  $R_2$ ,  $R_{21}$  y  $V_{22}$  obtenible por medio de la reacción correspondiente, es decir, es el rendimiento de estas fracciones cuando las reacciones en las que se forman concluyen. En el caso de una reacción competitiva, el coeficiente de rendimiento representa también la fracción máxima alcanzable en el caso de que la otra reacción no tuviera lugar.

#### **DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO**

El desarrollo de los modelos es equivalente al descrito para el caso del PVC. Así por ejemplo, se define también un factor de conversión para cada reacción, siendo una medida de la evolución de la reacción hasta un instante determinado. Por tanto, para las reacciones *1*, *2*, *21* y *22*, los factores de conversión se expresan, respectivamente, como:

$$\alpha_{1} = \frac{v_{1}}{v_{1\infty}} = \frac{v_{1}}{w_{s_{10}}} = \frac{w_{s_{10}} - w_{s_{1}}}{w_{s_{10}}} = 1 - \frac{w_{s_{1}}}{w_{s_{10}}}$$
[6-36]

$$\alpha_2 = \frac{v_2}{v_{2\infty}} = \frac{v_2}{w_{s_{20}} - r_2} = \frac{(w_{R_2})_{form}}{r_2} = \frac{w_{s_{20}} - w_{s_2}}{w_{s_{20}}} = 1 - \frac{w_{s_2}}{w_{s_{20}}}$$
[6-37]

$$\alpha_{21} = \frac{(w_{R_{21}})_{form}}{r_2}$$
[6-38]

$$\alpha_{22} = \frac{v_{22}}{v_{22\infty}} = \frac{v_{22}}{r_2}$$
[6-39]

En las expresiones anteriores  $w_{SI}$ ,  $v_1$ ,  $w_{S2}$ ,  $w_{R2}$ ,  $v_2$ ,  $w_{R21}$  y  $v_{22}$  son las fracciones másicas que representan en cualquier instante la masa correspondiente de  $S_1$ ,  $V_1$ ,  $S_2$ ,  $R_2$ ,  $V_2$ ,  $R_{21}$  y  $V_{22}$ , respectivamente, con respecto a la masa de muestra inicial. Por otra parte, mientras que  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  alcanzan el valor 1 cuando la reacción correspondiente concluye, en el caso de  $\alpha_{21}$  y  $\alpha_{22}$  es la suma de los dos coeficientes la que toma el valor 1 a la finalización del proceso.

El balance de materia para la fracción  $R_2$  es el siguiente:

$$\frac{w_{R_2}}{r_2} = \frac{(w_{R_2})_{form}}{r_2} - \frac{(w_{R_2})_{reac}}{r_2} = \frac{v_2}{w_{s_{20}} - r_2} - \frac{(w_{R_{21}})_{form}}{r_2} - \frac{v_{22}}{r_2} = \alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22}$$
[6-40]

Por tanto, las ecuaciones cinéticas se expresan de esta forma:

$$-\frac{d(w_{S_1}/w_{S_{10}})_{reac}}{dt} = \frac{d(v_1/w_{S_{10}})}{dt} = \frac{d\alpha_1}{dt} = k_1(w_{S_1}/w_{S_{10}})^{n_1} = k_1(1-\alpha_1)^{n_1}$$
 [6-41]

$$-\frac{d(w_{S_2}/w_{S_{20}})_{reac}}{dt} = \frac{d(w_{R_2}/r_2)_{form}}{dt} = \frac{d(v_2/(w_{S_{20}}-r_2))}{dt} = \frac{d\alpha_2}{dt} = k_2(w_{S_2}/w_{S_{20}})^{n_2} = k_2(1-\alpha_2)^{n_2} [6-42]$$

$$-\frac{d(w_{R_2}/r_2)_{reac21}}{dt} = \frac{d(w_{R_{21}}/r_2)_{form}}{dt} = \frac{d\alpha_{21}}{dt} = k_{21}(w_{R_2}/r_2)^{n_{21}} = k_{21}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22})^{n_{21}}$$
[6-43]

$$-\frac{d(w_{R_2}/r_2)_{reac22}}{dt} = \frac{d(v_{22}/r_2)}{dt} = \frac{d\alpha_{22}}{dt} = k_{22}(w_{R_2}/r_2)^{n_{22}} = k_{22}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22})^{n_{22}} \quad [6-44]$$

En las ecuaciones anteriores  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_{21}$  y  $n_{22}$  son los órdenes de reacción de las reacciones 1, 2, 21 y 22, respectivamente; y  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{21}$  y  $k_{22}$  las constantes cinéticas de las correspondientes reacciones, que siguen la ley de Arrhenius.

#### **OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS**

El método de optimización de los parámetros cinéticos es el mismo que el referido para el caso del PVC. Un aspecto adicional que hay que tener en cuenta en este caso es que la composición inicial de la muestra no puede ser un parámetro a optimizar (Font *y col.*, 2001). En su lugar, se ha de optimizar la fracción de volátiles de cada reacción a tiempo infinito ( $v_{i\infty}$ ). Pero ya que en el modelo propuesto la reacción *I* sólo produce volátiles,  $w_{SI0}$  y  $v_{I\infty}$  tienen el mismo valor, de ahí que en el esquema de la Figura 6-29  $w_{SI0}$  sea el coeficiente de  $V_I$ . Una vez se ha obtenido  $w_{SI0}$ , la fracción  $w_{S20}$  se calcula inmediatamente pues ambas han de sumar 1. Del mismo modo,  $r_2$  es equivalente a  $v_{22\infty}$ . Así pues, en este modelo se optimizan un total de catorce parámetros:  $K_i^*$ ,  $E_i$  y  $n_i$  para cada una de las cuatro reacciones *I*, *2*, *21* y *22*, más  $w_{SI0}$  y  $r_2$ .

Los parámetros óptimos son aquellos que mejor ajustan las fracciones másicas totales calculadas ( $w_{calc}$ ) a las experimentales ( $w_{exp}$ ), correlacionando simultáneamente los cinco experimentos de pirólisis (tres dinámicos y dos dinámicos+isotermos). El sistema de ecuaciones diferenciales que se ha de resolver numéricamente es el formado por las cuatro ecuaciones 6-41 a 6-44, con la condición inicial de que todos los factores de conversión valen 0. La fracción másica total en cada instante se puede calcular con la ecuación 6-45:

$$w_{calc} = w_{S_1} + w_{S_2} + w_{R_2} + w_{R_{21}}$$
[6-45]

donde las fracciones  $w_{S1}$ ,  $w_{S2}$ ,  $w_{R2}$  y  $w_{R21}$  se calculan para cada instante con las ecuaciones 6-36, 6-37, 6-40 y 6-38, respectivamente. La función objetivo se define en la ecuación 6-21, y el coeficiente de variación se calcula con la ecuación 6-22, ambas explicadas en el modelo cinético del PVC.

#### **RESULTADOS OBTENIDOS**

Los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos se muestran en la Tabla 6-7 y las curvas experimentales y calculadas de pérdida de masa aparecen en la Figura 6-29. De la

comparación gráfica de las curvas calculadas frente a las experimentales se puede concluir que el ajuste es satisfactorio.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
F.O.	0.0213	n <sub>2</sub>	1.35
C.V. (%)	0.917	E <sub>2</sub>	219
W <sub>S10</sub>	0.080	k <sub>20</sub>	$8.19 \cdot 10^{15}$
W <sub>S20</sub>	0.920	n <sub>21</sub>	6.64
r <sub>2</sub>	0.536	E <sub>21</sub>	251
$n_1$	1.47	k <sub>210</sub>	$1.30 \cdot 10^{17}$
E <sub>1</sub>	70	n <sub>22</sub>	2.92
k <sub>10</sub>	$2.14 \cdot 10^4$	E <sub>22</sub>	290
		k <sub>220</sub>	$3.56 \cdot 10^{19}$

Tabla 6-7. Parámetros cinéticos obtenidos para el modelo de pirólisis de PCP ( $E_i$  en kJ/mol,  $k_{i0}$  en  $s^{-1}$ )

 $w_{S10}S_1 \xrightarrow{1} w_{S10}V_1$ 

2

22

 $r_2 R_2$ 

•  $r_2 R_2 + (w_{S20} - r_2) V_2$ 

 $r_2 R_{21}$  $r_2 V_{22}$ 

 $W_{S20}S_2$ 



Figura 6-29. TGs experimentales y calculados de PCP en atmósfera de N<sub>2</sub>

Finalmente, en la Figura 6-30 se representan las diferentes fracciones de sólidos (a) y volátiles (b) calculadas para el experimento en  $N_2$  a 5°C/min.



Figura 6-30. Simulación de la evolución de las fracciones sólidas (a) y volátiles (b) en la pirólisis de PCP en  $N_2$  a 5<sup>o</sup>C/min

# **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Con respecto a la descomposición de la fracción de aditivos, el valor obtenido para la energía de activación aparente ( $E_1$ ) es de 70 kJ/mol, pero este valor no es muy significativo debido a la baja contribución de esta fracción a la masa total (8.0%). En cuanto al primer paso de la descomposición térmica de la fracción de polímero, el rendimiento correspondiente a la fracción de volátiles  $V_2$  ( $w_{S20}$ - $r_2$ ) es de 0.38, lo cual concuerda con el hecho de que en esta etapa el HCl es el producto principal de la descomposición del polímero (el HCl teórico generado correspondería al 37%, de acuerdo con la composición elemental del material). Por otro lado, la energía de activación aparente obtenida ( $E_2$ ) es de 219 kJ/mol, que es algo mayor que el valor de 165 kJ/mol obtenido por Gardner y McNeill (1971), aunque los métodos para determinar los parámetros cinéticos fueron diferentes en su caso y no se estudió el proceso a

distintas velocidades de calefacción, únicamente a 5°C/min. En el trabajo de Denardin *y col.* (2001) se calcularon las energías de activación de los procesos de degradación de caucho de policloropreno original y curado a 2, 10, 20 y 30°C/min por diferentes métodos tanto en  $N_2$  como en aire, y los resultados en  $N_2$  para el material original varían entre 137 y 159 kJ/mol dependiendo del método empleado.

Por otra parte, en el trabajo de Caballero *y col.* (2005) se propone un modelo con tres fracciones independientes. Los valores optimizados de los parámetros cinéticos obtenidos son, en este caso: 167 kJ/mol, 7.44·10<sup>16</sup> s<sup>-1</sup> y 2.1 para  $E_1$ ,  $k_{10}$  y  $n_1$ , respectivamente, 100 kJ/mol, 6.94·10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> y 0.7 para  $E_2$ ,  $k_{20}$  y  $n_2$ , respectivamente, y 149 kJ/mol, 4.09·10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup> y 0.45 para  $E_3$ ,  $k_{30}$  y  $n_3$ , respectivamente, observándose diferencias considerables con respecto a los valores obtenidos en el presente trabajo. El cálculo de las constantes cinéticas comparables  $K_1^*$ ,  $K_2^*$  y  $K_3^*$  (calculadas a 250, 350 y 450°C, respectivamente) proporciona unos resultados para estas constantes de 6.26·10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 2.08·10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> y 6.07·10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Utilizando los valores obtenidos en el presente trabajo, las constantes cinéticas comparables para las reacciones 1, 2, 21 y 22 son de  $1.12\cdot10^{-3}$  s<sup>-1</sup>,  $1.91\cdot10^{-3}$  s<sup>-1</sup>,  $4.83\cdot10^{-3}$  s<sup>-1</sup>,  $1.05\cdot10^{-2}$  s<sup>-1</sup>, respectivamente, los cuales resultan más próximos a los anteriores. De todos modos, estas diferencias pueden deberse al modelo propuesto, al método de cálculo de los parámetros (elección de la función objetivo, método de optimización) y al PCP estudiado. En cuanto a los órdenes de reacción obtenidos en las reacciones 21 y 22, los valores calculados son altos; cuando esto sucede puede ser indicativo de que se han ajustado varias reacciones en serie a una única reacción.

niversidad de Alicante

# 6.4.2.2. Modelo cinético en condiciones oxidativas

#### **ESQUEMA DE REACCIONES**

La Figura 6-31 representa el modelo de reacciones propuesto para la descomposición térmica oxidativa del PCP estudiado. El modelo está basado en el modelo de pirólisis al que se han añadido algunas nuevas reacciones. Por un lado, la segunda reacción incluye el efecto del oxígeno, que provoca un rendimiento mayor de la fracción sólida  $R_2$  de acuerdo con las curvas de pérdida de masa experimentales. Por otro lado, se introduce una nueva reacción competitiva (23) –que genera una fracción sólida  $R_{23}$ – para explicar el retraso en la pérdida de masa con respecto a la pirólisis en la segunda etapa de la degradación de la fracción de

polímero. Además, la desaparición del residuo sólido al final de los experimentos en presencia de oxígeno se puede explicar considerando que a temperaturas altas tiene lugar la combustión del residuo carbonoso con una volatilización completa de los compuestos generados (Dick *y col.*, 2001). Este aspecto se tiene en cuenta mediante las reacciones 13 y 33, y se fundamenta también en los resultados obtenidos en los experimentos de TG-MS, en los cuales se observan cantidades importantes de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la última etapa de degradación (Figura 6-27b). Análogamente a lo referido en el modelo de oxidación térmica del PVC, se considera que las fracciones  $V_{22}$ ,  $V_{31}$  y  $V_{33}$  sólo incluyen la masa volatilizada de las correspondientes fracciones sólidas, no el total de gases y volátiles generados, ya que estos últimos incluyen la contribución del oxígeno de la atmósfera de reacción.

Figura 6-31. Esquema de reacciones propuesto para la degradación térmica oxidativa de PCP

# DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

Los factores de conversión de las nuevas reacciones se definen como:

$$\alpha_{23} = \frac{(w_{R_{23}})_{form}}{r_2}$$
[6-46]

$$\alpha_{31} = \frac{v_{31}}{v_{31\infty}} = \frac{v_{31}}{r_2}$$
[6-47]

$$\alpha_{33} = \frac{v_{33}}{v_{33\infty}} = \frac{v_{33}}{r_2}$$
 [6-48]

Un balance de materia para la fracción  $R_2$  resulta ahora en:
$$\frac{w_{R_2}}{r_2} = \frac{(w_{R_2})_{form}}{r_2} - \frac{(w_{R_2})_{reac}}{r_2} = \frac{v_2}{w_{s_{20}} - r_2} - \frac{(w_{R_{21}})_{form}}{r_2} - \frac{v_{22}}{r_2} - \frac{(w_{R_{23}})_{form}}{r_2} = \alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23} \qquad [6-49]$$

Por tanto, las ecuaciones cinéticas para la descomposición de  $R_2$  se modifican con respecto a la pirólisis, convirtiéndose en:

$$-\frac{d(w_{R_2}/r_2)_{reac21}}{dt} = \frac{d(w_{R_{21}}/r_2)_{form}}{dt} = \frac{d\alpha_{21}}{dt} = k_{21}(w_{R_2}/r_2)^{n_{21}} = k_{21}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23})^{n_{21}}$$
 [6-50]

$$\frac{d(w_{R_2}/r_2)_{reac22}}{dt} = \frac{d(v_{22}/r_2)}{dt} = \frac{d\alpha_{22}}{dt} = k_{22}(w_{R_2}/r_2)^{n_{22}} = k_{22}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23})^{n_{22}}$$
[6-51]

$$-\frac{d(w_{R_2}/r_2)_{reac23}}{dt} = \frac{d(w_{R_{23}}/r_2)_{form}}{dt} = \frac{d\alpha_{23}}{dt} = k_{23}(w_{R_2}/r_2)^{n_{23}} = k_{23}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23})^{n_{23}}$$
 [6-52]

En este caso, las fracciones  $R_{21}$  y  $R_{23}$  no sólo se producen sino que también se consumen, por lo que un balance de materia para dichas fracciones conduce a:

$$\frac{w_{R_{21}}}{r_2} = \frac{(w_{R_{21}})_{form}}{r_2} - \frac{(w_{R_{21}})_{reac}}{r_2} = \frac{(w_{R_{21}})_{form}}{r_2} - \frac{v_{31}}{r_2} = \alpha_{21} - \alpha_{31}$$
[6-53]

$$\frac{w_{R_{23}}}{r_2} = \frac{(w_{R_{23}})_{form}}{r_2} - \frac{(w_{R_{23}})_{reac}}{r_2} = \frac{(w_{R_{23}})_{form}}{r_2} - \frac{v_{33}}{r_2} = \alpha_{23} - \alpha_{33}$$
[6-54]

Por tanto, las ecuaciones cinéticas para la descomposición de estas fracciones sólidas son:

$$-\frac{d(w_{R_{21}}/r_2)}{dt} = \frac{d(v_{31}/r_2)}{dt} = \frac{d\alpha_{31}}{dt} = k'_{31}(w_{R_{21}}/r_2)^{n_{31}} = k'_{31}(\alpha_{21}-\alpha_{31})^{n_{31}}$$
[6-55]

$$-\frac{d(w_{R_{23}}/r_2)}{dt} = \frac{d(v_{33}/r_2)}{dt} = \frac{d\alpha_{33}}{dt} = k'_{33}(w_{R_{23}}/r_2)^{n_{33}} = k'_{33}(\alpha_{23}-\alpha_{33})^{n_{33}}$$
[6-56]

En las ecuaciones anteriores las constantes cinéticas  $k'_{31}$  y  $k'_{33}$  corresponden al producto de una constante cinética típica de Arrhenius y la presión parcial de oxígeno elevada a un coeficiente  $b_3$ , como se indica en la ecuación 6-57, para tener en cuenta el efecto de la proporción de oxígeno, de la misma manera que se consideró para el PVC.

$$k'_{3j} = k_{3j} \cdot (p_{0j})^{b_3}, \qquad j = 1,3$$
[6-57]

#### **OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS**

En este modelo los parámetros cinéticos se calculan ajustando simultáneamente los ocho experimentos en atmósfera de oxígeno (seis dinámicos y dos dinámicos+isotermos). Los parámetros optimizados son once: los tres valores de  $K_i^*$ ,  $E_i$  y  $n_i$  de las tres nuevas reacciones 23, 31 y 33, más el coeficiente  $b_3$  y el coeficiente de rendimiento  $r_2$ , siendo esto último necesario puesto que en presencia de oxígeno el primer paso de la descomposición térmica del polímero finaliza en un valor de fracción másica mayor que en pirólisis. Para el resto de parámetros se mantienen los mismos valores de pirólisis. Por tanto, en este caso se optimizaron un total de 11 parámetros.

La función objetivo se define como en todos los casos anteriores, teniendo en cuenta que la fracción másica calculada  $w_{calc}$ , que se calcula con la ecuación 6-58, incluye una nueva fracción  $w_{R23}$ .

$$w_{calc} = w_{S_1} + w_{S_2} + w_{R_2} + w_{R_{21}} + w_{R_{22}}$$
 [6-58]

En este caso, las fracciones  $w_{R2}$ ,  $w_{R21}$  y  $w_{R23}$  se obtienen para cada instante de con las ecuaciones 6-49, 6-53 y 6-54, respectivamente.

# Universidad de Anca

#### **RESULTADOS OBTENIDOS**

Los parámetros cinéticos obtenidos se presentan en la Tabla 6-8, y en la Figura 6-32 se muestran los valores experimentales y calculados de pérdida de masa de todos los experimentos llevados a cabo en atmósfera oxidativa. El ajuste es satisfactorio en general teniendo en cuenta la dificultad del ajuste simultáneo de los ocho experimentos, y los peores ajustes corresponden a los experimentos dinámicos+isotermos.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
F.O.	0.2454	n <sub>22</sub>	2.92
C.V. (%)	2.760	E <sub>22</sub>	290
WS10	0.080	k <sub>220</sub>	$3.56 \cdot 10^{19}$
W <sub>S20</sub>	0.920	n <sub>23</sub>	0.64
r <sub>2</sub>	0.601	E <sub>23</sub>	133
$n_1$	1.47	k <sub>230</sub>	$1.05 \cdot 10^7$
E <sub>1</sub>	70	n <sub>31</sub>	0.24
k <sub>10</sub>	$2.14 \cdot 10^4$	E <sub>31</sub>	136
n <sub>2</sub>	1.35	k <sub>310</sub>	$2.12 \cdot 10^{6}$
E <sub>2</sub>	219	n <sub>33</sub>	0.19
k <sub>20</sub>	8.19·10 <sup>15</sup>	E <sub>33</sub>	104
n <sub>21</sub>	6.64	k <sub>330</sub>	$1.48 \cdot 10^4$
E <sub>21</sub>	251	b <sub>3</sub>	0.50
k <sub>210</sub>	$1.30 \cdot 10^{17}$	1	

Tabla 6-8. Parámetros cinéticos obtenidos para el modelo de descomposición oxidativa de PCP ( $E_i$  en kJ/mol,  $k_{0i}$  en  $s^{-1}$  excepto  $k_{310}$  y  $k_{330}$  en  $atm^{-b3} \cdot s^{-1}$ )

 $w_{S10}S_1 \xrightarrow{1} w_{S10}V_1$ 

 $r_2 R_2$ 

 $W_{S20}S_2 \xrightarrow{2} r_2R_2 + (W_{S20} - r_2)V_2$ 

 $\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} & r_2 R_{21} & \xrightarrow{31} & r_2 V_{31} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 22 \\ 22 \\ 0_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} r_2 V_{22} \\ r_2 R_{23} \end{array} \\ \begin{array}{c} 33 \\ 0_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} r_2 V_{33} \end{array} \\ \begin{array}{c} r_2 V_{33} \end{array} \end{array}$ 

En la Figura 6-33 se muestran las diferentes fracciones de sólidos y volátiles calculadas para el experimento realizado a 5°C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1. Al comparar con respecto a la Figura 6-30 (pirólisis) se observa que la fracción de volátiles generada en la segunda etapa ( $V_2$ ) es menor en presencia de oxígeno e igual a 0.32, lo cual implica que en este caso no todo el HCl teórico (37%) se libera, por lo que el residuo intermedio tendrá un contenido en cloro mayor que en la pirólisis. De acuerdo con esto, sería de esperar un mayor rendimiento en hidrocarburos clorados en la última etapa de la descomposición.

Por otro lado, la velocidad de generación de volátiles en presencia de oxígeno se puede estimar de forma aproximada a partir de los valores de la Figura 6-33b, y los resultados (menos de 1 mL/min de caudal) indican que es improbable que los volátiles inhiban la transferencia de oxígeno desde el gas portador al residuo sólido, ya que el flujo total de gas portador en la termobalanza es mucho mayor (100 mL/min).



Figura 6-32. TGs experimentales y calculados de PCP en atmósferas de  $N_2:O_2$  9:1 (a) y  $N_2:O_2$  4:1 (b)



Figura 6-33. Simulación de la evolución de las fracciones sólidas (a) y volátiles (b) en la descomposición oxidativa de PCP en N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> 4:1 a 5<sup>o</sup>C/min

#### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las energías de activación aparentes obtenidas para las reacciones de combustión 31 y 33 son 136 y 104 kJ/mol, respectivamente, mientras que el orden de reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno ( $b_3$ ) es de 0.50. Estos valores son muy similares a los obtenidos en el caso de la combustión de la fracción carbonosa residual del PVC, y se encuentran en el rango de valores obtenidos por otros autores citados anteriormente en el apartado correspondiente al PVC. Por otra parte, se observa que los órdenes de reacción de las nuevas reacciones 23, 31 y 33 son bastante bajos, cercanos a 0.2.

# 6.5. COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Finalmente, en la Figura 6-34 se han representado las curvas de TG correspondientes a los tres materiales estudiados en una misma gráfica, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidativa 4:1. De este modo, se puede comparar visualmente el comportamiento de cada material con respecto al del los otros dos polímeros en condiciones pirolíticas y oxidativas.



Figura 6-34. Comparación de la descomposición térmica del PE, PVC y PCP estudiados en atmósfera inerte y oxidativa a 5ºC/min

De los tres polímeros estudiados, el PE es el más estable térmicamente en pirólisis, pues su descomposición no comienza hasta los 400°C aproximadamente. El menos estable es el PVC, que empieza a descomponer a unos 200°C. El intervalo de descomposición del PE es el más estrecho de los tres polímeros, abarcando un rango de menos de 100°C. Por otro lado, el PE es el único que no forma residuo sólido carbonoso al final de su degradación térmica en atmósfera inerte. El PVC y el PCP presentan una similitud evidente en las curvas de descomposición, siendo las diferencias más notables la temperatura de inicio de la degradación y el solapamiento de las dos etapas de descomposición de la fracción de polímero en el caso del PCP, como ya se ha comentado en este capítulo. Por último, el PE presenta un comportamiento muy distinto en atmósfera oxidativa respecto al observado en atmósfera inerte, cosa que no ocurre en el caso del PVC y del PCP.

# 6.6. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha estudiado la cinética de la descomposición térmica pirolítica y oxidativa del PE, PVC y del PCP por termogravimetría y espectrometría de masas. De los resultados obtenidos se pueden extraer las conclusiones que se enumeran a continuación:

- Se ha propuesto un modelo cinético de pseudorreacciones globales para la degradación térmica del PVC y del PCP tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidativa. Si bien cada una de las reacciones implicadas en los modelos incluye un conjunto de reacciones, y por tanto éstos no indican el mecanismo detallado de la degradación térmica del material, estos modelos tienen la ventaja de su simplicidad frente a otros modelos mecanísticos más complicados de implementar. En todo caso, estos modelos de correlación obtenidos se basan en las evidencias experimentales aportadas por las diversas técnicas de análisis empleadas, como la termogravimetría, el análisis térmico diferencial y la espectrometría de masas.
- Con objeto de minimizar la interacción entre los parámetros cinéticos, el conjunto de parámetros cinéticos elegidos debe ser válido en un rango amplio de condiciones de operación (distintas velocidades de calefacción, atmósferas de reacción, etc.). Se ha realizado un gran esfuerzo para obtener unos parámetros que sean capaces de correlacionar simultáneamente todos los valores experimentales, por lo que se puede concluir que los modelos cinéticos propuestos simulan razonablemente bien el comportamiento de los materiales durante su degradación térmica en un rango amplio de condiciones de operación.
- La descomposición térmica del PE en atmósfera inerte se inicia a una temperatura mayor de 300°C y ocurre en un solo paso aparente sin formar residuo sólido final. El comportamiento en atmósfera oxidativa es muy distinto, observándose una aceleración de la descomposición del material y una evolución irregular de la pérdida de masa de la muestra.
- La degradación térmica del PVC en pirólisis se inicia a una temperatura próxima a 200°C. El modelo cinético propuesto consiste en dos etapas consecutivas, la segunda de las cuales comprende dos reacciones competitivas para dar una fracción de residuo sólido y otra de volátiles. La presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción provoca

un adelantamiento de la descomposición del material, una oxidación parcial de la cadena intermedia y una combustión final del residuo carbonoso.

- La descomposición térmica del PCP en atmósfera inerte se inicia a una temperatura mayor que la del PVC. En el modelo cinético propuesto se considera que el material está compuesto por dos fracciones independientes, una de aditivos y otra del polímero propiamente dicho. En lo que respecta a este último, la descomposición pirolítica consiste en dos etapas consecutivas, de modo análogo a lo que sucede en el caso del PVC. En este caso se ha observado que la presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción no acelera la etapa de descomposición del material, pero sí que se ha propuesto que tiene lugar también una oxidación intermedia y una combustión final del residuo sólido.
- Los resultados aquí obtenidos pueden servir como base para el desarrollo de modelos cinéticos más completos en hornos de pirólisis e incineración que incluyan, necesariamente, el efecto de la transferencia de calor y de masa, entre otros aspectos.





Universitat d'Alacant Universidad de Alicante Estudio de las emisiones en la pirólisis y combustión de los materiales

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# 7. ESTUDIO DE LAS EMISIONES EN LA PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE LOS MATERIALES

# 7.1. INTRODUCCIÓN

Mediante la utilización de un horno horizontal de cuarzo a escala de laboratorio disponible en el departamento en el que se ha realizado el presente trabajo, se han estudiado los contaminantes producidos en los procesos de pirólisis y combustión de los distintos materiales. El equipo puede trabajar tanto con muestras sólidas como líquidas. En el caso de las primeras, se suelen utilizar tamaños de muestra de entre 30 y 200 mg, lo que representa una escala intermedia entre los equipos de análisis micrométrico como la termobalanza o el Pyroprobe, y los hornos a escala de planta piloto.

La ventaja del horno de laboratorio frente a los equipos micrométricos está en que se genera una cantidad suficiente de compuestos como para poder realizar un análisis cuantitativo de los compuestos de bajo rendimiento (del orden de mg/kg de muestra). Respecto a los equipos de planta piloto, el horno de laboratorio proporciona una mayor rapidez y sencillez en los experimentos realizados y un menor riesgo de contaminación.

Para cada una de las condiciones experimentales estudiadas se realizó un blanco sin muestra siguiendo exactamente el mismo procedimiento de operación que para las muestras, incluyendo la etapa de muestreo, preparación de la muestra para análisis y el propio análisis. Entre los compuestos semivolátiles obtenidos en la prueba en blanco se identificaron principalmente compuestos tales como siloxanos (procedentes del sangrado de la columna de GC), bis(2-etilhexil)ftalato y xilenos (de la resina XAD-2). Los rendimientos de estos compuestos que aparecen en las tablas de resultados se han obtenido restando a los resultados de los diversos experimentos las aportaciones correspondientes de la prueba en blanco. Por otra parte, y como ya se ha comentado en el apartado 5.1, para cada condición de operación los muestreos de volátiles, semivolátiles y PCDD/Fs se realizaron efectuando experimentos distintos. Se ha de resaltar que existen diversos factores que hacen que los resultados de la cuantificación de los compuestos obtenidos en experimentos repetidos llevados a cabo en unas mismas condiciones de operación puedan variar, tales como la disposición de la muestra en el portamuestras o un mejor o peor contacto con el oxígeno. Por tanto, los resultados de los rendimientos de los compuestos volátiles y semivolátiles obtenidos poseen cierto grado de

incertidumbre, que se ha estimado, mediante la repetición de algunos experimentos, en torno al 10%.

El tiempo de residencia de los gases se calculó para el volumen total de reactor, con la simplificación y posterior comprobación de considerar que los gases y volátiles desprendidos en la descomposición de la muestra no aumentan en una cantidad considerable el caudal medio de entrada de gas al reactor (aire o nitrógeno) durante todo el tiempo en que se recogen los compuestos. Sin embargo, sí que se tuvieron en cuenta los distintos perfiles de temperatura medidos (Figura 2-3). La expresión del tiempo de residencia ( $\tau$ ) utilizada es:

$$\tau = \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dV}{Q} = \frac{S \cdot P}{n \cdot R} \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dx}{T} = \frac{S \cdot T_n}{Q_n} \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dx}{T}$$
[7-1]

donde Q es el caudal volumétrico medido en un diferencial de volumen dV, S es la sección circular del reactor, n los moles totales de gas, P la presión total (1 atm),  $Q_n$  el caudal volumétrico (300 mL/min) medido a la temperatura  $T_n$  a la salida del reactor (20°C), y x es la posición en el interior del horno a una temperatura T.

Un parámetro importante en los procesos de combustión es la relación de oxígeno ( $\lambda$ ), definida como la relación entre la cantidad de oxígeno utilizado y la cantidad de oxígeno estequiométrico necesario para obtener una combustión completa. Este parámetro se puede determinar teniendo en cuenta la composición elemental de la muestra y los caudales de entrada de muestra y aire. En el caso de una muestra que contiene carbono, hidrógeno, cloro, azufre y oxígeno, se puede demostrar que la expresión de  $\lambda$  es igual a:

$$\lambda = \frac{(m_{aire})_{utilizado}}{(m_{aire})_{esteq}} = \frac{(m_{aire})_{utilizado} \cdot 23}{(m_{muestra}) \cdot \left(\frac{\% C}{12} + \left(\% H - \frac{\% Cl}{35.5}\right)\frac{1}{4} + \frac{\% S}{32} - \frac{\% O}{32}\right) \cdot 32}$$
[7-2]

donde  $m_{aire}$  y  $m_{muestra}$  son, respectivamente, los caudales másicos de entrada de aire y muestra y %*C*, %*H*, %*Cl*, %*S* y %*O* corresponden a los porcentajes (en masa) de carbono, hidrógeno, cloro, azufre y oxígeno, respectivamente, de la muestra. Un valor de  $\lambda$  menor que 1 implica condiciones de oxígeno subestequiométricas, mientras que si  $\lambda$  es mayor que 1 existe un exceso de oxígeno por encima del valor estequiométrico. Los experimentos realizados en ausencia de oxígeno tienen, evidentemente, un valor de  $\lambda$  igual a 0. En la expresión anterior, todos los valores son conocidos a excepción del caudal másico de muestra  $m_{muestra}$ . Para obtener este valor, se tuvo en cuenta que la masa de muestra  $(M_{muestra})$  se introduce en el horno a una velocidad v de 1 mm/s y está uniformemente distribuida a lo largo de una navecilla de longitud l igual a 2.5 cm, y se supuso que la muestra se quema siguiendo un frente perfectamente definido, es decir, que ha de atravesar una determinada sección en el horno para comenzar a quemarse. Con ello, se puede considerar que el caudal másico de entrada de la muestra al horno es:

$$m_{muestra} = M_{muestra} \cdot \left(\frac{v}{l}\right)$$
[7-3]

En los siguientes apartados se muestran en tablas los resultados correspondientes al análisis de los distintos compuestos analizados. Se han agrupado en cinco tipos: (i) gases y compuestos volátiles, (ii) compuestos semivolátiles analizados en modo *scan* junto con PAHs analizados en modo SIR, (iii) clorobencenos, (iv) clorofenoles y (v) dioxinas y furanos clorados (PCDD/Fs). Los tres últimos grupos sólo se han analizado en el caso del PVC y del PCP, pero no del PE.

En todas las tablas aparece el nombre de cada experimento, el nombre de cada compuesto identificado y su rendimiento obtenido, entendido este último como cantidad de compuesto obtenido respecto a la cantidad inicial de muestra descompuesta. En las tablas de los gases y volátiles y de los semivolátiles aparece también la fórmula, el peso molecular y el punto de ebullición de aquellos compuestos identificados para los que se disponía de esos datos, además del índice de Lee calculado en el caso de los compuestos semivolátiles, tal y como se explicó en el apartado 5.3.1.2.

Por otra parte, para clasificar los gases, volátiles y semivolátiles atendiendo a la variación de su rendimiento con la temperatura en los experimentos de pirólisis (P) y combustión (C) o al pasar de pirólisis a combustión  $(P \ a \ C)$  a una temperatura dada, estos compuestos se han caracterizado con unas letras que indican su comportamiento con respecto a los factores indicados.

Así, en función del comportamiento observado al comparar los rendimientos de *combustión respecto a pirólisis* a una misma temperatura, se ha establecido la siguiente clasificación:

- Tipo **oA**: si el rendimiento aumenta con la relación de oxígeno
- Tipo **oD**: si el rendimiento disminuye con la relación de oxígeno
- Tipo oM: si el rendimiento presenta un máximo a relaciones de oxígeno intermedias

Dependiendo del comportamiento con la temperatura en *pirólisis* los compuestos se han clasificado en:

- Tipo **D**: si el rendimiento disminuye con la temperatura
- Tipo M: si el rendimiento presenta un máximo a temperaturas intermedias
- Tipo A: si el rendimiento aumenta con la temperatura

Por último, en los experimentos de *combustión*, el efecto de la temperatura se ha evaluado de forma similar, clasificando los compuestos en:

- Tipo **D'**: si el rendimiento disminuye con la temperatura
- Tipo M': si el rendimiento presenta un máximo a temperaturas intermedias
- Tipo A': si el rendimiento aumenta con la temperatura

El comportamiento tipo oM sólo se ha evaluado en el caso del PE, puesto que, como se verá, únicamente con este material se realizaron experimentos a varias relaciones de oxígeno. Por ello, y para comparar más fácilmente el comportamiento con el oxígeno de los diversos compuestos generados en el PE con respecto a los del PVC y PCP, en la Tabla 7-4, en la cual se muestra el efecto de la relación de oxígeno en los experimentos con PE, algunos de los compuestos que presentan comportamiento tipo oM se han caracterizado además como tipo oA o tipo oD, según si su rendimiento aumenta o disminuye, respectivamente, al comparar la pirólisis con el experimento con la relación de oxígeno más alta, y en ese caso el nombre "oM" se ha dejado entre paréntesis. Por otra parte, el comportamiento tipo M' únicamente se ha evaluado con el PVC y el PCP, puesto que los experimentos de descomposición térmica oxidativa del PE se realizaron a sólo dos temperaturas distintas. En el supuesto de que para un compuesto no se haya observado un comportamiento claro al comparar la pirólisis con la rendimiento al comparar la pirólisis con la combustión presenta una tendencia distinta según si la temperatura es baja o alta.

Por otra parte, en la tabla de resultados de los compuestos semivolátiles analizados en modo *scan* y de los PAHs analizados en modo SIR, aparece una primera columna que hace

referencia al nivel de confianza con el que se identificaron los compuestos y el modo en que se cuantificaron, habiéndose caracterizado los compuestos con la siguiente nomenclatura:

- **a**: cuantificado con un patrón del propio compuesto
- b: cuantificado con patrón interno e identificado con un factor de comparación (FC) respecto a un compuesto de la base de datos (o índice de confianza) mayor de 900, en base a la comparación del espectro de masas del pico cromatográfico del compuesto frente al espectro de masas del pico del compuesto más probable localizado en la base de datos de compuestos NIST, como ya se comentó en el apartado 5.3.1.2. El valor del FC se define como:

$$FC = \frac{\sum_{i=1}^{M} \sqrt{(I_{i,lib} \cdot I_{i,anal})^{2}}}{\sum_{i=1}^{M} I_{i,lib} \cdot \sum_{i=1}^{M} I_{i,anal}} \cdot 1000$$
[7-4]

siendo  $I_{i,lib}$  la intensidad de la masa *i* en el compuesto de la base datos e  $I_{i,anal}$  la intensidad de la masa *i* en el compuesto analizado.

- c: cuantificado con patrón interno e identificado con un factor de comparación FC entre 800 y 900
- d: cuantificado con patrón interno e identificado con un factor de comparación FC entre 700 y 800
- e: cuando el índice de Lee calculado para el compuesto –basado en el tiempo de retención de la columna cromatográfica DB-5 MS, según la ecuación 5-1 del apartado 5.3.1.2 presenta una desviación menor del 2% con respecto al que aparece en la bibliografía (Lee *y col.*, 1979, Rostad y Pereira, 1986, Vassilaros *y col.*, 1982)

Todos los experimentos de combustión se realizaron en condiciones subestequiométricas, es decir, en defecto de oxígeno. Varios son los motivos por los que se ha trabajado en esas condiciones, entre los que cabe destacar los siguientes:

- La determinación de los productos de combustión incompleta. Los compuestos identificados en condiciones de defecto de oxígeno son los que se forman, presumiblemente, en las zonas de las instalaciones de combustión en que no existe una mezcla adecuada entre el aire y el combustible, y por tanto, son de especial interés.

- El estudio de la influencia de la temperatura en los rendimientos de los compuestos de combustión incompleta.
- El estudio de la evolución de los rendimientos de los compuestos en función del oxígeno presente, lo cual permite estimar el papel que juega este compuesto.

El avance en la consecución de los distintos objetivos durante la investigación, junto con razones de tipo práctico en el análisis de los resultados son las razones principales por las que las condiciones experimentales utilizadas para cada uno de los tres polímeros no hayan sido exactamente las mismas. El primer material estudiado fue el PE, posteriormente el PVC y por último el PCP. Así, como más tarde se expone, en el PE se realizaron más experimentos en condiciones pirolíticas que en el resto de polímeros, a intervalos de temperatura más pequeños, pues lo que se pretendía fundamentalmente en este caso era poner a punto las técnicas de análisis que permitieran obtener el mayor número posible de compuestos a distintas temperaturas y que sirvieran de punto de partida para el resto de materiales. En este caso, también, las relaciones de oxígeno utilizadas fueron pequeñas, para determinar el mayor número posible de compuestos oxigenados derivados de los hidrocarburos alifáticos resultantes de la descomposición primaria del polietileno.

Una vez establecida la metodología de la identificación y cuantificación de los compuestos con el polietileno, se llevaron a cabo los experimentos con PVC. En este caso, los experimentos se realizaron a menos temperaturas. La razón principal es que esta parte de la investigación incluía, además de compuestos similares a los obtenidos en el caso del PE, la determinación de los distintos grupos de compuestos clorados aromáticos estudiados (clorobencenos, clorofenoles y PCDD/Fs), que debido a las bajas concentraciones en que aparecen –sobre todo las PCDD/Fs- requieren de un pretratamiento de las muestras y un análisis separado al del resto de compuestos, con el esfuerzo adicional que ello conlleva. Por otro lado, los experimentos realizados en presencia de oxígeno en el caso del PVC se llevaron a cabo a una relación de oxígeno más próxima a la estequiométrica, debido a que se pretendía comprobar la eficacia de la combinación de temperaturas y relaciones de oxígeno elevadas en el rendimiento de los compuestos tóxicos.

Finalmente, en el caso del PCP, no se realizaron tantos experimentos como con el PVC, pero sí que se llevaron a cabo en las mismas condiciones. Este material se estudió en menor profundidad que el PVC, ya que simplemente se pretendía comparar algunos experimentos en

las mismas condiciones de operación y no parecía que fuera necesario un estudio tan exhaustivo.

Debido a la gran cantidad de experimentos realizados y de resultados que aparecen en los siguientes apartados y con objeto de disponer de una visión general de los mismos que anticipe los resultados más importantes sin entrar en detalle, se ha considerado conveniente presentar previamente aquí de una forma resumida el comportamiento de los compuestos emitidos en la pirólisis y combustión del PE, PVC y del PCP en función de la clasificación que anteriormente se ha propuesto. Hay que recalcar el esfuerzo tan importante que se ha realizado para comparar los rendimientos de los más de doscientos productos de reacción detectados en total para los tres materiales en las distintas condiciones de operación, y en general se han podido establecer tendencias de comportamiento de estos compuestos independientemente del material de partida. A continuación se presentan los grupos de compuestos clasificados según su comportamiento, junto con algún ejemplo de cada uno de ellos.

# EFECTO DE LA RELACIÓN DE OXÍGENO ( $\lambda$ )

- Compuestos que aumentan su rendimiento con  $\lambda$  (*tipo oA*). En este grupo se incluyen el monóxido y dióxido de carbono, algunos hidrocarburos volátiles a bajas temperaturas (propileno), la mayoría de los compuestos semivolátiles clorados a bajas temperaturas (monoclorobenceno, 4-cloro-1,2-dimetilbenceno) y compuestos oxigenados ligeros (11-dodecenal, tridecanal).
- Compuestos que disminuyen su rendimiento con  $\lambda$  (*tipo oD*). A este grupo pertenecen los hidrocarburos volátiles a temperaturas altas (metano, etano, benceno), hidrocarburos semivolátiles alifáticos (1-dodeceno, n-pentadecano), algunos hidrocarburos monoaromáticos sustituidos a bajas temperaturas (o-xileno, 1propenilbenceno) y la mayoría de estos hidrocarburos a altas temperaturas (p-xileno, estireno), hidrocarburos poliaromáticos menos pesados (bifenilo, antraceno) y compuestos semivolátiles clorados a altas temperaturas (3-clorobifenilo, cloroantraceno).
- Compuestos que presentan un máximo a  $\lambda$  intermedias (*tipo oM*). En este grupo se pueden incluir la mayoría de los hidrocarburos volátiles a bajas temperaturas (metano,

acetileno, benceno), hidrocarburos poliaromáticos más pesados (benzo(a)antraceno, criseno) y compuestos oxigenados pesados (nonadecenol, tetracosanal).

# EFECTO DE LA TEMPERATURA EN PIRÓLISIS

- Compuestos que disminuyen su rendimiento con la temperatura (*tipo D*). En este grupo se incluyen algunos hidrocarburos volátiles (n-butano), hidrocarburos semivolátiles alifáticos de los alquenos más pesados (1-heneicoseno) y de los alcanos (n-hexadecano) y algunos semivolátiles clorados (1-clorohexadecano).
- Compuestos que presentan un máximo a temperaturas intermedias (*tipo M*). A este grupo pertenecen la mayoría de los hidrocarburos volátiles (etano, isobuteno), hidrocarburos semivolátiles alifáticos del grupo de los alquenos menos pesados (1-dodeceno) y de los alcadienos (1,16-heptadecadieno), la mayoría de los hidrocarburos monoaromáticos sustituidos (feniletino, o-metilestireno), de los hidrocarburos poliaromáticos menos pesados (naftaleno, fenantreno) y de los hidrocarburos poliaromáticos más pesados (benzo(def)fluoreno) y algunos semivolátiles clorados (1-y 2-cloronaftaleno).
- Compuestos que aumentan su rendimiento con la temperatura (*tipo A*). En este grupo se pueden incluir algunos de los hidrocarburos volátiles (metano, acetileno, benceno), algunos hidrocarburos poliaromáticos (fluoranteno) y algunos semivolátiles clorados (1-cloro-3-metilbenceno).

#### EFECTO DE LA TEMPERATURA EN COMBUSTIÓN

Compuestos que disminuyen su rendimiento con la temperatura (*tipo D'*). A relaciones de oxígeno (λ) altas se incluyen en este grupo los hidrocarburos volátiles (metano, etileno, benceno), hidrocarburos semivolátiles alifáticos (n-nonano, 1,12-tridecadieno), hidrocarburos monoaromáticos sustituidos (o-xileno, etilbenceno), hidrocarburos poliaromáticos (naftaleno, criseno) y semivolátiles clorados (1-cloro-3-metilbenceno, 2-cloronaftaleno), mientras que a λ bajas se incluyen los compuestos oxigenados (dodecanal, 13-tetradecenal).

- Compuestos que presentan un máximo a temperaturas intermedias (*tipo M'*). A este grupo pertenecen el monóxido y dióxido de carbono y algunos compuestos semivolátiles oxigenados (ácido benzoico) a  $\lambda$  altas.
- Compuestos que aumentan su rendimiento con la temperatura (*tipo A*'). En este grupo se pueden incluir algunos hidrocarburos volátiles (metano, propano), hidrocarburos monoaromáticos sustituidos (feniletino, estireno) y poliaromáticos (acenaftileno, fluoreno), todos ellos a λ bajas, aunque estos compuestos pueden ser en realidad tipo M', como se discutirá posteriormente (pues a λ bajas sólo hay experimentos a dos temperaturas, por lo que no se pueden clasificar los compuestos como M').

Con objeto de facilitar la lectura de la memoria, se presentan para cada polímero los resultados experimentales en forma de tablas, con detalle del rendimiento obtenido de cada compuesto en cada experimento, el método de identificación, el tipo de comportamiento en función de la relación de oxígeno (oA, oD, oM) y en función de la temperatura tanto en pirólisis (D, M, A) como en combustión (D', M', A'), así como el peso molecular (PM), la temperatura de ebullición (TE) y el índice de Lee de retención cromatográfico en la columna DB-5 MS. Las tablas contienen, por tanto, una gran cantidad de información.

A continuación de las tablas se presenta una discusión de los resultados y la comparación de los mismos con los de la bibliografía.

Universidad de Alicante

# 7.2. POLIETILENO

#### 7.2.1. Condiciones de operación

En la Tabla 7-1 se presentan los experimentos realizados para las diez condiciones de operación estudiadas en el caso del polietileno, con el nombre del experimento, la temperatura nominal, la cantidad de muestra empleada, el gas empleado (N<sub>2</sub> en pirólisis y aire en combustión), la relación de oxígeno calculada, así como el tiempo de residencia del flujo de gas en todo el horno ( $\tau$ ) y en la zona de máxima temperatura ( $\tau_{max}$ ) (±10% respecto a la temperatura nominal) y el tipo de compuestos analizados. Se llevaron a cabo un total de seis experimentos en pirólisis entre 500 y 900°C y cuatro experimentos en presencia de oxígeno, a dos temperaturas (500 y 850°C) y dos relaciones de oxígeno distintas en cada temperatura (0.19 y 0.46) variando en este caso la cantidad de muestra. La determinación de gases y compuestos volátiles fue realizada únicamente a 500, 700 y 850°C. En la nomenclatura utilizada para designar a cada experimento, *PE* hace referencia al polietileno, *P* ó *C* a pirólisis o combustión, respectivamente, y el número es el valor de la temperatura nominal en °C.

<b>D</b>	Temp.	Masa	G	Relación		$\tau_{max}$	А	nálisis
Experimento	nominal (°C)	muestra (mg)	Gas	oxigeno (λ)	τ(s)	(s)	gases y volátiles	semivolátiles
PE-P500	500	51	$N_2$	0	18	5.5	Х	Х
PE-P600	600	53	N <sub>2</sub>	0	15	4.5	ante	Х
PE-P700	700	54	$N_2$	0	12	4	Х	Х
PE-P800	800	51	N <sub>2</sub>	0	11	3.5		Х
PE-P850	850	53	$N_2$	0	10	3.5	Х	Х
PE-P900	900	49	N <sub>2</sub>	0	9.5	3		Х
PE-C <sub>1</sub> 500	500	49	Aire	0.19	18	5.5	Х	Х
PE-C <sub>2</sub> 500	500	20	Aire	0.46	18	5.5	Х	Х
PE-C <sub>1</sub> 850	850	49	Aire	0.19	10	3.5	Х	Х
PE-C <sub>2</sub> 850	850	20	Aire	0.46	10	3.5	Х	Х

Tabla 7-1. Experimentos realizados de pirólisis y combustión de PE

#### 7.2.2. Resultados y discusión

En la pirólisis y combustión de polietileno se han identificado y cuantificado cerca de doscientos cincuenta compuestos en total. Entre los gases, los compuestos presentes en mayor rendimiento han sido el dióxido y monóxido de carbono en combustión, y etileno, metano, benceno, propileno, 1,3-butadieno, etano y tolueno en pirólisis, en este orden. En el caso de los compuestos semivolátiles, los compuestos mayoritarios han sido los alcanos, alquenos y alcadienos a bajas temperaturas y algunos aromáticos tales como el estireno, naftaleno, acenaftileno o fenantreno a temperaturas altas, con rendimientos mucho mayores en pirólisis. En los siguientes apartados se detallan y comentan los resultados obtenidos. Cabe destacar, por otra parte, que en las condiciones de operación trabajadas no quedó residuo de cenizas ni en pirólisis ni en combustión, como era de esperar a la vista de los resultados de termogravimetría.

#### 7.2.2.1. Gases y compuestos volátiles

En la Tabla 7-2 se muestran los resultados correspondientes al análisis, en los siete experimentos a 500, 700 y 850°C, de gases y compuestos volátiles, entre los que se encuentran el dióxido y monóxido de carbono, hidrocarburos ligeros alifáticos (de  $C_1$  a  $C_8$ ) e hidrocarburos monoaromáticos (benceno y tolueno). Tanto el CO<sub>2</sub> como el CO se analizaron por GC-TCD, mientras que el análisis de los hidrocarburos se llevó a cabo por GC-FID, como ya se comentó en el apartado 5.2.

Los rendimientos del 1-buteno y del trans-2-buteno aparecen como uno solo, así como los del n-pentano y el propino, debido a que con las condiciones cromatográficas empleadas en el cromatógrafo con detector de FID los picos correspondientes a dichos compuestos no pudieron ser separados. Hay determinados compuestos que no han podido ser identificados al no coincidir con el tiempo de retención cromatográfico de ninguno de los patrones disponibles. Estos compuestos son, presumiblemente, otros isómeros de los hidrocarburos volátiles alifáticos detectados, y su rendimiento total se ha agrupado bajo el nombre de "otros" en la tabla de resultados.

Experimento	<i>PE-</i>	<i>PE</i> -	PE-	<i>PE-</i>	<i>PE-</i>	<i>PE-</i>	<i>PE-</i>						
1	P500	<i>P/00</i>	P830	$C_{1}500$	$C_{2}500$	$C_{1}850$	$C_{2}850$		Tip	00	Fórmula	DM	$TE(\mathcal{O}C)$
Relación de $O_2(\lambda)$	0	0	0	0.19	0.46	0.19	0.46		-		1'01 muiu	1 1/1	IL(C)
Compuesto		m	ng compues	to / kg mu	estra (ppm)	1		Р	С	P a C			
monóxido de carbono	na	na	na	198400	317800	84080	98130		D'	oA	СО	28	-192
dióxido de carbono	na	na	na	947300	1229400	695600	977900			oA	CO <sub>2</sub>	44	-78
metano	2050	61300	207100	21670	17060	135400	96140	Α	A'		CH <sub>4</sub>	16	-162
etano	3920	35990	29710	6160	4100	18340	8700	М	A'		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	-89
etileno	7860	262700	440000	113900	89340	296100	219800	А	A'		$C_2H_4$	28	-104
propano	7330	10530	1420	3110	3680	930	320	М	D'	oD	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	-42
propileno	10860	200500	50250	47380	55190	34830	16150	М	D'		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	-47
isobutano	69	94	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_4H_{10}$	58	-11
acetileno	nd	570	9750	15880	310	8270	12980	А			$C_2H_2$	26	-28
n-butano	4780	4010	nd	1620	2060	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	-1
1-buteno + trans-2-buteno	7610	92150	1940	25680	27830	1190	360	М	D'		$C_4H_8$	56	
isobuteno	540	3540	630	770	840	450	180	М	D'		$C_4H_8$	56	-7
cis-2-buteno	690	5070	630	760	900	380	120	Μ	D'	e	$C_4H_8$	56	4
isopentano	150	240	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	30
n-pentano + propino	3380	1770	nd	700	910	nd	nd	D	D'	oD			
1,3-butadieno	4150	95690	42020	32640	19750	29750	20180	М			$C_4H_6$	54	-4
1-penteno	7670	36780	140	10730	13890	nd	nd	М	D'	oA	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	30
2-butino	210	300	280	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_4H_6$	54	27
n-hexano	4170	29070	15780	7690	4130	10490	6340	М	A'		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	69
1-hexeno	21500	33790	nd	16890	18360	nd	nd	М	D'		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	63

Tabla 7-2. Gases y compuestos volátiles analizados en la pirólisis y combustión de PE

Experimento	РЕ- Р500	РЕ- Р700	РЕ- Р850	РЕ- С <sub>1</sub> 500	РЕ- С <sub>2</sub> 500	РЕ- С <sub>1</sub> 850	РЕ- С <sub>2</sub> 850	Tipo		00			TE (°C)
Relación de $O_2(\lambda)$	0	0	0	0.19	0.46	0.19	0.46				Fórmula	PM	TE (°C)
Compuesto		п	ig compues	to / kg mu	estra (ppm)	)		P	С	P a C			
n-heptano	6300	6250	700	530	nd	280	nd	D	D'	oD	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	98
benceno	980	35010	181700	16840	3820	121530	88820	Α	A'		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	80
1-hepteno	14740	23780	nd	10220	10670	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	93
isooctano	nd	640	nd	nd	nd	nd	nd	Μ			$C_8H_{18}$	114	99
tolueno	1340	13500	29220	4500	4850	21590	16560	Α	A'		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	111
otros	24130	99770	17350	28910	38070	3690	42840	M	D'	оA			
total hidrocarburos ligeros	134400	1053000	1028700	366500	315800	683200	529500	М	A'				

Tabla 7-2 (cont). Gases y compuestos volátiles analizados en la pirólisis y combustión de PE

na: no analizado; nd: no detectado (< 10 ppm)

# Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

<u>N</u>

#### 7.2.2.2. Compuestos semivolátiles

En las Tablas 7-3 y 7-4 se muestran los resultados de los rendimientos de los compuestos semivolátiles recogidos en la resina XAD-2 y analizados por GC/MS en modo *scan* y de los PAHs analizados en modo SIR en la pirólisis y combustión de polietileno. Debido a la gran cantidad de información, se han agrupado los experimentos en dos tablas distintas: la Tabla 7-3 muestra los resultados de los seis experimentos de pirólisis, en la cual se puede observar el efecto de la temperatura sobre los rendimientos de los compuestos en atmósfera inerte, mientras que en la Tabla 7-4 aparecen los rendimientos de los compuestos obtenidos en presencia de oxígeno a 500 y 850°C, en la que se ha incluido, además, los correspondientes experimentos de pirólisis a dichas temperaturas, para comparar el efecto de la relación de oxígeno a una temperatura determinada.

Todos los compuestos semivolátiles identificados en los experimentos se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- Hidrocarburos alifáticos lineales, desde C<sub>8</sub> a C<sub>39</sub> átomos de carbono, siendo la gran mayoría de ellos hidrocarburos lineales de los grupos α, ω-alcadienos, 1-alquenos y n-alcanos, como por ejemplo el 1,10-undecadieno, 1-undeceno y n-undecano. La presencia de dicho triplete de picos es característica de la descomposición térmica del polietileno, sobre todo a bajas temperaturas. En las tablas de resultados este grupo de compuestos aparece marcado en color azul.
- Hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, tales como el etilbenceno, xilenos, estireno o metilestirenos, entre otros.
- *PAHs* de dos a siete anillos aromáticos y algunos derivados hidrogenados de PAHs, desde el indano hasta el coroneno, siendo el naftaleno, acenaftileno, fenantreno, 2vinilnaftaleno e indeno, en este orden, los obtenidos con mayores rendimientos.
- Hidrocarburos parcialmente oxigenados, principalmente alcoholes monoinsaturados, aldehídos saturados y monoinsaturados y cetonas, tales como el 11-hexadecen-1-ol, benzaldehído, octanal, 10-undecenal o 7-octen-2-ona, por dar algún ejemplo de cada grupo. Este grupo de compuestos se ha señalado con color verde en las tablas de resultados.

7. ESTUC
IO DE LAS EMISIONES EN LA I
PIRÓLISIS Y COMBUSTIÓN DE
LOS MATERIALES

Tabla 7-3. Compuestos s	semivolátiles	analizados	en la	pirólisis	de	PE
-------------------------	---------------	------------	-------	-----------	----	----

Experimento		PE- P500	PE- P600	PE- P700	PE- P800	PE- P850	PE- P900	Tipo				índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0	0		Fórmula	PM	TE (°C)	Lee
Compuesto			mg comp	uesto / kg	g muestra	ı (ppm)		Р				
1-octeno	b	400	nd	270	nd	nd	nd	D	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	122	81.5
n-octano	b	250	640	140	nd	nd	nd	М	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	126	85.3
etilbenceno	b	nd	210	350	230	76	nd	Μ	$C_8H_{10}$	106	136	110.4
p-xileno	b	nd	100	200	300	140	nd	М	$C_8H_{10}$	106	138	112.7
m-xileno	b	nd	99	150	100	100	nd	Μ	$C_8H_{10}$	106	139	114.2
feniletino	c	nd	nd	nd	53	170	110	Μ	$C_8H_6$	102	144	115.8
1,8-nonadieno	b	140	1290	170	nd	nd	nd	Μ	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	124	142	119.2
estireno	b	nd	nd	nd	4400	5990	2160	М	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104	145	121.2
1-noneno	b	1450	5320	2780	nd	nd	nd	М	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	146	121.6
n-nonano	b	680	1150	320	nd	nd	nd	М	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	151	125.3
alilbenceno	b	nd	nd	nd	130	32	nd	М	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	157	139.1
n-propilbenceno	b	nd	nd	nd	29	nd	nd	Μ	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	159	142.0
1-etil-3-metilbenceno	b	nd	nd	nd	45	nd	nd	М	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	161	143.6
1-etil-4-metilbenceno	b	nd	nd	nd	24	nd	nd	М	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	162	145.1
1,3,5-trimetilbenceno	b	nd	nd	nd	54	43	55	A	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	165	146.2
1-etil-2-metilbenceno	b	nd	nd	nd	21	nd	nd	М	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	165	148.2
alfa-metilestireno	b	nd	nd	nd	170	nd	79	М	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	165	149.8
1,9-decadieno	b	750	1980	550	nd	nd	nd	М	$C_{10}H_{18}$	138	165	150.9
o-metilestireno	b	nd	nd	nd	180	100	nd	М	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	160	152.4
m-metilestireno	b	nd	nd	nd	1060	630	200	М	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	168	152.9
1-deceno	b	5910	7850	3550	nd	nd	nd	Μ	C10H20	140	167	153.9
p-metilestireno	b	nd	nd	nd	340	260	100	М	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	169	154.7

Tabla 7-3 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis de PE

Euro errien errite		PE-	PE-	PE-	PE-	PE-	PE-					
Experimento		P500	P600	P700	P800	P850	P900	Тіро	$\Gamma / 1$	ענק		índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0	0		Formula	PM	<i>TE (°C)</i>	Lee
Compuesto			mg comp	uesto / kg	g muestra	(ppm)		Р				
n-decano	b	1640	1120	600	nd	nd	nd	D	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	174	155.0
1-propenilbenceno (trans)	b	nd	nd	nd	700	240	58	М	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	176	162.1
indano	d	nd	nd	nd	nd	120	nd	М	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	177	162.9
indeno	b	nd	nd	1500	2610	2870	1670	М	$C_9H_8$	116	182	166.8
decahidronaftaleno (trans)	b	nd	nd	nd	nd	280	nd	М	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	187	168.3
etilestireno/ aliltolueno/ similar	b	nd	nd	1430	1950	1720	1570	М	$C_{10}H_{12}$	132		175.3
1,10-undecadieno	b	2750	3830	1000	nd	nd	nd	М	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152	189	176.0
1-undeceno	b	5020	6630	3310	nd	nd	nd	М	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154	194	177.3
etilestireno/ aliltolueno/ similar	b	nd	nd	nd	660	590	590	М	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132		177.6
n-undecano	b,e	1620	1600	790	nd	nd	nd	D	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	195	178.4
decahidronaftaleno (cis)	b	nd	nd	nd	nd	310	nd	М	C10H18	138	193	179.1
m-divinilbenceno	b	nd	nd	nd	270	330	240	М	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		183.0
divinilbenceno	b	nd	nd	nd	120	350	76	M	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		186.9
1-metil-1H-indeno	b,e	nd	nd	660	490	350	120	Μ	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		190.7
1-metileno-1H-indeno	b,e	nd	nd	860	730	610	- 180	М	C10H8	128		192.6
1,2-dihidronaftaleno	b,e	nd	nd	250	240	230	67	М	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		194.3
1,11-dodecadieno	b	660	2050	880	nd	nd	nd	М	$C_{12}H_{22}$	166		197.7
1-dodeceno	b,e	3050	4390	4140	nd	nd	nd	М	$C_{12}H_{24}$	168	213	199.8
n-dodecano	b,e	1730	1370	810	nd	nd	nd	D	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	216	200.0
naftaleno	a,b,e	nd	nd	nd	5750	9010	5650	М	C10H8	128	218	200.0
1,12-tridecadieno	b	610	2060	1110	nd	nd	nd	М	$C_{13}H_{24}$	180		217.5
1-trideceno	b	3440	3660	2570	nd	nd	nd	Μ	$C_{13}H_{26}$	182	232	219.6
n-tridecano	b,e	1390	1300	740	nd	nd	nd	D	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	234	221.2

Experimento		PE- P500	PE- P600	РЕ- Р700	PE- P800	РЕ- Р850	PE- P900	Tipo				índica
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0	0	7 .	Fórmula	PM	TE (°C)	Lee
Compuesto			mg comp	uesto / kg	g muestra	ı (ppm)		Р				
2-metilnaftaleno	b,e	nd	nd	470	1080	1890	750	М	$C_{11}H_{10}$	142	241	221.5
1-metilnaftaleno	b,e	nd	nd	480	960	1550	530	М	$C_{11}H_{10}$	142	242	223.6
1-etilideno-1H-indeno	b	nd	nd	97	77	110	nd	М	$C_{11}H_{10}$	142		227.0
bifenilo	b,e	nd	nd	nd	810	2290	1230	М	$C_{12}H_{10}$	154	255	235.9
1,13-tetradecadieno	b	730	2090	1000	nd	nd	nd	М	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	194		236.6
1-tetradeceno	b	4170	3760	2300	nd	nd	nd	D	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196	251	237.7
n-tetradecano	c,e	1440	1100	590	nd	nd	nd	D	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	250	237.9
1-alilnaftaleno/ 2-metilbifenilo	b	nd	nd	nd	130	180	25	М	$C_{13}H_{12}$	168		238.6
bifenileno	d	nd	nd	nd	nd	23	nd	М	$C_{12}H_8$	152		239.4
1-vinilnaftaleno	b	nd	nd	nd	380	820	460	М	$C_{12}H_{10}$	154		241.6
1,3-dimetilnaftaleno	b,e	nd	nd	nd	87	150	10	М	$C_{12}H_{12}$	156	263	242.5
1,7-/ 1,6-dimetilnaftaleno	b	nd	nd	nd	10	54	nd	М	$C_{12}H_{12}$	156	265	242.7
2-vinilnaftaleno	d,e	nd	nd	nd	830	2940	1390	Μ	$C_{12}H_{10}$	154		244.8
acenaftileno	a,b,e	nd	nd	220	1290	4490	2260	M	$C_{12}H_8$	152	265	248.7
1,14-pentadecadieno	b	930	2620	910	nd	nd	nd	М	$C_{15}H_{28}$	208		252.9
1-pentadeceno	b	2410	4000	2510	nd	nd	nd	Μ	$C_{15}H_{30}$	210	268	253.6
acenafteno	a,d,e	nd	nd	nd	570	940	910	М	$C_{12}H_{10}$	154	279	253.8
4-metilbifenilo	b,e	nd	nd	nd	91	240	10	М	$C_{13}H_{12}$	168	268	254.9
n-pentadecano	b,e	1560	880	1040	nd	nd	nd	D	$C_{15}H_{32}$	212	267	255.5
2,3'-dimetilbifenilo	c	nd	nd	nd	61	150	17	М	$C_{14}H_{14}$	182	275	259.5
metilbifenilo/ similar	b	nd	nd	nd	140	300	120	М	$C_{13}H_{12}$	168		262.6
fenaleno	b,e	nd	nd	nd	190	420	160	М	$C_{13}H_{10}$	166		267.2
similar fenaleno	b	nd	nd	nd	170	370	560	Α	$C_{13}H_{10}$	166		268.8
1,15-hexadecadieno	b	870	2330	640	nd	nd	nd	М	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	222		268.8

Tabla 7-3 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis de PE

## Tabla 7-3 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis de PE

Experimento		PE- P500	PE- P600	PE- P700	PE- P800	PE- P850	PE- P900	Tino				1 1.
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0	0	Τιρο	Fórmula	PM	TE (°C)	indice Lee
Compuesto			mg comp	uesto / kg	g muestra	ı (ppm)		Р	•			Lee
fluoreno	a,b,e	nd	nd	nd	550	2090	1070	М	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	295	269.6
metilbifenilo/ similar	c	nd	nd	nd	57	130	31	М	$C_{13}H_{12}$	168		270.3
1-hexadeceno	b,e	3520	3000	1430	nd	nd	nd	D	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224	285	270.3
n-hexadecano	b,e	1600	840	510	nd	nd	nd	D	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	281	271.9
metilfluoreno/ similar	c	nd	nd	nd	280	830	350	М	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180		273.4
similar fluoreno	b	nd	nd	nd	140	360	120	М	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166		275.0
similar fluoreno	c	nd	nd	nd	160	650	260	М	$C_{13}H_{10}$	166		276.5
similar fluoreno	c	nd	nd	nd	31	24	68	А	$C_{13}H_{10}$	166		280.1
1,16-heptadecadieno	b	1050	2230	520	nd	nd	210	М	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub>	236		281.1
4-vinilbifenilo	d	nd	nd	nd	nd	66	nd	М	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180		283.5
1-heptadeceno	b	2740	3000	1050	nd	nd	480	М	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	238	300	285.3
n-heptadecano	b,e	1260	580	390	nd	nd	140	D	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	302	286.1
9,10-dihidrofenantreno	b,e	nd	nd	nd	25	110	40	М	$C_{14}H_{12}$	180		287.3
2-metilfluoreno	b,e	nd	nd	nd	140	500	260	Μ	$C_{14}H_{12}$	180		287.3
benz(a)azuleno	d	nd	nd	nd	140	470	210	М	$C_{14}H_{10}$	178		288.1
1-metilfluoreno	d,e	nd	nd	nd	52	190	_ 40	М	$C_{14}H_{12}$	180		288.9
difeniletino	c,e	nd	nd	nd	39	88	32	Μ	$C_{14}H_{10}$	178		290.7
1-fenil-1H-indeno	c	nd	nd	25	230	120	nd	М	$C_{15}H_{12}$	192		296.6
1,17-octadecadieno	b	990	2770	440	nd	nd	nd	М	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	250		298.1
1-octadeceno	b	2590	2800	830	nd	nd	760	М	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252		299.5
n-octadecano	b,e	1230	690	840	nd	nd	nd	D	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	312	299.5
fenantreno	a,b,e	nd	nd	nd	850	3960	2210	М	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	340	300.0
antraceno	a,b,e	nd	nd	nd	290	1610	750	М	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	340	301.5
metilantraceno/ metilfenantreno	b	nd	nd	nd	19	nd	nd	М	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		309.2

Experimento		РЕ- Р500	РЕ <b>-</b> Р600	РЕ- Р700	РЕ- Р800	РЕ- P850	РЕ- Р900	Tipo				indica
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0	0	T	Fórmula	PM	TE (°C)	Lee
Compuesto			mg comp	uesto / kg	g muestra	ı (ppm)		Р				
1-fenilnaftaleno	b,e	nd	nd	nd	65	380	230	М	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	325	311.1
metilantraceno/ metilfenantreno	b	nd	nd	nd	53	110	nd	М	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		311.1
1,18-nonadecadieno	b	1210	2490	360	nd	nd	260	М	C19H36	264		314.5
1-nonadeceno	b	2880	2000	760	nd	nd	440	D	$C_{19}H_{38}$	266		314.9
n-nonadecano	b,e	1380	1010	270	nd	nd	190	D	C19H40	268	329	315.9
3-metilfenantreno	b,e	nd	nd	nd	69	240	150	М	$C_{15}H_{12}$	192		318.7
2-metilfenantreno	b,e	nd	nd	nd	75	190	160	М	$C_{15}H_{12}$	192		319.7
2-metilantraceno	b,e	nd	nd	nd	63	150	nd	М	$C_{15}H_{12}$	192		321.2
benzo(def)fluoreno	b,e	nd	nd	nd	250	750	640	М	$C_{15}H_{10}$	190	353	322.0
9-metilfenantreno	b,e	nd	nd	nd	31	200	10	М	$C_{15}H_{12}$	192		322.6
1,19-eicosadieno	b	1160	2250	270	nd	nd	100	М	$C_{20}H_{38}$	278		329.8
2-fenilnaftaleno	b,e	nd	nd	nd	220	660	600	М	$C_{16}H_{12}$	204	346	330.2
1-eicoseno	b	2950	2400	600	nd	nd	740	D	$C_{20}H_{40}$	280	341	330.6
n-eicosano	b,e	1580	700	250	nd	nd	100	D	$C_{20}H_{42}$	282	343	332.1
vinilantraceno/ similar	c	nd	nd	nd	65	160	41	М	$C_{16}H_{12}$	204		339.8
vinilantraceno/ similar	c	nd	nd	nd	74	nd	160	Α	$C_{16}H_{12}$	204		340.7
vinilantraceno/ similar	c	nd	nd	nd	69	100	350	А	$C_{16}H_{12}$	204		341.7
fluoranteno	a,b,e	nd	nd	nd	270	730	1590	А	$C_{16}H_{10}$	202	375	345.9
1,20-heneicosadieno	c	1310	2200	250	nd	nd	nd	М	$C_{21}H_{40}$	292		346.3
acefenantrileno/ aceantrileno	b	nd	nd	nd	140	370	480	А	$C_{16}H_{10}$	202		347.4
1-heneicoseno	b	3220	2800	500	nd	nd	nd	D	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	294		347.6
n-heneicosano	b,e	1800	550	250	nd	nd	nd	D	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	356	348.4
acefenantrileno/	b	nd	nd	nd	68	72	270	А	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202		351.6

Tabla 7-3 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis de PE

Tabla 7-3 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis de PE

Experimento		РЕ- Р500	PE- P600	РЕ- Р700	РЕ <b>-</b> Р800	РЕ- Р850	РЕ- Р900	Тіро				índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0	0	1	Fórmula	PM	<i>TE (℃)</i>	Lee
Compuesto			mg comp	uesto / kg	, muestra	(ppm)		Р				
aceantrileno												
pireno	a,b,e	nd	nd	nd	370	1160	1510	Α	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	404	354.5
C <sub>22</sub> (dieno+eno+ano)	b	6870	5900	840	41	nd	370	D				362.1
benzo(a)fluoreno	b,e	nd	nd	nd	140	240	330	Α	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	413	366.5
benzo(b)fluoreno	b,e	nd	nd	nd	84	140	230	Α	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	401	368.5
metilpireno	b	nd	nd	nd	130	380	510	Α	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		374.2
C <sub>23</sub> (dieno+eno+ano)	b	7160	5940	770	nd	nd	nd	М				378.8
C <sub>24</sub> (dieno+eno+ano)	b	8060	5890	740	50	nd	270	D				387.0
benzo(c)fenantreno	b,e	nd	nd	nd	50	75	340	А	$C_{18}H_{12}$	228		391.8
benzo(a)antraceno	a,b,e	nd	nd	nd	40	180	700	А	$C_{18}H_{12}$	228	438	399.0
trifenileno/ criseno	a,b,e	nd	nd	nd	70	110	1430	Α	$C_{18}H_{12}$	228	448	400.0
1,2'-binaftaleno	b,e	nd	nd	nd	30	26	430	А	$C_{20}H_{14}$	254		400.7
C <sub>25</sub> (dieno+eno+ano)	b	8300	6280	1010	50	nd	110	D				402.1
C <sub>26</sub> (dieno+eno+ano)	b	9590	6120	610	52	nd	150	D	int			410.3
C <sub>27</sub> (dieno+eno+ano)	b	11500	6310	570	120	nd	180	D				418.6
C <sub>28</sub> (dieno+eno+ano)	b	13450	6560	550	110	nd	_ 110	D	ante			425.5
benzo(j)fluoranteno	b,e	nd	nd	nd	67	43	nd	М	$C_{20}H_{12}$	252		427.4
benzo(b)fluoranteno	a,b,e	nd	nd	nd	31	12	nd	М	$C_{20}H_{12}$	252	480	431.0
benzo(k)fluoranteno	a,b,e	nd	nd	nd	240	13	730	Α	$C_{20}H_{12}$	252	480	432.4
benzo(e)pireno	d	nd	nd	nd	nd	26	nd	М	$C_{20}H_{12}$	252		436.6
C <sub>29</sub> (dieno+eno+ano)	b	17520	6450	720	nd	nd	nd	D				436.8
benzo(a)pireno	a,d,e	nd	nd	nd	420	51	750	А	$C_{20}H_{12}$	252	495	437.9
perileno	d	nd	nd	nd	nd	10	nd	М	$C_{20}H_{12}$	252		439.3
C <sub>30</sub> (dieno+eno+ano)	b	16630	6480	470	nd	nd	nd	D				451.7

Experimento		PE- P500	PE- P600	PE- P700	PE- P800	PE- P850	PE- P900	Tino				/ 1.
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0	0	Tipo	Fórmula	PM	TE (°C)	indice Lee
Compuesto			mg comp	uesto / kg	g muestra	ı (ppm)		Р				Lee
C <sub>31</sub> (dieno+eno+ano)	b	14590	5770	420	110	nd	nd	D				465.5
indeno(1,7-ab)pireno	d	nd	nd	nd	nd	10	nd	М	$C_{22}H_{12}$	276		475.2
C <sub>32</sub> (dieno+eno+ano)	b	11800	5150	370	120	nd	350	D				483.4
indeno(1,2,3-cd)pireno	a,d,e	nd	nd	nd	53	15	270	А	$C_{22}H_{12}$	276	536	491.7
benzo(g,h,i)perileno	a,b,e	nd	nd	nd	77	nd	120	А	$C_{22}H_{12}$	276	500	500.0
C <sub>33</sub> (dieno+eno+ano)	b	10440	4540	330	2020	nd	nd	D				506.9
C <sub>34</sub> (dieno+eno+ano)	b	12660	4710	180	nd	nd	nd	D				517.9
C <sub>35</sub> (dieno+eno+ano)	b	10450	3360	280	800	nd	nd	D				533.1
dibenzopireno/ similar	d	nd	nd	nd	nd	nd	640	А	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302		535.9
C <sub>36</sub> (dieno+eno+ano)	b	7030	79	270	30	nd	nd	D				545.5
coroneno	d,e	nd	nd	nd	nd	nd	97	А	$C_{24}H_{12}$	300	525	548.4
C <sub>37</sub> (dieno+eno+ano)	b	4420	24	180	nd	nd	nd	D				559.3
C <sub>38</sub> (dieno+eno+ano)	d	2780	nd	nd	nd	nd	nd	D				574.5
C <sub>39</sub> (dieno+eno+ano)	d	1610	nd	nd	nd	nd	nd	D	int			592.4
total semivolátiles		250900	175200	57220	37320	59240	44510	D	nto			
total alifáticos		250900	174800	50540	3500	nd	4960	D	ante			
total aromáticos		nd	400	6680	33820	59240	39550	М				
total oxigenados		nd	nd	nd	nd	nd	nd					
a: cuantificado con patrón de b: cuantificado con patrón in c: con patrón interno y FC en d: con patrón interno y FC en	el propio terno y f etre 800 j	compuesto actor de co y 900 y 800	mparación	(FC) may	or de 900							

Tabla 7-3 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis de PE

*d: con patrón interno y FC entre 700 y 800 e: desviación del índice de Lee calculado menor del 2%* 

nd: no detectado (< 2 ppm)

~ <u>C</u>				ר. ת
Fórmula	PM	TE (°C)	índice Lee	STUDIO DE LAS
$C_{8}H_{16}$	112	122	81.5	EM
$C_6H_{12}O$	100	129	84.4	SIO
$C_{8}H_{18}$	114	126	85.3	VES
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	82	136	98.0	EN
$C_6H_{10}O$	98	140	101.9	LAP
$C_4H_8O$	72	80	104.9	IRÓ
$C_8H_{10}$	106	136	110.4	LISIS
$C_8H_{10}$	106	138	112.7	SYC
$C_7H_{14}O$	114		114.2	
$C_8H_{10}$	106	139	114.2	BUS
$C_8H_6$	102	144	115.8	τιό
$C_7H_{12}O$	112		115.8	
$C_8H_{14}O$	126		115.8	10
C9H16	124	142	119.2	S M/
$C_8H_8$	104	145	121.2	NTEF
$C_{9}H_{18}$	126	146	121.6	RIALI
			123.5	ES
$C_9H_{20}$	128	151	125.3	
			125.5	

Tabla 7-4. Compuestos semivolatiles analizados en la compustion de Fi	Tabla	7-4.	Compuestos	semivolátiles	analizados	en la	combustión	de PE
---	-------	------	------------	---------------	------------	-------	------------	-------

Experimento		<i>PE</i> -	<i>PE-</i>	<i>PE-</i>	<i>PE</i> -	<i>PE-</i>	<i>PE</i> -		T:				1 1.
		P500	$C_{1}500$	$C_{2}500$	P850	$C_{1}850$	$C_{2}850$		Тіро	Fórmula	PM	TE (°C)	índice
Relacion de $O_2(\lambda)$		0	0.19	0.40	0	0.19	0.40				1 1/1	( - )	Lee
Compuesto			mg coi	mpuesto / k	kg muestra	(ppm)		C	P a C				
1-octeno	b	400	nd	nd	nd	nd	nd		oD	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	122	81.5
hexanal	b	nd	130	570	nd	nd	nd	D'	oA	$C_6H_{12}O$	100	129	84.4
n-octano	b	250	nd	nd	nd	nd	nd		oD	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	126	85.3
2-ciclopenten-1-ona	b	nd	210	1080	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	82	136	98.0
2-metilciclopentanona	c	nd	110	690	nd	nd	nd	D'	oA	$C_6H_{10}O$	98	140	101.9
2-butanona	b	nd	140	350	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72	80	104.9
etilbenceno	b	nd	nd	nd	76	32	22	A'	oD	$C_8H_{10}$	106	136	110.4
p-xileno	b	nd	40	130	140	100	110			$C_8H_{10}$	106	138	112.7
3-hepten-2-ol	d	nd	51	180	nd	nd	nd	D'	oA	$C_7H_{14}O$	114		114.2
m-xileno	b	nd	nd	nd	100	47	65	A'		$C_8H_{10}$	106	139	114.2
feniletino	c	nd	95	nd	170	320	560	A'	oA	$C_8H_6$	102	144	115.8
5-hepten-2-ona	b	nd	55	nd	nd	nd	nd	D'	oM	$C_7H_{12}O$	112		115.8
7-octen-2-ona	c	nd	nd	430	nd	nd	nd	D'	oA	$C_8H_{14}O$	126		115.8
1,8-nonadieno	b	140	110	410	nd	nd	nd	D'	– oA	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	124	142	119.2
estireno	b	nd	510	170	5990	4490	5090	A'		C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104	145	121.2
1-noneno	b	1450	470	1550	nd	nd	nd	D'		C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	146	121.6
oxigenado		nd	86	930	nd	nd	nd	D'	oA				123.5
n-nonano	b	680	57	nd	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	151	125.3
oxigenado		nd	170	1160	nd	nd	nd	D'	oA				125.5
oxigenado		nd	90	390	nd	nd	nd	D'	oA				128.1
2,5-hexanodiona	с	nd	38	250	nd	nd	nd	D'	oA	$C_{6}H_{10}O_{2}$	114	194	131.2
2-ciclohexen-1-ona	b	nd	160	690	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	96	168	134.0

Experimento		PE-	PE-	PE-	PE-	PE-	PE-						
Experimento		P500	$C_{1}500$	$C_{2}500$	P850	$C_{1}850$	$C_{2}850$	Tipo		E / 1	עת	TE(QC)	índice
<i>Relación de O</i> <sub>2</sub> ( $\lambda$ )		0	0.19	0.46	0	0.19	0.46			Formula	PM	<i>TE</i> (°C)	Lee
Compuesto			mg co	mpuesto / k	kg muestra	(ppm)		С	P a C				
2,4-hexadien-1-ol	d	nd	58	290	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98		135.9
alilbenceno	b	nd	nd	nd	32	37	nd	A'		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	157	139.1
benzaldehído	b	nd	180	740	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	179	143.6
1,3,5-trimetilbenceno	b	nd	nd	nd	43	nd	150	A'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	165	146.2
4-octanona	d	nd	nd	370	nd	nd	nd	D'	oA	$C_8H_{16}O$	128	166	146.7
oxigenado		nd	nd	280	nd	nd	nd	D'	oA				148.2
oxigenado		nd	820	2400	nd	nd	nd	D'	oA				149.8
1,9-decadieno	b	750	nd	nd	nd	nd	nd		oD	$C_{10}H_{18}$	138	165	150.9
o-metilestireno	b	nd	nd	nd	100	10	15	A'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	160	152.4
m-metilestireno	b	nd	nd	nd	630	530	310	A'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	168	152.9
1-deceno	b	5910	1010	1260	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	167	153.9
p-metilestireno	b	nd	nd	nd	260	190	170	A'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	169	154.7
oxigenado		nd	nd	340	nd	nd	nd	D'	oA				155.0
n-decano	b	1640	160	310	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	174	155.0
octanal	b	nd	110	730	nd	nd	nd	D'	oA	$C_8H_{16}O$	128	172	155.2
1-propenilbenceno (trans)	b	nd	nd	nd	240	150	100	A'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	176	162.1
indano	d	nd	nd	nd	120	98	67	A'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	177	162.9
indeno	b	nd	470	410	2870	3150	4330	A'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116	182	166.8
alcohol bencílico	c,e	nd	73	310	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	205	167.2
2-propil-1-heptanol	d	nd	nd	310	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158		167.7
decahidronaftaleno (trans)	b	nd	nd	nd	280	17	nd	A'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	187	168.3
4-nonanona	d	nd	nd	330	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	188	171.4
oxigenado		nd	nd	420	nd	nd	nd	D'	oA				173.0
etilestireno/ aliltolueno/ similar	b	nd	510	nd	1720	19	5340			C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132		175.3

## Tabla 7-4 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la combustión de PE

Francimanto		PE-	PE-	PE-	PE-	PE-	PE-						
Ехренттенно		P500	$C_{1}500$	$C_{2}500$	P850	$C_{I}850$	$C_2 850$	-	Tipo	Eánmula		$TE(\mathcal{OC})$	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0.19	0.46	0	0.19	0.46			готтина	ΡM	IE(C)	Lee
Compuesto			mg con	npuesto / k	kg muestra	(ppm)		С	P a C				
1,10-undecadieno	b	2750	830	750	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152	189	176.0
1-undeceno	b	5020	1140	1420	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154	194	177.3
etilestireno/ aliltolueno/ similar	b	nd	490	nd	590	nd	1970			C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132		177.6
n-undecano	b,e	1620	210	360	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{11}H_{24}$	156	195	178.4
decahidronaftaleno (cis)	b	nd	nd	nd	310	49	nd	A'	oD	$C_{10}H_{18}$	138	193	179.1
nonanal	b,e	nd	150	660	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	191	179.9
m-divinilbenceno	b	nd	92	nd	330	200	250	A'		C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		183.0
divinilbenceno	b	nd	nd	nd	350	80	nd	A'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		186.9
1-metil-1H-indeno	b,e	nd	120	nd	350	220	250	A'		C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		190.7
1-metileno-1H-indeno	b,e	nd	nd	nd	610	420	300	A'	oD	C10H8	128		192.6
1,2-dihidronaftaleno	b,e	nd	nd	nd	230	130	78	A'	oD	$C_{10}H_{10}$	130		194.3
4-etilbenzaldehído	d	nd	nd	200	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134	221	196.1
1,11-dodecadieno	b	660	430	680	nd	nd	nd	D'	-	$C_{12}H_{22}$	166		197.7
1-dodeceno	b,e	3050	1150	1110	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{12}H_{24}$	168	213	199.8
n-dodecano	b,e	1730	260	430	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{12}H_{26}$	170	216	200.0
naftaleno	a,b,e	nd	290	200	9010	7910	8000	A'		$C_{10}H_8$	128	218	200.0
decanal	d	nd	110	400	nd	nd	nd	D'	oA	C10H20O	156	209	201.1
5-decanona	d	nd	nd	160	nd	nd	nd	D'	oA	C10H20O	156	204	203.9
5-undecanona	d	nd	nd	220	nd	nd	nd	D'	oA	$C_{11}H_{22}O$	170		207.0
oxigenado		nd	nd	240	nd	nd	nd	D'	oA				210.0
oxigenado		nd	nd	290	nd	nd	nd	D'	oA				213.1
1,12-tridecadieno	b	610	540	680	nd	nd	nd	D'		C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	180		217.5
1-trideceno	b	3440	1030	970	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	182	232	219.6
10-undecenal	d	nd	nd	430	nd	nd	nd	D'	oA	$C_{11}H_{20}O$	168		220.9

228

Fragrimento		PE-	PE-	PE-	PE-	PE-	PE-						
Ехрентенто		P500	$C_{1}500$	$C_{2}500$	P850	$C_{I}850$	$C_{2}850$	-	Tipo	Eánnala	DM	$TE(\mathcal{OC})$	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0.19	0.46	0	0.19	0.46			rormula	ΡM	IE(C)	Lee
Compuesto		mg compuesto / kg muestra (ppm)					С	P a C					
n-tridecano	b,e	1390	230	nd	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{13}H_{28}$	184	234	221.2
2-metilnaftaleno	b,e	nd	110	nd	1890	1100	620	A'	oD	$C_{11}H_{10}$	142	241	221.5
undecanal	d	nd	59	310	nd	nd	nd	D'	oA	$C_{11}H_{22}O$	170	272	221.6
1-metilnaftaleno	b,e	nd	61	nd	1550	880	460	A'	oD	$C_{11}H_{10}$	142	242	223.6
1-etilideno-1H-indeno	b	nd	nd	nd	110	71	33	A'	oD	$C_{11}H_{10}$	142		227.0
bifenilo	b,e	nd	nd	nd	2290	1230	850	A'	oD	$C_{12}H_{10}$	154	255	235.9
oxigenado		nd	nd	220	nd	nd	nd	D'	oA				236.3
1,13-tetradecadieno	b	730	520	630	nd	nd	nd	D'		$C_{14}H_{26}$	194		236.6
1-tetradeceno	b	4170	930	670	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{14}H_{28}$	196	251	237.7
n-tetradecano	c,e	1440	200	92	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	250	237.9
11-dodecenal	d	nd	nd	370	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182		238.3
1-alilnaftaleno/ 2- metilbifenilo	b	nd	nd	nd	180	69	47	A'	oD	$C_{13}H_{12}$	168		238.6
dodecanal	d	nd	40	290	nd	nd	nd	D'	oA	$C_{12}H_{24}O$	184	238	239.1
bifenileno	d	nd	nd	nd	23	50	73	A'	oA	$C_{12}H_8$	152		239.4
1-vinilnaftaleno	b	nd	nd	nd	820	350	180	A'	oD	$C_{12}H_{10}$	154		241.6
1,3-dimetilnaftaleno	b,e	nd	nd	nd	150	60	36	A'	oD	$C_{12}H_{12}$	156	263	242.5
1,7-/ 1,6-dimetilnaftaleno	b	nd	nd	nd	54	20	nd	A'	oD	$C_{12}H_{12}$	156	265	242.7
2-vinilnaftaleno	d,e	nd	64	nd	2940	1440	820	A'	oD	$C_{12}H_{10}$	154		244.8
acenaftileno	a,b,e	nd	180	nd	4490	2370	2800	A'		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	265	248.7
1,14-pentadecadieno	b	930	430	330	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{15}H_{28}$	208		252.9
1-pentadeceno	b	2410	1070	500	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	210	268	253.6
acenafteno	a,d,e	nd	nd	nd	940	380	240	A'	oD	$C_{12}H_{10}$	154	279	253.8
4-metil-bifenilo	b,e	nd	nd	nd	240	110	90	A'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168	268	254.9
n-pentadecano	b,e	1560	210	150	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	267	255.5

Tabla 7-4 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la combustión de PE

229
# Tabla 7-4 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la combustión de PE

Frnarimanto		PE-	PE-	PE-	PE-	PE-	PE-						
Ехрентенто		P500	$C_{I}500$	$C_{2}500$	P850	$C_{1}850$	$C_{2}850$		Tipo	Eźwania	DM	$TE(\mathcal{O}C)$	índice
<i>Relación de O</i> <sub>2</sub> ( $\lambda$ )		0	0.19	0.46	0	0.19	0.46			Formula	ΡM	IE(C)	Lee
Compuesto			mg con	npuesto / k	kg muestra	(ppm)		C	P a C				
12-tridecenal	d	nd	86	320	nd	nd	nd	D'	oA	$C_{13}H_{24}O$	196		255.5
tridecanal	d	nd	30	200	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	280	255.5
2,3'-dimetilbifenilo	c	nd	nd	nd	150	79	58	A'	oD	$C_{14}H_{14}$	182	275	259.5
metilbifenilo/ similar	b	nd	nd	nd	300	96	55	A'	oD	$C_{13}H_{12}$	168		262.6
fenaleno	b,e	nd	nd	nd	420	150	81	A'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166		267.2
similar fenaleno	b	nd	nd	nd	370	140	94	A'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166		268.8
1,15-hexadecadieno	b	870	400	290	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	222		268.8
fluoreno	a,b,e	nd	nd	nd	2090	980	920	A'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	295	269.6
metilbifenilo/ similar	c	nd	nd	nd	130	39	17	A'	oD	$C_{13}H_{12}$	168		270.3
1-hexadeceno	b,e	3520	790	460	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224	285	270.3
n-hexadecano	b,e	1600	290	120	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	281	271.9
metilfluoreno/ similar	c	nd	nd	nd	830	330	180	A'	oD	$C_{14}H_{12}$	180		273.4
13-tetradecenal	b	nd	nd	170	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O	210		273.4
7-tetradecen-1-ol	c	nd	41	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212		274.2
similar fluoreno	b	nd	nd	nd	360	180	nd	A'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166		275.0
tetradecanal	d,e	nd	23	130	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	212		275.0
similar fluoreno	с	nd	nd	nd	650	280	82	A'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166		276.5
similar fluoreno	с	nd	nd	nd	24	56	160	A'	oA	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166		280.1
1,16-heptadecadieno	b	1050	480	280	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub>	236		281.1
4-vinilbifenilo	d	nd	nd	nd	66	28	nd	A'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180		283.5
1-heptadeceno	b	2740	830	340	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	238	300	285.3
n-heptadecano	b,e	1260	240	99	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	302	286.1
14-pentadecenal	b	nd	nd	82	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O	224		286.4
9-pentadecen-1-ol	d	nd	36	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226		286.7

Experimento		PE- P500	PE- C.500	<i>PE-</i> <i>C</i> <sub>2</sub> 500	PE- P850	PE- C.850	PE- C-850		Tino				<i>(</i> ).
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0.19	0.46	0	0.19	0.46		Tipo	Fórmula	РМ	TE (°C)	indice Lee
Compuesto			mg co	mpuesto / k	g muestra	(ppm)		С	P a C				Lee
pentadecanal	d	nd	42	75	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226		287.0
9,10-dihidrofenantreno	b,e	nd	nd	nd	110	41	19	A'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180		287.3
2-metilfluoreno	b,e	nd	nd	nd	500	250	140	A'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180		287.3
benz(a)azuleno	d	nd	nd	nd	470	150	76	A'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178		288.1
1-metilfluoreno	d,e	nd	nd	nd	190	78	38	A'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180		288.9
difeniletino	c,e	nd	nd	nd	88	48	27	A'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178		290.7
1-fenil-1H-indeno	c	nd	nd	nd	120	47	26	A'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		296.6
1,17-octadecadieno	b	990	510	150	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	250		298.1
1-octadeceno	b	2590	770	270	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252		299.5
n-octadecano	b,e	1230	480	nd	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	312	299.5
15-hexadecenal	b	nd	nd	71	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	238		299.5
fenantreno	a,b,e	nd	110	58	3960	1570	1710	A'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	340	300.0
hexadecanal	d	nd	64	81	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240		300.4
antraceno	a,b,e	nd	21	nd	1610	660	500	A'	oD	$C_{14}H_{10}$	178	340	301.5
11-hexadecen-1-ol	d	nd	31	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240		303.4
1-fenilnaftaleno	b,e	nd	nd	nd	380	140	67	A'	oD	$C_{16}H_{12}$	204	325	311.1
metilantraceno/ metilfenantreno	b	nd	nd	nd	110	48	19	A'	oD	$C_{15}H_{12}$	192		311.1
1,18-nonadecadieno	b	1210	500	95	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	264		314.5
1-nonadeceno	b	2880	940	140	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266		314.9
n-nonadecano	b,e	1380	300	28	nd	nd	nd	D'	oD	C19H40	268	329	315.9
16-heptadecenal	b	nd	nd	47	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	252		316.8
heptadecanal	d	nd	22	52	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	254		317.2
3-metilfenantreno	b,e	nd	nd	nd	240	72	36	A'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		318.7
2-metilfenantreno	b,e	nd	nd	nd	190	67	35	A'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		319.7

Tabla 7-4 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la combustión de PE

## Tabla 7-4 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la combustión de PE

Experimento		PE-	<i>PE-</i>	<i>PE-</i>	PE-	<i>PE-</i>	<i>PE-</i>		Time				
Relación de O. ()		<i>F 300</i>	0.19	0.46	<u>1850</u>	0.19	0.46		Про	Fórmula	PM	TE (°C)	índice Lao
Compuesto		Ū	mg coi	npuesto / k	g muestra	(ppm)	0.70	С	P a C				Lee
2-metilantraceno	b.e	nd	nd	nd	150	50	nd	A'	oD	C15H12	192		321.2
benzo(def)fluoreno	b.e	nd	nd	nd	750	320	230	A'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	190	353	322.0
9-metilfenantreno	b,e	nd	nd	nd	200	72	56	A'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		322.6
1,19-eicosadieno	b	1160	620	79	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	278		329.8
2-fenilnaftaleno	b,e	nd	nd	nd	660	320	160	A'	oD	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	346	330.2
1-eicoseno	b	2950	1040	120	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	280	341	330.6
n-eicosano	b,e	1580	290	38	nd	nd	nd	D'	oD	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	343	332.1
17-octadecenal	b	nd	31	25	nd	nd	nd	D'	oA (oM)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	266		333.3
octadecanal	c	nd	24	26	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	314		333.3
vinilantraceno/ similar	с	nd	nd	nd	160	85	22	A'	oD	$C_{16}H_{12}$	204		339.8
vinilantraceno/ similar	с	nd	nd	nd	100	67	20	A'	oD	$C_{16}H_{12}$	204		341.7
fluoranteno	a,b,e	nd	nd	nd	730	610	370	A'	oD	$C_{16}H_{10}$	202	375	345.9
1,20-heneicosadieno	c	1310	680	44	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{21}H_{40}$	292		346.3
acefenantrileno/ aceantrileno	b	nd	48	nd	370	310	140	A'	oD	$C_{16}H_{10}$	202		347.4
1-heneicoseno	b	3220	1060	71	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{21}H_{42}$	294		347.6
n-heneicosano	b,e	1800	460	36	nd	nd	nd	D'	oD	$C_{21}H_{44}$	296	356	348.4
acefenantrileno/ aceantrileno	b	nd	nd	nd	72	47	26	A'	oD	$C_{16}H_{10}$	202		351.6
18-nonadecenal	b	nd	nd	20	nd	nd	nd	D'	oA	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O	280		353.2
pireno	a,b,e	nd	64	nd	1160	1050	510	A'	oD	$C_{16}H_{10}$	202	404	354.5
nonadecenol	d	nd	35	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O	282		355.1
nonadecanal	b	nd	27	17	nd	nd	nd	D'	oA (oM)	$C_{19}H_{38}O$	282		357.0
C <sub>22</sub> (dieno+eno+ano)	b	6870	2460	150	nd	nd	110	D'	oD				362.1
eicosenol	d	nd	62	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296		362.7

Experimento		PE-	PE-	PE-	PE-	PE-	PE-						
Experimento		P500	$C_{1}500$	$C_{2}500$	P850	$C_{1}850$	$C_{2}850$	_	Tipo	Fórmula	DM	$TE(\mathcal{O}C)$	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0.19	0.46	0	0.19	0.46			Tormula	1 1/1	IL(C)	Lee
Compuesto			mg con	mpuesto / k	g muestra	(ppm)		С	P a C				
eicosanal	d	nd	23	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296		363.7
benzo(a)fluoreno	b,e	nd	nd	nd	240	230	95	A'	oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	413	366.5
benzo(b)fluoreno	b,e	nd	nd	nd	140	140	88	A'	oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	401	368.5
metilpireno	b	nd	nd	nd	380	380	130	A'	oD	$C_{17}H_{12}$	216		374.2
C <sub>23</sub> (dieno+eno+ano)	b	7160	2780	120	nd	nd	100	D'	oD				378.8
heneicosenol	d	nd	87	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O	310		379.9
heneicosanal	d	nd	32	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O	310		380.9
C <sub>24</sub> (dieno+eno+ano)	b	8060	3330	140	nd	nd	70	D'	oD				387.0
21-docosenal	d	nd	67	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O	322		389.5
docosanal	d	nd	96	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O	324		391.8
benzo(c)fenantreno	b,e	nd	nd	nd	75	120	78	A'	oM	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228		391.8
benzo(a)antraceno	a,b,e	nd	nd	nd	180	240	150	A'	oD (oM)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	438	399.0
trifenileno/ criseno	a,b,e	nd	nd	nd	110	300	230	A'	oA (oM)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	448	400.0
1,2'-binaftaleno	b,e	nd	nd	nd	26	58	32	A'	oM	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254		400.7
C <sub>25</sub> (dieno+eno+ano)	b	8300	4460	160	nd	nd	nd	D'	oD				402.1
tricosenol	d	nd	77	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O	338		402.3
tricosanal	d	nd	70	29	nd	nd	nd	D'	oA (oM)	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O	338		402.8
C <sub>26</sub> (dieno+eno+ano)	b	9590	4240	180	nd	61	56	D'	oD				410.3
23-tetracosenal	d	nd	130	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O	350		411.0
tetracosanal	d	nd	58	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O	352		411.7
C <sub>27</sub> (dieno+eno+ano)	b	11500	4210	260	nd	130	71	D'	oD				418.6
pentacosenol	d	nd	61	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O	366		421.4

Tabla 7-4 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la combustión de PE

Tabla 7-4 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la combustión de PE

Frnerimento		PE-	PE-	PE-	PE-	PE-	PE-						
		P500	$C_{1}500$	$C_{2}500$	P850	$C_{1}850$	$C_{2}850$	-	Tipo	Eámanla	DM	$TE(\mathcal{O}C)$	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0.19	0.46	0	0.19	0.46			rormula	ΡM	IE(C)	Lee
Compuesto			mg co	mpuesto / k	zg muestra	(ppm)		С	P a C				
pentacosanal	d	nd	42	nd	nd	nd	nd	D'	oM	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O	366		424.1
C <sub>28</sub> (dieno+eno+ano)	b	13450	4080	450	nd	290	200	D'	oD				425.5
benzo(j)fluoranteno	b,e	nd	nd	nd	43	120	nd	A'	oD (oM)	$C_{20}H_{12}$	252		427.4
benzo(b)fluoranteno	a,b,e	nd	nd	nd	12	80	nd	Α'	oD (oM)	$C_{20}H_{12}$	252	480	431.0
benzo(k)fluoranteno	a,b,e	nd	nd	nd	13	84	nd	Α'	oD (oM)	$C_{20}H_{12}$	252	480	432.4
benzo(e)pireno	d	nd	nd	nd	26	120	93	A'	oA (oM)	$C_{20}H_{12}$	252		436.6
C <sub>29</sub> (dieno+eno+ano)	b	17520	4370	780	nd	620	290	D'	oD				436.8
benzo(a)pireno	a,d,e	nd	nd	nd	51	260	210	A'	oA (oM)	$C_{20}H_{12}$	252	495	437.9
perileno	d	nd	nd	nd	10	nd	nd		oD	$C_{20}H_{12}$	252		439.3
C <sub>30</sub> (dieno+eno+ano)	b	16630	3600	750	nd	600	180	D'	oD				451.7
C <sub>31</sub> (dieno+eno+ano)	b	14590	2710	570	nd	390	260	D'	oD				465.5
indeno(1,7-ab)pireno	d	nd	nd	nd	10	nd	nd		oD	$C_{22}H_{12}$	276		475.2
C <sub>32</sub> (dieno+eno+ano)	b	11800	2070	350	nd	240	89	D'	oD				483.4
indeno(1,2,3-cd)pireno	a,d,e	nd	nd	nd	15	45	nd	A'	oD (oM)	$C_{22}H_{12}$	276	536	491.7
C <sub>33</sub> (dieno+eno+ano)	b	10440	1530	210	nd	50	nd	D'	oD				506.9
C <sub>34</sub> (dieno+eno+ano)	b	12660	1170	98	nd	nd	nd	D'	oD				517.9
C <sub>35</sub> (dieno+eno+ano)	b	10450	870	57	nd	nd	nd	D'	oD				533.1
C <sub>36</sub> (dieno+eno+ano)	b	7030	640	140	nd	nd	nd	D'	oD				545.5
C <sub>37</sub> (dieno+eno+ano)	b	4420	470	140	nd	nd	nd	D'	oD				559.3
C <sub>38</sub> (dieno+eno+ano)	d	2780	280	81	nd	nd	nd	D'	oD				574.5

Experimento		РЕ- Р500	PE- $C_1500$	РЕ- С <sub>2</sub> 500	PE- P850	РЕ- С <sub>1</sub> 850	РЕ- С <sub>2</sub> 850		Tipo				índica
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0.19	0.46	0	0.19	0.46		- 7 -	Fórmula	PM	TE (°C)	Lee
Compuesto			mg coi	npuesto / k	g muestra	(ppm)		С	P a C				
C <sub>39</sub> (dieno+eno+ano)	d	1610	190	nd	nd	nd	nd	D'	oD				592.4
total semivolátiles		250900	72500	38860	59240	39330	41850	D'	оD				
total alifáticos		250900	65120	19560	nd	2390	1420	D'	oD				
total aromáticos		nd	3260	960	59240	36940	40430	A'	oD				
total oxigenados		nd	4120	18340	nd	nd	nd	D'	oA				
a: cuantificado con patrón del b: cuantificado con patrón inter c: con patrón interno y FC entr d: con patrón interno y FC entr	propio c rno y fac e 800 y e 700 y	ompuesto ctor de comp 900 800	aración (FC	C) mayor de	900						<u>.</u>	<u>.</u>	

Tabla 7-4 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la combustión de PE

d: con patrón interno y FC entre 700 y 800 e: desviación del índice de Lee calculado menor del 2%

nd: no detectado (< 2 ppm)

.>

## 7.2.2.3. Efecto de la relación de oxígeno

Los diversos grupos de compuestos se han clasificado en función de su comportamiento con la relación de oxígeno como tipo oA, oD u oM dependiendo de si aumentan, disminuyen o presentan un máximo intermedio conforme aumenta la relación de oxígeno, respectivamente.

Los compuestos *tipo oA* son básicamente el dióxido y monóxido de carbono, compuestos semivolátiles oxigenados de los menos pesados y algunos hidrocarburos volátiles que presentan este comportamiento sólo a 500°C, como el propileno, isobuteno, cis-2-buteno o 1-penteno. En la Figura 7-1 se muestran algunos ejemplos a 500°C. Los rendimientos obtenidos de  $CO_2$  son, en todos los casos, notablemente mayores que los de CO. Los compuestos semivolátiles oxigenados incluidos aquí son compuestos que, lógicamente, tienen afinidad por el oxígeno, de ahí que aumenten su rendimiento. Por todo esto, y debido, además, a que no se han identificado compuestos oxigenados a 850°C, se puede concluir que el comportamiento tipo oA sólo se observa a temperaturas bajas (500°C).



Figura 7-1. Rendimiento de algunos compuestos tipo oA frente a la relación de oxígeno en la pirólisis y combustión de PE

Es de destacar la presencia de hidrocarburos volátiles a 500°C dentro de este grupo, puesto que son compuestos que no tienen oxígeno en su estructura molecular. El hecho de que aumenten su rendimiento a 500°C conforme aumenta la relación de oxígeno y que, en concreto, este comportamiento se dé básicamente en el caso de los alquenos puede deberse a que, en presencia de oxígeno, se generan radicales hidroxil e hidroperoxi que pueden abstraer

átomos de hidrógeno de las cadenas radicalarias de hidrocarburos para dar lugar a la formación de dobles enlaces (Mastral y col., 2003). En condiciones más agresivas de temperatura, tiempo de residencia y relación de oxígeno estos compuestos se comportarán como tipo oD o tipo oM, como de hecho ocurre en el caso de los hidrocarburos volátiles a 850°C. Hay que tener en cuenta que la máxima relación de oxígeno empleada ha sido de 0.46, bastante por debajo de la estequiométrica, por lo que, estrictamente hablando, con relaciones de oxígeno tan bajas y a 500°C no se está produciendo una combustión, simplemente una descomposición térmica oxidativa o pirólisis oxidativa. La presencia de oxígeno produce dos efectos contrapuestos: por un lado, favorece la formación de radicales libres, lo cual conduce a velocidades de reacción pirolíticas mayores y por tanto a un aumento en los rendimientos de hidrocarburos; y por otro lado, hay un efecto de destrucción oxidativa, con lo que se favorecen las reacciones de oxidación de los productos pirolíticos, conduciendo a una disminución de los rendimientos de éstos. A temperaturas bajas, el primero de los efectos es el que prevalece, mientras que a temperaturas altas (>850°C) es el segundo efecto el predominante. Este comportamiento también ha sido observado recientemente en dos trabajos relativos a la descomposición térmica oxidativa del catecol (orto-dihidroxibenceno) (Thomas *y col.*, 2007, Thomas y Wornat, 2008).

Existen otros trabajos en la bibliografía consultada en que también se han identificado diferentes grupos de hidrocarburos oxigenados en la descomposición térmica oxidativa del PE, tales como alcoholes, cetonas, lactonas, etc., aunque trabajando a temperaturas menores de 500°C (Koc y Bilgesü, 2007, Salvalaggio *y col.*, 2006). En el último de estos dos trabajos, la proporción de hidrocarburos parcialmente oxigenados respecto al total era del 50%, lo que coincide con los resultados del experimento a 500°C con una relación de oxígeno de 0.46 en el presente trabajo, aunque la relación de oxígeno utilizada en aquel trabajo era unas 10 veces mayor y el horno vertical.

Los compuestos *tipo oD* se forman por pirólisis y se destruyen en presencia de oxígeno. Se incluyen en este grupo compuestos semivolátiles alifáticos (alcanos, alquenos y alcadienos), hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, poliaromáticos menos pesados de hasta tres anillos e hidrocarburos volátiles a 850°C. En la Figura 7-2 se ha representado la evolución de los rendimientos en función de la relación de oxígeno para algunos hidrocarburos semivolátiles alifáticos a 500°C y aromáticos y volátiles alifáticos a 850°C. En los compuestos semivolátiles, a 500°C –donde los compuestos son en su gran mayoría

alifáticos- este es el comportamiento general de forma clara, mientras que a 850°C -donde los compuestos son mayoritariamente aromáticos- la tendencia global también es ésta, aunque no tan evidente. Panagiotou y col. (1996b) estudiaron la evolución del rendimiento de PAHs con la relación de oxígeno en la descomposición térmica de diferentes polímeros (PE, PVC y PS) en un horno vertical a 1100°C y también obtuvieron que estos compuestos disminuían su rendimiento al aumentar la relación de oxígeno. Sin embargo, para el caso del PE, a pesar de trabajar con relaciones de oxígeno próximas a la estequiométrica, la disminución del rendimiento no fue tan alta como cabría esperar, de forma similar a lo que ocurre en el presente trabajo a 850°C. La explicación dada por los autores fue que en el caso del polietileno, la etapa controlante incluso en presencia de oxígeno es la velocidad de descomposición pirolítica. Ésta se ve favorecida cuando hay oxígeno debido al calor de la llama que se genera, por lo que, en este caso, se pueden formar "puffs" -zonas del gas a las que no llega el oxígeno, y por tanto, con una concentración elevada de productos de pirólisisque impiden que la oxidación de los PAHs sea total. Los rendimientos totales de PAHs obtenidos por estos autores fueron de 40000 ppm en N<sub>2</sub> y de 9000 ppm con la mayor relación de oxígeno. En relación con este aspecto, el mismo grupo de investigación ha demostrado en un reciente trabajo (Gonçalves y col., 2008) que con una etapa previa de pirólisis a 1000°C en un horno primario seguida por la combustión de los productos pirolíticos en un horno secundario entre 900 y 1100°C, se consigue una disminución en las emisiones de PAHs y hollín de un orden de magnitud con respecto a la combustión directa del material en el mismo sistema experimental y en las mismas condiciones de operación.

universidad de Alicante



Figura 7-2. Rendimiento de algunos compuestos tipo oD frente a la relación de oxígeno en la pirólisis y combustión de PE

García *y col.* (2003) estudiaron el comportamiento en pirólisis y combustión a 850°C de diversos materiales (HDPE, EVA, PET, celulosa, lignina, cáscara de almendra y residuos urbanos) en el mismo reactor que el utilizado en el presente trabajo. En el caso del HDPE, observaron una disminución general de pirólisis a combustión tanto de los hidrocarburos ligeros como de los semivolátiles, aunque en el caso del naftaleno, por ejemplo, se obtuvo un aumento de 15000 a 17000 ppm. Por otra parte, en un estudio de combustión de HDPE en un horno de parrilla realizado por Li *y col.* (2001) se estableció una correlación entre el exceso del aire y la disminución de PAHs.

Los compuestos *tipo oM* son compuestos semivolátiles oxigenados más pesados, hidrocarburos poliaromáticos más pesados desde cuatro anillos (incluyendo los PAHs que son probablemente cancerígenos) y la mayor parte de los hidrocarburos volátiles a 500°C. En la Figura 7-3 se han representado los rendimientos de algunos hidrocarburos aromáticos a 850°C y oxigenados a 500°C. Tanto los hidrocarburos parcialmente oxigenados pertenecientes a este grupo como los del tipo oA son compuestos generados, probablemente, tras el ataque del oxígeno a los hidrocarburos alifáticos del tipo oD que proceden de la descomposición térmica primaria del polietileno. En este grupo se puede diferenciar entre los compuestos que presentan un rendimiento mayor en pirólisis que a la mayor relación de oxígeno (PAHs más pesados), y los compuestos que a la mayor relación de oxígeno aparecen en mayor cantidad que en pirólisis (oxigenados más pesados y volátiles a 500°C).

Del mismo modo que para los compuestos tipo oA, el hecho de que haya ciertos compuestos no oxigenados que se favorezcan a relaciones de oxígeno intermedias a 500°C ha de tener su explicación en la generación, en presencia de oxígeno, de radicales hidroxil e hidroperoxi que favorecen la formación de hidrocarburos por reacciones entre las cadenas radicalarias de hidrocarburos. Son destacables los casos de compuestos como el metano, etileno, acetileno, 1,3-butadieno y benceno, que aumentan claramente su rendimiento a 500°C cuando algo de oxígeno se encuentra presente. Mastral *y col.* (2003) estudiaron la pirólisis y gasificación de HDPE entre 640 y 850°C en un reactor de lecho fluidizado, observando que a la temperatura más baja de 640°C, el etileno y el metano aumentaban su rendimiento en presencia de oxígeno, pero no ocurría lo mismo para el resto de hidrocarburos ligeros, que apenas veían alterado su rendimiento.



Figura 7-3. Rendimiento de algunos compuestos tipo oM frente a la relación de oxígeno en la pirólisis y combustión de PE

De entre los siete PAHs probablemente cancerígenos, se han detectado seis de ellos: benz(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno, siendo el dibenzo(a,h)antraceno el único no identificado. El comportamiento aquí observado es importante desde un punto de vista medioambiental, pues indica que la combinación de bajas temperaturas y relaciones de oxígeno bajas puede favorecer la formación de hidrocarburos volátiles en general, mientras que a altas temperaturas una pequeña presencia de oxígeno también produce un resultado análogo en el caso de los PAHs más tóxicos. Un resultado similar para los PAHs se da en el trabajo de Panagiotou y col. (1996a), en el cual se concluyó que a temperaturas elevadas, la presencia de oxígeno cuando la relación de oxígeno es baja puede favorecer la formación de PAHs en la descomposición térmica de polietileno, debido a que la llama produce una transferencia rápida de calor a la zona de difusión que favorece las reacciones de pirosíntesis. Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de reactores en discontinuo, en que la nula dispersión de las partículas del material en el alimento provoca que, a pesar de que el caudal de aire pueda ser elevado, la relación de oxígeno local sea baja, y se produzca una volatilización de los compuestos generando "puffs".

## 7.2.2.4. Efecto de la temperatura en pirólisis

En el estudio del efecto de la temperatura en pirólisis se han establecido tres grupos: tipo D, M y A, según si el rendimiento de los compuestos disminuye, presenta un máximo intermedio o aumenta a medida que aumenta la temperatura, respectivamente. En los experimentos de pirólisis no se ha detectado ningún compuesto oxigenado, lo cual es lógico. El dióxido y monóxido de carbono no se analizaron en estos experimentos.

Dentro de los compuestos *tipo D* se han identificado algunos pocos hidrocarburos volátiles (butano, n-pentano, propino, n-heptano) y, en general, todos los hidrocarburos semivolátiles alifáticos del grupo de los alquenos más pesados y de los alcanos, algunos de los cuales se presentan en la Figura 7-4. Estos compuestos disminuyen su rendimiento de 500 a 850°C (o a 900°C en el caso de los semivolátiles) por lo que son, por tanto, productos de la descomposición primaria del polietileno que son poco estables térmicamente. A medida que la temperatura aumenta se favorecen dos tipos de reacciones pirolíticas: de craqueo térmico y pirosíntesis. En el primer tipo de reacciones, las moléculas de mayor peso molecular se rompen para formar moléculas menores, con lo que en el caso de hidrocarburos se tiende a la formación de metano y, en última instancia, de carbono e hidrógeno. Las reacciones de pirosíntesis, por su parte, consisten básicamente en el crecimiento de moléculas aromáticas mediante la formación sucesiva de anillos aromáticos. Los compuestos de tipo D son compuestos alifáticos que son, principalmente, reactivos de las reacciones de craqueo térmico.



Figura 7-4. Rendimiento de algunos compuestos tipo D frente a la temperatura en la pirólisis de PE

La mayoría de los hidrocarburos volátiles presenta un comportamiento *tipo M*, así como los hidrocarburos semivolátiles alifáticos pertenecientes a los grupos de los alcadienos y los alquenos menos pesados, los hidrocarburos monoaromáticos sustituidos y los poliaromáticos menos pesados. En la Figura 7-5 se muestra la evolución de alguno de estos compuestos con la temperatura en pirólisis. El comportamiento observado se podría explicar considerando que los hidrocarburos alifáticos y los aromáticos pertenecientes a este tipo son productos intermedios de las reacciones de craqueo y pirosíntesis, respectivamente. Es decir, a temperaturas bajas, los hidrocarburos alifáticos de este tipo son productos de las reacciones de craqueo de los hidrocarburos más pesados de tipo D, y debido a ello aumentan su rendimiento, pero a temperaturas cercanas a 750°C se destruyen a mayor rapidez de la que se forman para dar lugar a otros hidrocarburos más ligeros. Una explicación similar se puede dar para los hidrocarburos aromáticos de este tipo: a partir de 800°C comienzan a formarse, pero su rendimiento disminuye a temperaturas próximas a 900°C para dar lugar a compuestos aromáticos más pesados. Así pues, se observa que, en general, los hidrocarburos alifáticos de este tipo presentan el máximo a una temperatura más baja que los hidrocarburos aromáticos, por lo que se puede concluir que las reacciones de pirosíntesis comienzan a ser importantes a temperaturas algo mayores que las reacciones de craqueo. Una de las vías propuestas de crecimiento de PAHs es por medio de reacciones Diels-Alder entre alquenos volátiles y PAHs con menor número de anillos (Williams y Williams, 1999).

Conesa *y col.* (1994) investigaron la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia en los rendimientos de hidrocarburos ligeros en la pirólisis de HDPE en un reactor de lecho fluidizado en el rango de temperaturas de 500 a 900°C. Los resultados mostraron un rendimiento total del gas máximo a la temperatura intermedia de 800°C. En el presente trabajo el máximo corresponde a 700°C, pero hay que tener en cuenta que no se dispone de resultados entre 500 y 700°C ni entre 700 y 850°C. En un trabajo posterior, Conesa *y col.* (1997) compararon el comportamiento en pirólisis de dos tipos de polietileno con diferente grado de ramificación entre 500 y 800°C, obteniendo para ambos materiales un rendimiento total máximo de gases a 800°C en un horno Pyroprobe y etileno como compuesto mayoritario muy por encima del resto de compuestos.



Figura 7-5. Rendimiento de algunos compuestos tipo M frente a la temperatura en la pirólisis de PE

Los compuestos *tipo A* corresponden a la mayor parte de los compuestos poliaromáticos más pesados, a algunos hidrocarburos volátiles alifáticos de los más ligeros (metano, etileno, acetileno) y a hidrocarburos volátiles aromáticos como el benceno y el tolueno, como se muestra en la Figura 7-6. En este punto hay que hacer una consideración importante y ser cautelosos con la interpretación de los resultados para no llegar a conclusiones erróneas. En primer lugar, los hidrocarburos volátiles únicamente se analizaron a tres temperaturas distintas (500, 700 y 850°C), por lo que compuestos como el benceno o el tolueno podrían degradarse en condiciones de temperatura más severas. Por otra parte, la temperatura más alta a la que se han analizado los compuestos semivolátiles es de 900°C, pero no se puede afirmar con rotundidad que la tendencia de los compuestos aromáticos de este tipo sea siempre creciente con la temperatura, puesto que probablemente a temperaturas del orden de 1000°C dichos compuestos vean disminuido su rendimiento de forma importante para dar lugar a otros compuestos de peso molecular todavía mayor que no pueden ser identificados con las condiciones de análisis de cromatografía y espectrometría de masas empleadas en el presente trabajo. La mayoría de los PAHs más tóxicos pertenecen a este tipo y aumentan su rendimiento desde 800 hasta 900°C, pero algunos presentan un descenso intermedio a 850°C, lo cual es difícil de explicar. De hecho, la suma de los rendimientos totales en pirólisis de los seis PAHs más tóxicos identificados es de 854, 381 y 3873 ppm a 800, 850 y 900°C respectivamente.



Figura 7-6. Rendimiento de algunos compuestos tipo A frente a la temperatura en la pirólisis de PE

Una proporción importante de los trabajos consultados de pirólisis de polietileno se han llevado a cabo en lecho fluidizado, y muestran un aumento del rendimiento de la fracción gaseosa con la temperatura, aunque bien es cierto que trabajando a temperaturas máximas de 700°C (Williams y Williams, 1999), 800°C (Hernández *y col.*, 2005, Kaminsky *y col.*, 1995) o de 850°C (Mastral *y col.*, 2002). En los tres primeros trabajos anteriores se observó un aumento con la temperatura de los rendimientos de metano, etileno, acetileno y algún otro compuesto, mientras que en el último de ellos sólo el metano presentaba este comportamiento, y el etileno, por ejemplo, presentaba un máximo a 780°C, siendo este compuesto el mayoritario en todos los casos, con rendimiento máximos dispares (26, 34, 16 y 42% respecto al material inicial en los cuatro trabajos citados, respectivamente, comparados con el 44% obtenido en este trabajo).

En la Figura 7-7 se ha representado la evolución del total de hidrocarburos semivolátiles alifáticos y aromáticos con la temperatura, donde se observa que la tendencia general de los primeros es decreciente con la temperatura (para dar lugar a productos de craqueo tales como hidrocarburos volátiles ligeros), mientras que los segundos presentan un máximo a 850°C con unas 60000 ppm totales como resultado de las reacciones de pirosíntesis en las que son tanto productos de formación como reactivos de otros compuestos aromáticos mayores (hollín, en última instancia). Este rendimiento máximo de los PAHs a 850°C también ha sido observado por otros autores en la pirólisis de neumáticos (Fullana, 2001) y de residuos de algodón y poliéster (Moltó, 2007).



Figura 7-7. Rendimiento total de hidrocarburos alifáticos y aromáticos semivolátiles en la pirólisis de PE

Como ya se ha comentado en el capítulo 6, de forma simplificada se puede considerar que las etapas de la descomposición térmica primaria del polietileno consisten en: a) iniciación por formación aleatoria de radicales, b) propagación, en la que tienen lugar reacciones de transferencia de hidrógeno intramolecular, escisión de cadenas y transferencia de hidrógeno entre cadenas, y c) terminación por recombinación entre radicales. En la Figura 7-8 se muestran las reacciones representativas de la etapa de propagación según el modelo sugerido por Bockhorn y col. (1999b). Según dicho modelo, la formación de alquenos y alcadienos se produce fundamentalmente por la escisión de las cadenas radicalarias, mientras que la formación de alcanos se da en las reacciones de transferencia intermolecular de hidrógeno.

El triplete de los grupos  $\alpha, \omega$ -alcadienos, 1-alquenos y n-alcanos es representativo de la pirólisis de polietileno a bajas temperaturas, y en la bibliografía se encuentran diversas referencias a ello (Hawley-Fedder y Parsons, 1984, Piao *y col.*, 1999, Predel y Kaminsky, 2000, Soják *y col.*, 2007, Williams y Williams, 1999). De los tres, el pico intermedio de 1-alqueno es el que siempre aparece en mayor concentración. Predel y Kaminsky (2000) obtuvieron una relación 0.25:2.2:1 para el total de dienos: 1-alquenos: n-alcanos en la pirólisis de PE en lecho fluidizado a 510°C. Williams y Williams (1999), por otra parte, pirolizaron LDPE en lecho fluidizado entre 500 y 700°C y en sus resultados se observa que la relación dienos: alcanos para cada número de carbonos aumentaba con la temperatura.



Figura 7-8. Esquema propuesto por Bockhorn y col. (1999b) para la etapa de propagación de la descomposición térmica de PE

En el presente trabajo se ha obtenido que la relación dienos: alcanos presenta un máximo a 600°C, siendo la distribución del triplete de 0.7:2.3:1 a 500°C, 2.3:4:1 a 600°C y 1.1:3.5:1 a 700°C para el total de hidrocarburos entre C<sub>9</sub> y C<sub>21</sub>, pues a partir de C<sub>22</sub> los picos de cada triplete aparecen como un solo pico en los cromatogramas y no han podido ser cuantificados por separado. Por otra parte, en un reciente trabajo de pirólisis de polietileno y polipropileno a 450°C, Soják *y col.* (2007) utilizaron una columna cromatográfica de alta resolución (Petrocol DH 150 m × 0.25 mm i.d. de Supelco, con 490000 platos efectivos) para analizar los productos resultantes y determinaron que en realidad se puede hablar de un quinteto de picos, y no sólo de un triplete, puesto que también aparecen los cis-2-alquenos y trans-2-alquenos, aunque no han podido ser identificados en el presente trabajo.

#### 7.2.2.5. Efecto de la temperatura en combustión

En cuanto al efecto de la temperatura en la combustión de polietileno, puesto que sólo se han realizado experimentos a 500 y 850°C, únicamente se han clasificado los compuestos como tipo D' o A' según si el rendimiento de éstos disminuye o aumenta con la temperatura

en presencia de oxígeno, respectivamente. No se ha podido observar comportamiento tipo M' (un máximo de rendimiento a temperaturas intermedias) trabajando a sólo dos temperaturas, por lo que tanto los compuestos tipo D' como los A' podrían ser en realidad compuestos tipo M' si se realizaran experimentos a temperaturas entre 500 y 850°C y por encima de 850°C, y por tanto las tendencias han de interpretarse teniendo en cuenta esa consideración.

Entre los compuestos tipo D' aparece el monóxido de carbono, los compuestos semivolátiles oxigenados, los hidrocarburos semivolátiles alifáticos (alcanos, alquenos y alcadienos) y la mayoría de hidrocarburos volátiles excepto los más ligeros y los aromáticos. En la Figura 7-9 se muestran algunos ejemplos para la relación de oxígeno de 0.46. El monóxido de carbono disminuye, en proporción, en mayor medida que el dióxido de carbono al pasar de 500 a 850°C tanto a la relación de oxígeno de 0.19 como a 0.46, lo que indica que la formación del segundo está favorecida respecto a la del primero a temperaturas mayores. Lógicamente los compuestos tipo D que disminuyen su rendimiento con la temperatura en pirólisis también lo hacen en combustión, puesto que a la destrucción térmica se le suma el fenómeno de la oxidación. También pertenecen a este grupo la mayoría de compuestos volátiles tipo M y los hidrocarburos semivolátiles alifáticos tipo M. Por último, se incluyen en este grupo los compuestos oxigenados, puesto que son compuestos de estabilidad térmica baja que se forman a temperaturas bajas en presencia de oxígeno pero a temperaturas altas se destruyen. En el estudio de gasificación de HDPE de Mastral y col. (2003) citado anteriormente, se obtuvo que a partir de 730°C no aparecían compuestos oxigenados, lo que concuerda con los resultados del presente trabajo.



Figura 7-9. Rendimiento de algunos compuestos tipo D' frente a la temperatura en la combustión de PE

Los compuestos *tipo A'* pertenecen al grupo de los hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, los hidrocarburos poliaromáticos y los hidrocarburos volátiles más ligeros alifáticos (metano, etano, etileno) y aromáticos (benceno, tolueno), es decir, son productos de las reacciones de craqueo y pirosíntesis, con una establidad térmica media y alta. Es más que probable que estos compuestos sean en realidad de tipo M', pero no se puede concluir habiendo trabajado sólo a dos temperaturas de operación. A este grupo pertenecen, pues, los compuestos tipo A y los compuestos semivolátiles aromáticos tipo M. En la Figura 7-10 se muestran algunos de ellos para la relación de oxígeno de 0.46.

Los hidrocarburos poliaromáticos obtenidos con mayores rendimientos en combustión (a 850°C) son el naftaleno, acenaftileno y fenantreno, en este orden. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Wang *y col*. (2003) para la combustión de polietileno en un sistema consituido por un horno horizontal primario entre 600 y 1000°C y un horno secundario a 1000°C. Los mismos autores obtuvieron que el rendimiento total de PAHs aumentaba con la temperatura del horno primario, que el etileno era el compuesto obtenido en mayores cantidades (al igual que en el presente trabajo), y que los rendimientos de metano, etano y etileno disminuían a partir de 700°C, aunque esto último no se puede contrastar con los resultados aquí obtenidos, pues no se dispone de datos a esa temperatura intermedia.



Figura 7-10. Rendimiento de algunos compuestos tipo A' frente a la temperatura en la combustión de PE

Por otra parte, los resultados obtenidos por Panagiotou *y col.* (1996a) muestran que los rendimientos de los PAHs obtenidos en la combustión de polietileno en un horno vertical disminuían entre 900 y 1200°C, lo que se explica como en el caso de pirólisis considerando

que a temperaturas tan altas los PAHs analizados dan lugar a otros PAHs con un mayor número de anillos aromáticos para los que no ha sido posible su análisis (pirosíntesis), además de que las condiciones de oxígeno y temperatura son muy severas en ese caso (destrucción térmica oxidativa). Este mismo comportamiento se observa en el estudio de combustión de polietileno y otros plásticos entre 750 y 1150°C realizado por Wheatley y col. (1993). Sin embargo, en la combustión de polietileno lleva a cabo por Hawley-Fedder y Parsons (1984) entre 800 y 950°C, estos autores sólo encontraron una cantidad apreciable de PAHs a 950°C. También se observó un aumento destacado de los rendimientos totales de PAHs entre 800 y 900°C en el trabajo de Piao y col. (1999) de combustión de polietileno a temperaturas entre 600 y 900°C. En dicho trabajo se obtuvo que el rendimiento total de PAHs aumentaba de 7500 a 123000 ppm entre 800 y 900°C, mientras que la máxima disminución de hidrocarburos semivolátiles alifáticos se daba entre 700 y 800°C pasando de 72000 a 17000 ppm. El citado trabajo es importante porque en él aparece una lista de más de cien hidrocarburos semivolátiles aromáticos determinados con sus índices de Lee correspondientes calculados, la cual se ha utilizado como consulta adicional en el presente trabajo para la identificación de los compuestos aromáticos.

> Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# 7.3. POLICLORURO DE VINILO

#### 7.3.1. Condiciones de operación

En la Tabla 7-5 se muestran los experimentos llevados a cabo para las ocho condiciones de operación estudiadas en el caso del PVC, cuatro de pirólisis y cuatro de combustión, a cuatro temperaturas nominales (500, 700, 850 y 1000°C). En todas ellas se analizaron tanto los gases y compuestos volátiles como los semivolátiles, incluyendo entre estos últimos a los compuestos aromáticos clorados analizados de forma específica tales como clorobencenos y clorofenoles. La determinación de PCDD/Fs se realizó únicamente en pirólisis y combustión a 850°C, y estos experimentos se llevaron a cabo de forma separada a los experimentos de análisis de semivolátiles a dichas temperaturas, puesto que el tratamiento de extracción de la resina y la posterior limpieza del extracto requieren procesos distintos a los del resto de compuestos semivolátiles, como ya se ha comentado.

					_				
Evenanieranta	Temp. nominal	Masa	Car	Relación	τ	$\tau_{max}$		Análisis	
Experimento	(°C)	(mg)	Gas	(λ)	(s)	(s)	gases y volátiles	semivol.	PCDD/Fs
PV-P500	500	31	N <sub>2</sub>	0	18	5.5	Х	Х	
PV-P700	700	30	N <sub>2</sub>	0	12	4	X	Х	
PV-P850	850	30	$N_2$	0	10	3.5	Х	Х	Х
PV-P1000	1000	30	N <sub>2</sub>	0	9	3	X	x	
PV-C500	500	31	Aire	0.77	18	5.5	X	х	
PV-C700	700	30	Aire	0.79	12	4	Х	Х	
PV-C850	850	30	Aire	0.79	10	3.5	Х	Х	Х
PV-C1000	1000	31	Aire	0.76	9	3	X	X	

Tabla 7-5. Experimentos realizados de pirólisis y combustión de PVC

#### 7.3.2. Resultados y discusión de compuestos no clorados

En la pirólisis y combustión de PVC se han identificado y cuantificado cerca de ciento noventa compuestos en total (gases, compuestos volátiles y semivolátiles) sin incluir a los clorobencenos, clorofenoles y PCDD/Fs que se han analizado por separado de forma específica y a los que se dedica el apartado 7.3.3.

Los compuestos gaseosos obtenidos con mayores rendimientos han sido el dióxido y monóxido de carbono en combustión, y el benceno, metano, etileno, tolueno y propileno en pirólisis, en este orden. Entre los compuestos semivolátiles destacan los hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, tales como el estireno o los xilenos, y los poliaromáticos como el naftaleno, indeno, acenaftileno o fenantreno, principalmente a temperaturas intermedias y en pirólisis.

## 7.3.2.1. Gases y compuestos volátiles

La Tabla 7-6 muestra los resultados correspondientes al análisis de  $CO_2$ , CO e hidrocarburos ligeros obtenidos en los ocho experimentos realizados en pirólisis y combustión a 500, 700, 850 y 1000°C. Se han identificado el monóxido y dióxido de carbono, hidrocarburos alifáticos entre C<sub>1</sub> y C<sub>6</sub> (desde el metano al 1-hexeno) e hidrocarburos monoaromáticos como el benceno, tolueno y los tres isómeros del xileno (expresados como la suma de orto-, meta- y para-).

Existen, como en el caso del polietileno, compuestos que no se han identificado al no disponerse de un patrón de ellos, y su rendimiento total se ha agrupado bajo el nombre de "otros". En principio es de esperar que los picos desconocidos correspondan a hidrocarburos ligeros alifáticos (isómeros de otros hidrocarburos cercanos), pero también podrían ser hidrocarburos ligeros clorados, ya que en la bibliografía aparecen referencias a la formación de estos últimos en la pirólisis de PVC: McNeill *y col.* (1995) estudiaron los productos obtenidos en pirólisis de PVC a 500°C y detectaron que se pueden formar hidrocarburos ligeros clorados tales como el 2-cloro-1-buteno, 3-cloro-1-buteno, 2-cloro-2-buteno y 2-clorobutano, entre otros muchos compuestos.

Ν	
S	
N	

Tabla 7-6. Gases y compuestos volátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

Experimento	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	7_ )00 Tipo					
	<i>P500</i>	P700	P850	<i>P1000</i>	<i>C500</i>	<i>C700</i>	<i>C</i> 850	<i>C1000</i>		Tip	00	Fórmula	DM	$TE(\mathcal{OC})$
<i>Relación de O</i> <sub>2</sub> ( $\lambda$ )	0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76		1	I	готтина	I MI	IE(C)
Compuesto			mg co	ompuesto	/ kg muest	tra (ppm)			Р	С	P a C			
monóxido de carbono	nd	nd	nd	nd	78730	301000	131800	nd		Μ'	oA	СО	28	-192
dióxido de carbono	5980	14120	10910	22870	347500	929100	1308400	1120400	А	A'	oA	CO <sub>2</sub>	44	-78
metano	4290	19100	25770	27750	7700	3320	nd	nd	А	D'	oD	CH <sub>4</sub>	16	-161
etano	3780	6250	860	nd	3740	240	nd	nd	М	D'	oD	$C_2H_6$	30	-89
etileno	2750	15010	19380	3530	3870	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_2H_4$	28	-104
propano	1770	1060	nd	nd	1440	nd	nd	nd	D	D'	oD	$C_3H_8$	44	-42
propileno	2150	7510	1200	nd	2460	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_3H_6$	42	-47
n-butano	770	480	290	nd	530	nd	nd	nd	D	D'	oD	$C_4H_{10}$	58	0
1-buteno + trans-2-buteno	1220	910	nd	nd	910	nd	nd	nd	D	D'	oD	$C_4H_8$	56	
isobuteno	520	870	nd	nd	360	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_4H_8$	56	-7
cis-2-buteno	180	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	$C_4H_8$	56	4
n-pentano + propino	390	nd	nd	nd	240	nd	nd	nd	D	D'	oD			
1,3-butadieno	720	5480	1630	nd	830	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_4H_6$	54	-4
1-penteno	400	nd	nd	nd	340	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	30
2-butino	280	200	920	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_4H_6$	54	27
n-hexano	1060	3370	290	nd	510	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	69
1-hexeno	370	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	63
benceno	21820	28070	31230	30560	23080	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	80
tolueno	4340	9990	9290	nd	3860	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_7H_8$	92	111
xilenos (p-,m-,o-)	620	2700	830	nd	510	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	138- 144

Experimento	PV- P500	PV- P700	PV- P850	PV- P1000	PV- C500	PV- C700	PV- C850	PV- C1000	7- 1000 Tipo 16		00			
Relación de $O_2(\lambda)$	0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76				Formula	PM	<i>TE</i> (°C)
Compuesto			mg c	ompuesto	/ kg muesi	tra (ppm)			Р	С	P a C			
otros	2300	1570	9020	12180	570	1010	4380	nd	A	<i>M</i> ′	оD			
total hidrocarburos ligeros	49760	102600	100700	74020	50940	4570	4380	nd	М	D'	оD			

Tabla 7-6 (cont). Gases y compuestos volátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

nd: no detectado (< 10 ppm)



# Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

.N

## 7.3.2.2. Compuestos semivolátiles

La Tabla 7-7 presenta los rendimientos obtenidos para los compuestos semivolátiles en la pirólisis y combustión de PVC. Estos resultados incluyen tanto a los compuestos semivolátiles detectados por GC/MS en modo *scan* como a los 16 PAHs cuantificados en modo SIR, pero no a los clorobencenos, clorofenoles y PCDD/Fs, que se presentan en posteriores apartados.

De modo análogo a lo realizado en el caso del polietileno, los compuestos semivolátiles obtenidos se pueden clasificar en varios grupos, dependiendo de su estructura:

- Hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, tales como el etilbenceno, xilenos, dimetilbencenos, estireno y etilmetilbencenos, entre otros. Se puede observar que tanto en la resina como en la bolsa de gases se detectaron los xilenos, pero con rendimientos diferentes. Independientemente de los errores propios de la cuantificación, las discrepancias pueden deberse a que estos compuestos son poco volátiles, y es probable que en los experimentos en que se han recogido en bolsa éstos puedan haber condensado en parte en la conducción antes de llegar a la bolsa y no se hayan recogido en su totalidad, o bien hayan condensado en la propia bolsa.
- *PAHs* de dos a seis anillos aromáticos y algunos derivados hidrogenados de PAHs, desde el indeno hasta el dibenzopireno, siendo el naftaleno, indeno, acenaftileno, fenantreno y fluoreno, en este orden, los obtenidos con mayores rendimientos.
- Hidrocarburos clorados, principalmente cloroalcanos (clorodecano, clorododecano, clorohexadecano), cloronaftalenos y cloroalquil-aromáticos (clorometil- y cloroetilbenceno). En las tablas de resultados este grupo de compuestos aparece marcado en color rojo.
- Hidrocarburos parcialmente oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos como el benzoico, etil- y dimetilbenzoico, y otros aldehídos, cetonas, furanos y alcoholes como el benzaldehído, fenol y benzofurano, por ejemplo. Este grupo de compuestos se ha señalado con color verde en las tablas de resultados.

Experimento		PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-							
Ехрентенио		P500	P700	P850	P1000	<i>C500</i>	<i>C700</i>	<i>C</i> 850	<i>C1000</i>		Tipo	)	E / 1	עת	TE	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76		-	n	Formula	PM	(°C)	Lee
Compuesto										Р	С	P a C				
etilbenceno	с	1370	530	nd	nd	590	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	136	118.9
p-xileno	с	1090	4290	2770	nd	450	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	138	121.2
feniletino	b	nd	96	1370	580	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_8H_6$	102	144	122.7
estireno	b	1000	9310	770	nd	930	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_8H_8$	104	145	127.7
o-xileno	c,e	1460	4600	1400	nd	490	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	144	128.4
alilbenceno	d	160	nd	nd	nd	38	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	157	143.1
n-propilbenceno	с	260	nd	nd	nd	40	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	159	145.1
benzaldehído	с	nd	230	65	36	nd	28	nd	37	М		oD	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	179	147.0
1-etil- 3-metilbenceno	d	280	nd	nd	nd	480	nd	nd	nd	D	D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	161	147.3
1-etil- 4-metilbenceno	d	nd	nd	37	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	162	148.3
fenol	a,b	47	86	16	11	200	12	9	5	Μ	D'		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94	182	150.4
1-etinil- 4-metilbenceno	b	nd	nd	92	nd	nd	nd	nd	nd	М	nto	oD	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116	170	151.8
1,3,5- trimetilbenceno	c	350	nd	nd	nd	60	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	165	152.1
1-propinil benceno	b	nd	nd	70	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116	185	153.3
1-etil- 2-metilbenceno	c	nd	510	170	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	165	155.1
alfa- metilestireno	c	130	510	170	nd	60	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	165	155.4
o-metilestireno	с	210	570	180	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	168	156.2
benzofurano	с	nd	nd	nd	nd	170	nd	nd	nd		D'	oA	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	118	173	156.7

Tabla 7-7. Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

Tabla 7-7 (cont	). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC
, t	

Experimento		PV- P500	PV- P700	PV- P850	<i>PV-</i> <i>P1000</i>	PV- C500	<i>PV-</i> <i>C700</i>	<i>PV-</i> <i>C</i> 850	<i>PV-</i> <i>C1000</i>		Tino	)			TE	ín dia a
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76		ripo		Fórmula	PM	$(^{\circ}C)$	lnaice Lee
Compuesto										Р	С	P a C				
1-cloro- 3-metilbenceno	c	nd	nd	nd	nd	410	nd	nd	nd		D'	oA	C7H7Cl	127	161	160.7
p-metilestireno	c	200	nd	nd	nd	25	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	171	163.2
1-propenilbenceno (trans)	c	320	nd	nd	nd	23	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	176	166.5
2-cloroetilbenceno	c	64	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	141		167.2
indeno	b,e	1120	16780	4110	55	160	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116	182	168.8
n-butilbenceno	c	170	nd	nd	nd	19	nd	nd	nd	D	D'	oD	$C_{10}H_{14}$	134	183	170.0
1-metil- 4/2-propilbenceno	с	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	$C_{10}H_{14}$	134	183	172.8
acetofenona	d,e	nd	nd	nd	nd	87	nd	nd	nd		D'	oA	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	202	173.0
dibencilcetona	d	nd	nd	nd	nd	92	nd	nd	nd		D'	oA	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O	210	330	173.6
etilestireno/ aliltolueno/ similar	с	24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	$C_{10}H_{12}$	132		174.8
ácido 2- etilhexanoico	с	220	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D	nt	oD	$C_8H_{16}O_2$	144	228	180.8
etilestireno/ aliltolueno/ similar	b	100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D	nte	oD	$C_{10}H_{12}$	132		189.4
divinilbenceno	b	440	540	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	$C_{10}H_{10}$	130		191.4
etilestireno/ aliltolueno/ similar	с	440	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	$C_{10}H_{12}$	132		191.9
1-metil-1H-indeno	c,e	490	1020	nd	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{10}H_{10}$	130		192.9
1-metileno- 1H-indeno	b,e	nd	290	380	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128		193.4
ácido benzoico	b,e	1350	5320	2960	3820	2520	3390	6060	1050		M'		$C_7H_6O_2$	122	249	193.9
1,2-dihidro naftaleno	c,e	1350	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		195.5

256

Experimento		PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-							
Елрегітеніо		P500	P700	P850	P1000	<i>C500</i>	<i>C700</i>	<i>C</i> 850	<i>C1000</i>	1	Tipo		E(	עת	TE	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76				Formula	PM	(°C)	Lee
Compuesto										P	С	P a C				
4-etilbenzaldehído	b	nd	nd	110	nd	nd	nd	110	nd	Μ	M'		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134		197.0
naftaleno	a,b,e	2450	22250	13720	14910	2150	36	nd	nd	М	D'	oD	$C_{10}H_8$	128	218	200.0
trimetil-2- ciclohexen-1-ona	с	nd	nd	nd	nd	nd	nd	78	nd		Μ'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138		199.8
3-metil-2- butenilbenceno	с	36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146		201.2
2-metilnaftaleno	b,e	570	2820	3060	nd	120	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	241	221.2
1-metilnaftaleno	b,e	410	2350	2300	nd	180	nd	nd	nd	Μ	D'	oD	$C_{11}H_{10}$	142	242	224.4
ácido etilbenzoico	d	51	44	62	54	36	63	110	21		Μ'		$C_9H_{10}O_2$	150		226.4
1-hexinilbenceno	d	43	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	158		227.9
ácido dimetilbenzoico	d	15	21	26	23	13	20	48	10		Μ'		$C_9H_{10}O_2$	150		228.7
3-heptinilbenceno	d	29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>	172		230.2
3-clorodecano	b	48	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	$C_9H_{18}Cl_2$	197		232.7
bifenilo	b,e	140	460	1180	200	110	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_{12}H_{10}$	154	255	235.5
2-cloronaftaleno	b,e	3	12	40	35	15	5	nd	nd	Μ	D'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	163	256	235.9
1-cloronaftaleno	b,e	1	22	110	22	nd	9	nd	nd	Μ	nte	oD	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	163	263	236.9
2-metilbifenilo/ 1-alilnaftaleno	c	nd	nd	21	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	$C_{13}H_{12}$	168		238.2
2-etilnaftaleno	b,e	160	19	nd	nd	31	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	258	238.5
1-etilnaftaleno	d,e	37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156		239.3
bifenileno	с	nd	nd	150	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152		240.0
cloruro de 3-fenil- 2-propenoilo	d	nd	nd	nd	nd	180	nd	nd	nd		D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClO	167	257	240.3
2,7-dimetil naftaleno	c,e	24	79	150	20	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{12}H_{12}$	156	263	240.5

Tabla 7-7 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

Tabla 7-7 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

Experimento		PV- P500	PV- P700	PV- P850	PV- P1000	PV- C500	PV- C700	<i>PV-</i> <i>C850</i>	<i>PV-</i> <i>C1000</i>		Tipo	)			TF	indica
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76		- 7		Fórmula	PM	$(^{\circ}C)$	Lee
Compuesto										Р	С	P a C				
1-vinilnaftaleno	с	19	52	45	nd	13	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154		241.8
1,3-dimetil naftaleno	b,e	73	110	180	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	263	243.1
1,7-/ 1,6-dimetil naftaleno	b	54	23	130	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{12}H_{12}$	156	265	243.8
2-vinilnaftaleno	b,e	42	200	400	nd	16	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154		244.8
2,3-/ 1,4-dimetil naftaleno	b	nd	81	79	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{12}H_{12}$	156		246.5
1-clorododecano	c	170	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	$C_{12}H_{25}Cl$	205	260	246.6
1,5- dimetilnaftaleno	b,e	54	57	54	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156		247.3
acenaftileno	a,b,e	12	1760	5070	1550	10	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	265	249.2
metilbifenilo	c	34	71	170	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168		252.6
acenafteno	a,b,e	22	18	21	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	279	254.5
2-naftaldehído	c	nd	nd	nd	nd	16	nd	nd	nd	21	D'	oA	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O	156		257.9
2,4A-dihidro fluoreno	с	nd	nd	33	nd	nd	nd	nd	nd	Μ	IL	oD	$C_{13}H_{12}$	168		258.6
bibencilo	d,e	71	nd	nd	nd	16	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182	284	258.9
metilbifenilo/ similar	с	nd	20	34	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168		262.4
3-metilbifenilo	c	nd	16	9	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	$C_{13}H_{12}$	168	271	263.4
trimetilnaftaleno	c	nd	16	9	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170		263.4
metilbifenilo/ similar	c	nd	nd	14	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168		264.5
metilbifenilo/ similar	с	nd	12	10	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{13}H_{12}$	168		265.2
trimetilnaftaleno	с	nd	13	5	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	$C_{13}H_{14}$	170		266.2

Experimento		PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-							
Ехрегитенио		<i>P500</i>	<i>P700</i>	P850	<i>P1000</i>	<i>C500</i>	<i>C700</i>	<i>C</i> 850	<i>C1000</i>	-	Tipo	)	Fórmula	РM	TE	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76		1	[	rormutu	1 111	(°C)	Lee
Compuesto										Р	С	P a C				
1-clorometil naftaleno	с	nd	nd	5	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl	177	292	266.2
fenaleno	c,e	nd	81	200	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	$C_{13}H_{10}$	166		267.2
similar a fenaleno	c	nd	87	220	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{13}H_{10}$	166		269.5
alquil-fenol	с	92	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD				269.8
fluoreno	a,b,e	130	2080	3950	14	20	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_{13}H_{10}$	166	295	270.3
similar a fenaleno	с	nd	nd	160	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{13}H_{10}$	166		271.0
9-metilfluoreno	d,e	nd	16	24	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{14}H_{12}$	180		271.5
metilbifenilo/ similar	c	130	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	$C_{13}H_{12}$	168		273.3
similar a fluoreno	с	nd	57	120	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{13}H_{10}$	166		273.8
metilbifenilo/ similar	d	54	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168		274.6
4-vinilbifenilo	d,e	nd	nd	110	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{14}H_{12}$	180		275.6
similar a fluoreno	d	nd	56	nd	nd	nd	nd	nd	nd	М	nt	oD	$C_{13}H_{10}$	166		275.8
similar a fluoreno	с	nd	220	280	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{13}H_{10}$	166		276.8
1-clorohexadecano	с	41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D	nte	oD	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Cl	261		277.6
9-metilenofluoreno	c	nd	nd	40	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{14}H_{10}$	178		279.3
9,10-dihidro fenantreno	c,e	72	220	250	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{14}H_{12}$	180		286.9
2-metilfluoreno	c,e	80	120	nd	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{14}H_{12}$	180		288.4
1-metilfluoreno	c,e	15	110	100	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{14}H_{12}$	180		290.2
difeniletino	c,e	nd	nd	98	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{14}H_{10}$	178		291.7
3-metilfluoreno	c	nd	28	47	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180		293.0
9-fluorenona	c,e	nd	nd	nd	nd	40	nd	nd	nd		D'	oA	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	180	342	293.7
dimetilbifenilo	с	37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182		296.0

Tabla 7-7 (d	cont). Compuesto	s semivolátiles	analizados en l	a pirólisis	y combustión de PVC
--------------	------------------	-----------------	-----------------	-------------	---------------------

259

Tabla 7-7 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

Exposimento		PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-							
Experimento		P500	P700	P850	P1000	C500	<i>C700</i>	<i>C</i> 850	<i>C1000</i>		Tipo		<b>D</b> ( )	DIC	TE	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76				Formula	PM	(°C)	Lee
Compuesto										Р	С	P a C				
1-fenil-1H-indeno	c	nd	nd	50	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		296.0
fenantreno	a,b,e	150	2040	5500	2420	95	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	340	300.0
antraceno	a,b,e	23	230	1690	61	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{14}H_{10}$	178	340	301.4
dimetilfluoreno	с	8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C15H14	194		307.3
1-fenilnaftaleno	b,e	16	41	190	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	325	308.8
metilantraceno/ metilfenantreno	c	nd	34	45	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		309.7
3-metilfenantreno	b,e	35	110	300	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C15H12	192		314.9
2-metilfenantreno	b,e	54	130	350	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		315.9
2-metilantraceno	b,e	20	71	200	nd	10	nd	nd	nd	Μ	D'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		316.9
metilantraceno/ metilfenantreno	b	47	370	nd	nd	11	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_{15}H_{12}$	192		318.4
benzo(def)fluoreno	c,e	nd	nd	860	9	nd	nd	nd	nd	М		oD	C15H10	190	353	319.1
9-metilfenantreno	d,e	41	92	310	nd nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		319.1
2-fenilnaftaleno	b,e	20	120	490	17	15	nd	nd	nd	Μ	D'	oD	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	346	324.1
similar a fluoranteno/ pireno	d	nd	nd	12	nd	nd	nd	nd	nd	М	nte	oD	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202		330.3
dimetilfenantreno/ dimetilantraceno	d	nd	nd	12	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	$C_{16}H_{14}$	206		330.3
vinilantraceno/ similar	b	nd	14	37	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{16}H_{12}$	204		332.4
dimetilfenantreno/ dimetilantraceno	d	14	25	40	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{16}H_{14}$	206		332.9
vinilantraceno/ similar	c	nd	54	65	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204		334.5

Frnerimento		PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-							
Ехрентенио		P500	P700	P850	P1000	C500	<i>C700</i>	<i>C</i> 850	<i>C1000</i>		Tipo	,	Eármula	DM	TE	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76				гогтина	ΡM	(°C)	Lee
Compuesto										Р	С	P a C				
vinilantraceno/ similar	с	nd	28	45	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204		336.6
fluoranteno	a,b,e	6	83	990	1070	5	nd	nd	nd	Α	D'	oD	$C_{16}H_{10}$	202	375	338.2
2-bencilnaftaleno	d	nd	nd	22	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	$C_{17}H_{14}$	218		339.2
acefenantrileno/ aceantrileno	d	nd	140	650	50	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202		341.5
acefenantrileno/ aceantrileno	d	nd	nd	170	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{16}H_{10}$	202		344.2
pireno	a,b,e	5	47	610	290	4	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	404	346.3
m-terfenilo	c,e	nd	nd	10	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230	379	351.7
similar a benzofenantreno	d	nd	nd	17	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228		353.0
benzofluoreno/ metilpireno	b	nd	21	100	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		354.3
benzofluoreno/ metilpireno	c	22	280	870	nd	nd	nd	nd	nd	М	nt	oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		358.5
benzofluoreno/ metilpireno	c	19	160	550	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		360.9
metilpireno	с	nd	nd	56	nd	nd	nd	nd	nd	Μ	ale	oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		365.3
similar a benzofenantreno	с	nd	nd	56	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228		365.3
metilpireno	d	nd	nd	57	nd	nd	nd	nd	nd	Μ		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		366.6
metilpireno	b	nd	28	150	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		367.9
dimetilpireno	d	nd	nd	21	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230		375.7
dimetilpireno	с	nd	nd	32	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230		376.5
5,12-dihidro naftaceno	d,e	nd	nd	25	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{18}H_{14}$	230		378.9

Tabla 7-7 (cont).	Compuestos	semivolátiles	analizados	en la pirólisi	is y combusti	ón de PVC
-------------------	------------	---------------	------------	----------------	---------------	-----------

Tabla 7-7 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

Experimento		PV- P500	PV- P700	PV- P850	<i>PV-</i> <i>P1000</i>	<i>PV-</i> <i>C</i> 500	<i>PV-</i> <i>C700</i>	<i>PV-</i> <i>C</i> 850	<i>PV-</i> <i>C1000</i>		Tino				ШГ	1 1.
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76		Tipo		Fórmula	PM	$(^{\circ}C)$	indice Lee
Compuesto										Р	С	P a C				
dimetilpireno	d	nd	nd	37	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230		379.6
dimetilpireno	d	nd	nd	42	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	230		381.0
benzo(ghi) fluoranteno	d,e	nd	nd	89	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{18}H_{10}$	226		388.2
9-fenilfluoreno	c	nd	nd	13	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242		390.3
benzo(a)antraceno	a,b,e	15	110	710	42	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{18}H_{12}$	228	438	397.7
criseno	a,b,e	24	120	770	77	13	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	448	400.0
1,2'-binaftaleno	b,e	nd	nd	23	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254		401.9
benzantrenona	b,e	nd	nd	34	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	230		404.4
metilbenz(a) antraceno/ metilcriseno	с	nd	nd	200	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{19}H_{14}$	242		413.7
fenilfenantreno/ similar	c	nd	nd	120	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{20}H_{14}$	254		416.9
ciclopentacriseno/ similar	с	nd	nd	130	nd	nd	nd	nd	nd	М	nt	oD	$C_{19}H_{12}$	240		417.7
metilbenz(a) antraceno/ metilcriseno	с	nd	nd	64	nd	nd	nd	nd	nd	М	nte	oD	$C_{19}H_{14}$	242		419.0
fenilfenantreno/ similar	с	nd	nd	64	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{20}H_{14}$	254		419.0
ciclopentacriseno/ similar	с	nd	nd	140	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{19}H_{12}$	240		419.6
2,2'-binaftaleno	c,e	nd	nd	59	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254		421.3
benzo(b) fluoranteno	a,b,e	nd	110	400	210	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{20}H_{12}$	252	480	435.4

Experimento		PV- 2500	PV- 2700	PV- P850	<i>PV</i> -	<i>PV-</i>	<i>PV</i> -	<i>PV</i> -	<i>PV</i> -		Time					
Relación de $O_{2}(\lambda)$		$\frac{1500}{0}$	0	0	0	0.77	0.79	0.79	0.76		Про		Fórmula	PM	TE	índice Lae
Compuesto		0				0.,,,	0.77	0.77	0170	Р	С	P a C			( )	Lee
benzo(k) fluoranteno	a,b,e	nd	130	510	130	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	480	436.0
benzo(a) fluoranteno	b,e	nd	39	340	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{20}H_{12}$	252		438.9
benzo(e)pireno	c,e	nd	nd	200	86	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	492	444.4
benzo(a)pireno	a,b,e	nd	110	400	140	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{20}H_{12}$	252	495	446.2
metilperileno/ similar	d	nd	nd	130	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{21}H_{14}$	266		453.6
metilperileno/ similar	d	nd	nd	160	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{21}H_{14}$	266		455.0
benzo(a)naftaceno/ similar	c	nd	nd	66	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{22}H_{14}$	278		477.7
benzo(a)naftaceno/ similar	d	nd	nd	66	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{22}H_{14}$	278		480.1
pentaceno/ similar	d	nd	nd	39	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278		483.8
indeno(7,1,2,3- cdef)criseno	d,e	nd	nd	55	nd	nd	nd	nd	nd	Μ	nt	oD	$C_{22}H_{12}$	276		484.7
indeno(1,2,3- cd)pireno	a,b,e	nd	nd	210	60	nd	nd	nd	nd	М	nte	oD	$C_{22}H_{12}$	276	536	488.6
dibenz(a,h) antraceno	a,b,e	nd	nd	100	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{22}H_{14}$	278	524	489.0
benzo(b)criseno/ similar	d	nd	nd	93	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{22}H_{14}$	278		493.5
piceno/ similar	с	nd	nd	130	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278		495.3
benzo(g,h,i) perileno	a,b,e	nd	nd	150	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{22}H_{12}$	276	500	500.0
anzantreno/ similar	c	nd	nd	30	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	$C_{22}H_{12}$	276		506.4

# Tabla 7-7 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

Tabla 7-7 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

Experimento Relación de $O_2(\lambda)$		РV- Р500 0	РV- Р700 0	PV- P850 0	РV- Р1000 0	<i>PV-</i> <i>C500</i> <i>0.77</i>	<i>PV-</i> <i>C700</i> <i>0.79</i>	<i>PV-</i> <i>C850</i> <i>0.79</i>	<i>PV-</i> <i>C1000</i> <i>0.76</i>		Tipo	)	Fórmula	PM	TE (°C)	índice Lee
Compuesto										Р	С	P a C			( )	Lee
dibenzopireno/ similar	с	nd	nd	44	nd	nd	nd	nd	nd	М		oD	C <sub>24</sub> H <sub>14</sub>	302		559.4
total semivolátiles		18480	83030	67490	25980	9930	3560	6420	1120	М		oD				
total alifáticos		nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd							
total aromáticos		16380	77300	64070	21980	6170	36	nd	nd	М	D'	oD				
total oxigenados		1770	5700	3270	3940	3160	3510	6420	1120		Μ'					
total clorados		330	34	150	56	600	14	nd	nd		D'					

a: cuantificado con patrón del propio compuesto

b: cuantificado con patrón interno y factor de comparación (FC) mayor de 900

c: con patrón interno y FC entre 800 y 900

d: con patrón interno y FC entre 700 y 800

e: desviación del índice de Lee calculado menor del 2%

nd: no detectado (< 2 ppm)

Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

#### 7.3.2.3. Efecto de la relación de oxígeno

Los compuestos obtenidos en la pirólisis y combustión de PVC se han clasificado en tipo oA u oD dependiendo de si su rendimiento aumenta o disminuye, respectivamente, al pasar de condiciones pirolíticas a oxidativas. Evidentemente no se ha podido observar si algún compuesto presenta rendimiento máximo a una relación de oxígeno intermedia (tipo oM), como en el caso del polietileno, debido a que en cada temperatura sólo se realizaron experimentos a una relación de oxígeno determinada.

Los compuestos *tipo oA* identificados, los rendimientos de algunos de los cuales se muestran en la Figura 7-11 a 500°C, corresponden principalmente al dióxido y monóxido de carbono, compuestos semivolátiles oxigenados de los grupos cetonas, aldehídos y alcoholes, varios hidrocarburos volátiles a 500°C, como el metano, etileno, propileno, 1,3-butadieno y benceno, y algún compuesto clorado como el 1-cloro-3-metilbenceno o un compuesto monoaromático sustituido como el 1-etil-3-metilbenceno.



Figura 7-11. Rendimiento de algunos compuestos tipo oA frente a la relación de oxígeno en la pirólisis y combustión de PVC

Los compuestos que son tipo oA en el caso del polietileno (CO y CO<sub>2</sub>, oxigenados más ligeros y algunos volátiles) también lo son aquí, mientras que los compuestos oxigenados más pesados y el resto de volátiles a 500°C, que en el polietileno son tipo oM, aquí son tipo oA. Esto es lógico si se tiene en cuenta que para el PVC no se han realizado experimentos a relaciones de oxígeno intermedias y los compuestos volátiles y oxigenados que son tipo oM
en el polietileno presentan en el caso del PVC unos rendimientos mayores a la relación de oxígeno más alta que los obtenidos en pirólisis.

En los experimentos de pirólisis se detectó  $CO_2$  pero no CO, lo que en principio no debería haber ocurrido. Esto podría deberse a la presencia de trazas de oxígeno en el medio reaccionante, o bien a la pequeña cantidad de oxígeno de la muestra. Tal y como se comentó en el apartado 4.1, el porcentaje de oxígeno de las muestras se ha obtenido por diferencia, no de forma directa. Teniendo en cuenta la incertidumbre en el análisis de elementos tales como el cloro, el porcentaje de oxígeno calculado para el PVC (0.08%) podría ser realmente algo mayor, dado que ese valor, por otra parte, no es suficiente para explicar las cantidades de  $CO_2$  observadas en pirólisis.

Los compuestos *tipo oD* incluyen a todos los hidrocarburos volátiles (excepto los casos puntuales a 500°C previamente comentados), los compuestos semivolátiles monoaromáticos sustituidos, los PAHs y la mayoría de los compuestos clorados. En la Figura 7-12 se muestran los rendimientos de algunos volátiles y poliaromáticos a 850°C, y también algunos ejemplos de monoaromáticos y alifáticos clorados a 500°C. De forma análoga al grupo de compuestos anterior, existe una equivalencia entre los compuestos que son tipo oD para el PVC y los compuestos que, para el polietileno, bien son tipo oD o bien son de tipo oM pero su rendimiento es más alto en pirólisis que a la mayor relación de oxígeno, es decir, los PAHs más pesados.



Figura 7-12. Rendimiento de algunos compuestos tipo oD frente a la relación de oxígeno en la pirólisis y combustión de PVC

En general, los rendimientos obtenidos en pirólisis –sobre todo por encima de 500°C– tanto de los hidrocarburos volátiles como de los semivolátiles aromáticos son mayores que los de combustión, en la que prácticamente ningún compuesto resiste las altas temperaturas. Hay que tener en cuenta también que la relación de oxígeno utilizada para el PVC es bastante más alta que la mayor de las relaciones de oxígeno utilizadas para el polietileno (0.77 frente a 0.46), por lo que la destrucción de los hidrocarburos ha de ser todavía mayor. Respecto a los ácidos carboxílicos, no se ha observado ninguna tendencia clara que permita clasificarlos como tipo oA o tipo oD.

El rendimiento total de los compuestos semivolátiles alcanza un máximo a 700°C y en pirólisis (83000 ppm), aunque a 850°C la disminución no es muy significativa. A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que la combustión a altas temperaturas consigue la destrucción de la práctica totalidad de compuestos de combustión incompleta, incluso trabajando en condiciones subestequiométricas de oxígeno, como es el caso.

En cuanto a los niveles totales de los 16 PAHs principales, la mayor contribución a dichos rendimientos se debe, en todos los casos, al naftaleno, que representa entre el 40% (a 850°C en pirólisis) y el 100% (en combustión a 700°C) del total de los 16 PAHs. Si se comparan los rendimientos obtenidos a 500°C del total de compuestos volátiles en ausencia y presencia de oxígeno se observa que no existen apenas diferencias (unas 50000 ppm en ambos casos), mientras que el total de semivolátiles sí que ve afectado su rendimiento en una disminución de casi el 50% (de 18000 a 10000 ppm).

Panagiotou *y col.* (1996a) analizaron la influencia de la temperatura, tiempo de residencia, atmósfera y tipo de horno sobre los rendimientos de compuestos semivolátiles en la pirólisis y combustión de PE, PS y PVC a altas temperaturas; los resultados obtenidos para el PVC indicaron que las condiciones más favorables para una reducción de las emisiones de PAHs eran: un aumento de la temperatura (de 900 a 1200°C) y/o del tiempo de residencia (de 1 s a 2 s), una atmósfera con aire en lugar de nitrógeno, y la realización de los experimentos en continuo en un horno vertical con poco caudal de muestra con respecto al caudal de aire. En dichas condiciones, la concentración de naftaleno (el PAH mayoritario) fue de 140 ppm, mientras que en nitrógeno a 1000°C fue de unas 3000 ppm, siendo también importantes las de fenantreno, antraceno, acenaftileno, fluoranteno y pireno, como ocurre en el presente trabajo.

# 7.3.2.4. Efecto de la temperatura en pirólisis

La clasificación realizada para estudiar el efecto de la temperatura en la pirólisis de PVC es la misma que en el caso del poletileno: tipo D, M y A en función de si el rendimiento de un compuesto disminuye, presenta un máximo intermedio o aumenta, respectivamente, al aumentar la temperatura.

Los compuestos que se han identificado como *tipo D* son algunos hidrocarburos alifáticos volátiles (propano, butano, cis-2-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, entre otros), unos pocos hidrocarburos monoaromáticos sustituidos (n-propilbenceno, alilbenceno, etc.), algunos poliaromáticos más ligeros (metilbifenilo, etc.), compuestos semivolátiles clorados (principalmente cloroalifáticos) y un par de compuestos oxigenados, tal y como se muestra en la Figura 7-13.



Figura 7-13. Rendimiento de algunos compuestos tipo D frente a la temperatura en la pirólisis de PVC

En este caso no se observa una correspondencia clara al comparar los compuestos tipo D del PVC con los del polietileno, puesto que, exceptuando algunos compuestos alifáticos volátiles como el n-butano, en el caso del polietileno otros compuestos como los alquenos volátiles o determinados hidrocarburos semivolátiles aromáticos poco pesados no son de tipo D, sino que son de tipo M, mientras que sí que son de tipo D para el PVC. Debido a ello, se ha procurado buscar una explicación a este comportamiento diferente de los dos grupos mencionados. En el caso de los alquenos, el hecho de que en el polietileno sean de tipo M ha de deberse a que son productos del craqueo térmico de las largas cadenas de hidrocarburos alifáticos semivolátiles, es decir, productos de reacciones secundarias; así, inicialmente aumentan su rendimiento con la temperatura, pero a temperaturas mayores estos mismos compuestos son reactivos de las reacciones de craqueo, por lo que disminuyen. Sin embargo en el caso del PVC son de tipo D al no existir inicialmente cadenas de hidrocarburos que se hayan formado a bajas temperaturas y se puedan romper para dar lugar a estos compuestos, sino que los alquenos volátiles son productos de la descomposición primaria del PVC, es decir, provienen directamente de la cadena poliénica del PVC con dobles enlaces conjugados que queda tras la liberación de cloruro de hidrógeno, y a temperaturas más altas simplemente actúan como reactivos de las reacciones de craqueo y disminuyen su rendimiento. Es de destacar que la mayoría de los hidrocarburos alifáticos volátiles observados en este grupo son alquenos de entre tres y seis átomos de carbono.

En cuanto a los hidrocarburos aromáticos de uno y dos anillos que son tipo D en el caso del PVC y tipo M en el polietileno, la razón de dicho comportamiento podría ser la siguiente: en el polietileno estos compuestos no aparecen en cantidades apreciables a 500°C porque no son productos de la descomposición primaria del polímero; conforme aumenta la temperatura van apareciendo debido a las reacciones de pirosíntesis, y a temperaturas más altas disminuyen ya que se consumen más rápidamente de lo que se forman, al ser también reactivos de dichas reacciones. La descomposición térmica primaria del PVC, por el contrario, genera una gran cantidad de benceno y otros compuestos monoaromáticos sustituidos a temperaturas relativamente bajas, por lo que es posible que alguno de ellos comience a disminuir a partir de 700°C si empiezan a reaccionar más rápidamente de lo que se forman

En resumen, de lo que se acaba de comentar se puede deducir una de las conclusiones más destacadas del presente trabajo en lo que concierne a los hidrocarburos que sólo poseen carbono e hidrógeno en su estructura: la naturaleza de los compuestos obtenidos a bajas temperaturas depende básicamente del material de partida, pues son productos de las reacciones de degradación térmica primaria del mismo, pero conforme la temperatura de operación aumenta los compuestos identificados y las tendencias observadas son, en gran medida, independientes del material, al ser dichos compuestos productos característicos de las reacciones secundarias de craqueo y pirosíntesis de los primeros.

La mayor parte de los compuestos caracterizados en la pirólisis de PVC presentan un comportamiento *tipo M*, y entre ellos se incluye a la mayoría de los hidrocarburos volátiles alifáticos y a los aromáticos (benceno, tolueno y xilenos), algunos hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, la mayoría de PAHs de dos anillos aromáticos, todos los PAHs más pesados, diversos compuestos clorados como los cloronaftalenos, y casi todos los pocos compuestos oxigenados que aparecen en pirólisis, como el benzaldehído, además del grupo de "otros" compuestos desconocidos determinados entre los volátiles. En la Figura 7-14 se han representado los rendimientos de algunos de estos compuestos en función de la temperatura en pirólisis.



Figura 7-14. Rendimiento de algunos compuestos tipo M frente a la temperatura en la pirólisis de PVC

En el caso de los compuesto tipo M, el comportamiento de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos de este grupo es prácticamente el mismo que en el caso del polietileno, y así tanto los alifáticos ligeros como los aromáticos ligeros en su mayoría presentan el máximo rendimiento a la temperatura de 700°C (excepto el etileno y el benceno, con un máximo a 850°C), mientras que en los PAHs más pesados este máximo se observa a 850°C. Cuando se hizo referencia a este comportamiento en el caso del polietileno ya se justificó considerando que las reacciones de crecimiento de los compuestos poliaromáticos son más importantes a temperaturas mayores que las de craqueo térmico y las de formación del primer anillo aromático. En cuanto al hecho de que los semivolátiles monoaromáticos sustituidos y los PAHs menos pesados que pertenecen a este grupo tengan el máximo a 700°C y no a 850°C, como en el caso del PE, la explicación sería la misma que la indicada anteriormente para ese mismo grupo de compuestos de tipo D del PVC. En la Figura 7-15a se ha representado el

rendimiento total de los hidrocarburos semivolátiles aromáticos agrupados en función del número de anillos aromáticos (uno, dos o tres, y más de tres anillos) y aquí se observa claramente lo que se ha venido comentando: el crecimiento de los anillos aromáticos se favorece con el aumento de temperatura.

Por último, la Figura 7-15b muestra la evolución de los siete PAHs posiblemente cancerígenos detectados en los experimentos de pirólisis de PVC. El máximo aparece a 850°C, por tratarse de PAHs de alto peso molecular, y a 1000°C disminuyen hasta niveles que, en el peor de los casos, son de 200 ppm (para el benzo(b)fluoranteno). Estos compuestos no se detectaron en los experimentos de combustión, excepto el criseno a 500°C en cantidades muy pequeñas (unas 10 ppm). En los experimentos de polietileno no se observó este mismo comportamiento, sino que en general la tendencia era de aumento hasta 900°C (con una disminución, incluso, a 850°C). Dicho aumento para el PE no es incompatible con el comportamiento observado en este caso, pero al hecho de que se observe una disminución a 850°C es a lo que no se ha encontrado una explicación satisfactoria.



Figura 7-15. Evolución de los rendimientos con la temperatura en la pirólisis de PVC para: a) hidrocarburos semivolátiles aromáticos en función del número de anillos y b) los siete PAHs más tóxicos

En el grupo de compuestos *tipo A* únicamente se han encontrado el dióxido de carbono, un hidrocarburo ligero como es el metano y un hidrocarburo poliaromático como el fluoranteno (Figura 7-16). Sin embargo, hay compuestos como el benceno que, aunque se ha incluido entre los compuestos tipo M, su rendimiento a 1000°C sólo es ligeramente inferior al de 850°C, por lo que podría pertenecer a los compuestos de tipo A. Es interesante observar cómo la evolución del metano y del benceno es diferente: mientras que el metano presenta un rendimiento relativamente bajo a 500°C y aumenta de forma significativa hasta los 1000°C, el rendimiento del benceno es elevado desde un principio y su aumento posterior no es tan grande como el del metano.

La explicación más probable a dicho comportamiento es la siguiente: el metano es un producto final de las reacciones de craqueo de hidrocarburos (reacciones secundarias), y éstas se favorecen a altas temperaturas, por lo que es razonable ese gran aumento con la temperatura de forma sostenida. El benceno, por su parte, es un producto de la descomposición primaria del PVC, como ya se comentó en el capítulo 6, y únicamente el HCl presenta un rendimiento mayor (Miranda *y col.*, 1999), con lo cual ya aparece en grandes cantidades a temperaturas bajas; es un producto aromático, por lo que su formación se favorece a temperaturas relativamente altas a partir de reacciones de pirosíntesis; y además, es uno de los productos con mayor estabilidad térmica (Taylor *y col.*, 1990), por lo que es resistente a las altas temperaturas.



Figura 7-16. Rendimiento de algunos compuestos tipo A frente a la temperatura en la pirólisis de PVC

# 7.3.2.5. Efecto de la temperatura en combustión

Para evaluar el efecto de la temperatura en los experimentos de combustión, los compuestos obtenidos se han clasificado en tipo D', M' o A', dependiendo de si el rendimiento disminuye, presenta un máximo intermedio o aumenta con la temperatura, respectivamente.

En general, todos los hidrocarburos ligeros, los hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, los PAHs y los compuestos clorados, además de algún compuesto oxigenado, presentan un comportamiento *tipo D'*, como se puede observar en la Figura 7-17 con algunos ejemplos concretos. Teniendo en cuenta que todos ellos, excepto los compuestos oxigenados, disminuyen de forma muy significativa a partir de 700°C, y que además presentan un comportamiento tipo oD, se puede concluir que la combinación de una relación de oxígeno relativamente alta junto con una temperatura elevada resulta eficaz para una eliminación de estos compuestos, dado que en este caso sí que se puede hablar de una verdadera combustión, y no simplemente de una descomposición térmica oxidativa. Es significativo que ningún hidrocarburo aromático se detectara en combustión por encima de 500°C –excepto el naftaleno a 700°C, pero en una cantidad muy pequeña (36 ppm) –.



Figura 7-17. Rendimiento de algunos compuestos tipo D' frente a la temperatura en la combustión de PVC

Wang *y col.* (2003) estudiaron las emisiones producidas en la combustión de 0.5 g de PE, PS y PVC en un horno mufla de dos etapas, operando el horno primario en un rango de temperaturas entre 500 y 1000°C con un caudal de aire de 4 L/min, una temperatura de 1000°C en la cámara secundaria y un caudal adicional de aire de 2 L/min; los resultados para el PVC mostraron que las emisiones de los 16 PAHs principales eran bajas, disminuían progresivamente al aumentar la temperatura del horno primario (al pasar de unas 6000 ppm a unas 2000 ppm) y se reducían con la adición de aire en la cámara de postcombustión, siendo el naftaleno el producto predominante.

En cambio, Hawley-Fedder *y col.* (1984) obtuvieron en un horno escala laboratorio que el rendimiento de los PAHs totales producidos en la combustión del PVC (2 g) entre 800 y 950°C era mayor a 950°C, aunque también se observó una disminución destacable entre 800 y 900°C. En este caso la evolución de los rendimientos fue de, aproximadamente, 18000, 16000, 5000 y 19000 ppm a 800, 850, 900 y 950°C, respectivamente.

Kim *y col.* (2004) observaron un incremento con la temperatura en las cantidades de los 16 PAHs principales durante la combustión de 0.5 g de PVC con 2 L/min de aire en un horno vertical tubular a temperaturas de 300, 600 y 900°C, siendo los rendimientos de dichos PAHs de 800, 3500 y 5000 ppm, respectivamente. En dicho trabajo destacan los altos rendimientos obtenidos para el fenantreno (1400 ppm máximo), que superan a los del naftaleno (máximo 1100 ppm). Probablemente, el distinto comportamiento observado en relación al presente trabajo se deba a que en aquél la relación de oxígeno era menor. Esto mismo se puede concluir al comparar los resultados con los obtenidos para el polietileno; en este último, todos los compuestos aromáticos y algún hidrocarburo ligero presentan un comportamiento tipo A', que es lo contrario de lo que ocurre con el PVC. La razón de tal comportamiento hay que buscarla, en primer lugar, en el hecho de que la combinación de oxígeno y temperatura en el caso del PVC origina unas condiciones más severas, y en segundo lugar, debido a que en el caso del PVC.

Entre los compuestos *tipo M'* encontrados en la combustión de PVC se incluye la mayoría de hidrocarburos oxigenados, principalmente ácidos, así como el dióxido y monóxido de carbono. Este último presenta un rendimiento máximo a 700°C en combustión, mientras que el resto de compuestos tipo M' lo presenta a 850°C. En la Figura 7-18 se muestran algunos de estos compuestos. Llama la atención que el dióxido de carbono presente un máximo a una temperatura intermedia, pues lo esperado sería un aumento constante, como se ha esquematizado en la Figura 7-18 mediante una línea discontinua. Se repitieron los experimentos correspondientes, obteniendo resultados similares. No parece probable que una posible explicación a este comportamiento pudiera ser el hecho de que, puesto que a la temperatura de 1000°C el tiempo de residencia de los gases en el interior del horno es menor, la combustión no fuera tan eficiente como a 850°C, ya que en ese caso se habría observado más CO a 1000°C que a 850°C, pero no es el caso. Así pues, las diferencias podrían deberse simplemente a los errores de incertidumbre de los resultados.



Figura 7-18. Rendimiento de algunos compuestos tipo M' frente a la temperatura en la combustión de PVC

En los experimentos de combustión de polietileno, los compuestos oxigenados se clasificaron como tipo D', pero únicamente se realizaron experimentos a 500 y 850°C, por lo que, a la vista de los resultados obtenidos en la combustión de PVC, dichos compuestos podrían ser realmente tipo M'.

Por otra parte, en la Figura 7-19 se ha representado el cálculo de la relación entre el CO<sub>2</sub> formado y la suma total de CO<sub>2</sub> y CO. La cantidad de CO<sub>2</sub> es en todos los casos significativamente mayor que la de CO. La relación va aumentando con la temperatura hasta alcanzar un valor igual a uno a 1000°C, donde no se detectó CO. Teniendo en cuenta que las relaciones de oxígeno  $\lambda$  en los experimentos de combustión teóricamente son próximas a 0.8, lo que indica que las condiciones son cercanas a la estequiométrica, los resultados indican una alta eficiencia en el proceso de combustión a altas temperaturas.

Para terminar con este apartado, únicamente queda por indicar que no se han detectado compuestos *tipo A'* en la combustión de PVC, puesto que, como ya se ha indicado, ninguno de los compuestos de combustión incompleta analizado es tan estable como para soportar las severas condiciones de oxígeno y temperatura por encima de  $850^{\circ}$ C.



Figura 7-19. Evolución con la temperatura de la relación CO<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) en la combustión de PVC

## 7.3.3. Resultados y discusión de compuestos clorados

En este apartado se presentan y discuten los resultados correspondientes al análisis de clorobencenos, clorofenoles y PCDD/Fs resultantes de la pirólisis y combustión de PVC, es decir, aquellos compuestos clorados que se han determinado de forma selectiva.

## 7.3.3.1. Clorobencenos

Los rendimientos de todos los isómeros de los clorobencenos obtenidos en los experimentos de pirólisis y combustión de PVC a las cuatro temperaturas de operación se muestran en la Tabla 7-8 y en la Figura 7-20.

En primer lugar, se observa que el perfil de los distintos clorobencenos es distinto en pirólisis que en combustión. Por otro lado, el rendimiento total de clorobencenos en pirólisis no se ve muy afectado por la temperatura (aunque sí que hay una tendencia al aumento), mientras que el efecto de la temperatura es significativo en los experimentos de combustión con un rendimiento máximo total a 700°C y una disminución importante a partir de este valor.

	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-
Experimento	P500	P700	P850	P1000	C500	C700	C850	C1000
Isómero			mg con	npuesto / l	kg muestr	a (ppm)		
mono-	30	102	202	206	103	89	nd	0.41
1,3-	61	nd	0.74	0.89	14	44	nd	nd
1,4-	nd	3.2	3.9	1.7	11	41	3.3	1.6
1,2-	66	1.6	3.0	0.88	32	35	1.8	0.83
1,3,5-	nd	nd	0.018	0.015	1.4	14	nd	0.065
1,2,4-	0.12	0.12	0.15	0.099	10.1	47	0.14	0.28
1,2,3-	nd	nd	0.049	0.040	5.7	11	0.062	0.098
1,2,3,5- +1,2,4,5-	0.033	0.035	0.060	0.036	5.0	57	0.44	0.30
1,2,3,4-	0.030	0.037	0.055	0.021	3.8	32	0.28	0.28
penta-	nd	nd	nd	nd	3.5	125	1.6	0.82
hexa-	nd	nd	nd	nd	2.0	234	2.8	0.91
total	160	110	210	210	190	730	10	5.6

Tabla 7-8. Rendimientos de los clorobencenos analizados en la pirólisis y combustión de PVC

nd: no detectado (< 0.010 ppm)

En los experimentos de pirólisis predomina claramente el monoclorobenceno, aunque la contribución de los diclorobencenos también es importante a 500°C. Un aumento de temperatura en pirólisis provoca un crecimiento del primero y una disminución de los segundos, que desaparecen prácticamente a temperaturas superiores a 500°C. Los rendimientos de los isómeros 1,2- y 1,3-Cl<sub>2</sub>Bzs obtenidos en pirólisis son mucho mayores que los del 1,4-Cl<sub>2</sub>Bz a 500°C, mientras que a temperaturas mayores los rendimientos de los tres isómeros son similares.

Por otro lado, en pirólisis no se detectaron apenas clorobencenos con un número elevado de cloros. Este resultado contrasta con el obtenido en combustión a temperaturas moderadas, donde se observa, principalmente a 700°C, que la presencia de los congéneres con un mayor número de cloros es muy destacada, siendo los penta- y hexaclorados los obtenidos en mayores cantidades en la combustión a 700°C. Por último, en los experimentos de combustión a 850 y 1000°C apenas se detectaron clorobencenos. Tanto en los tres isómeros con dos cloros como en los tetraclorados los rendimientos en combustión son similares, mientras que en el caso de los triclorobencenos el 1,2,4-Cl<sub>3</sub>Bz sí que predomina sobre los



otros dos. En general, se observa que la evolución con la temperatura de los isómeros de un mismo congénere es similar.

Figura 7-20. Rendimientos de los clorobencenos analizados en la pirólisis (a) y combustión (b) de PVC

A continuación se van a discutir algunos aspectos sobre las posibles vías de formación de los clorobencenos. En principio, el mecanismo de formación más comúnmente aceptado consiste en la cloración de benceno. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la reacción de cloración con HCl de moléculas orgánicas, y especialmente de estructuras aromáticas, es una reacción termodinámicamente desfavorecida. Por ejemplo, la cloración de benceno (Bz) con HCl para dar diclorobenceno e hidrógeno tiene lugar con una energía libre de Gibbs positiva (Wang *y col.*, 2002):

$$Bz(g) + 2HCl(g) \leftrightarrow Cl_2Bz(g) + H_2(g)$$
  $\Delta G^{\circ} = +143.51 \, kJ \cdot mol^{-1}$ 

Pero en presencia de oxígeno el HCl se convierte parcialmente a Cl<sub>2</sub> según el proceso Deacon:

$$2HCl(g) + 0.5O_2(g) \leftrightarrow Cl_2(g) + H_2O(g)$$
  $\Delta G^\circ = -37.95 \ kJ \cdot mol^{-1}$ 

En este caso la cloración de benceno por  $Cl_2$  sí que es una reacción termodinámicamente favorecida:

$$Bz(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow Cl_2Bz(g)$$
  $\Delta G^\circ = -46.99 \ kJ \cdot mol^{-1}$ 

Así pues, debido a la ausencia de oxígeno en pirólisis y la consecuente ausencia de  $Cl_2$ , la cloración de benceno no parece ser la vía predominante de formación de clorobencenos en atmósfera inerte. Por tanto, hay que buscar en este caso otras vías alternativas distintas que permitan explicar la presencia de clorobencenos en los experimentos de pirólisis de PVC.

Ballschmiter *y col.* (1988) sugirieron que la formación de clorobencenos podría tener lugar, presumiblemente, a través de diferentes vías: (i) cloración de benceno o bencenos poco clorados por medio de  $Cl_2$ , (ii) escisión directa de la cadena de PVC no deshidroclorada totalmente, (iii) ciclación de unidades  $C_1/C_2$  cloradas o (iv) isomerización de otros clorobencenos en condiciones pirolíticas.

De acuerdo con Lattimer y Kroenke (1980), la escisión directa de las cadenas de PVC para formar compuestos clorados es una vía minoritaria, debido a que después de la eliminación de HCl la cantidad de cloro que permanece en la cadena poliénica es despreciable. Sin embargo, McNeill *y col.* (1998) propusieron la posibilidad de que tras la deshidrocloración pudiera tener lugar una adición a pequeña escala de HCl o  $Cl_2$  a los polienos en las cercanías de defectos cabeza-cabeza (H-H) donde no se ha eliminado el cloro totalmente, para crear zonas con altas concentraciones de cloro que pudieran finalmente conducir a la formación de aromáticos clorados. Este mecanismo se esquematiza en la Figura 7-21.



Figura 7-21. Mecanismo propuesto por McNeill y col. (1998) para la adición de cloro a la cadena poliénica del PVC

La presencia de clorobencenos con un número elevado de cloros es significativamente mayor en combustión que en pirólisis, sobre todo a 700°C, como ya se ha comentado. La formación de clorobencenos en combustión por cloración de benceno ha de ser más favorable debido a la formación de Cl<sub>2</sub> por reacción del oxígeno con el HCl, por lo que en principio cabría esperar que ésta fuera la razón de la presencia de clorobencenos altamente clorados.

Sin embargo la gran diferencia de rendimientos de los clorobencenos a las distintas temperaturas en combustión no se puede explicar haciendo uso únicamente de la reacción de formación de  $Cl_2$  en el proceso Deacon (consideraciones termodinámicas), y así, es posible que consideraciones de tipo cinético sean igualmente importantes. Por un lado, la constante de equilibrio *K* de la reacción de formación de  $Cl_2$  a partir de HCl y  $O_2$  es muy sensible a la temperatura: *K* toma valores de 4.17·10<sup>9</sup> a 300°C, 3.31·10<sup>1</sup> a 500°C y decrece considerablemente por encima de esta temperatura (Choudry y Hutzinger, 1983). Este factor, junto la consideración de tipo cinético de que a mayores temperaturas la destrucción térmica y oxidativa es mayor, podría explicar el descenso de rendimientos tan acusado que se observa entre 700 y 850°C, pero no explicaría el aumento que se da de 500 a 700°C. En este último caso, es posible que sea la cinética la que predomine sobre la termodinámica, resultando en que, a pesar de que a 700°C hay menos  $Cl_2$  disponible, la reacción de formación sea más rápida que a 500°C y los rendimientos observados mayores. En conclusión, la cinética y la termodinámica pueden tener en este caso efectos contrapuestos conforme aumenta la

temperatura, y el rendimiento máximo de clorobencenos a 700°C supondría la temperatura óptima más favorable considerando ambos efectos contrapuestos. De todos modos no se debe descartar la contribución de las otras posibles vías de formación previamente comentadas, como la escisión de cadenas parcialmente cloradas; y es que quedaría por determinar hasta qué punto ha sido importante realmente la reacción del proceso Deacon en las condiciones de operación de los experimentos llevados a cabo, puesto que se ha de tener presente que esta reacción se ve favorecida claramente por la presencia de cloruros metálicos como el CuCl<sub>2</sub> (Hagenmaier *y col.*, 1987), ausente en los experimentos del presente estudio. Por otra parte, hay que tener en cuenta que, probablemente, sólo a partir de 850°C está teniendo lugar un verdadero proceso de combustión, y no simplemente una descomposición térmica oxidativa, por lo que a partir de esta temperatura las condiciones dentro del reactor son lo suficientemente severas como para destruir los compuestos orgánicos presentes.

Otra posible alternativa que aquí se sugiere es considerar como precursores de los clorobencenos a ciertos compuestos oxigenados que se han obtenido, como el ácido benzoico o el benzaldehído. Para ello, se calculó la energía libre de formación de las reacciones correspondientes a partir de estos compuestos:

$$\begin{split} &C_{6}H_{5}COOH(g) + HCl(g) + 0.5O_{2} \leftrightarrow C_{6}H_{5}Cl(g) + CO_{2}(g) + 0.5H_{2}O(g) \\ &\Delta G^{\circ} = -103.75 \ kJ \cdot mol^{-1} \\ &C_{6}H_{5}COH(g) + HCl(g) + O_{2} \leftrightarrow C_{6}H_{5}Cl(g) + CO_{2}(g) + H_{2}O(g) \\ &\Delta G^{\circ} = -450.52 \ kJ \cdot mol^{-1} \end{split}$$

La energía de Gibbs está calculada a 25°C, pero en principio es de esperar que a temperaturas mayores no haya grandes diferencias. Como se puede observar, la energía libre de Gibbs calculada en los dos casos es negativa, por lo que las reacciones serían termodinámicamente favorables, aunque otra cuestión sería calcular los valores de las constantes de equilibrio y cinéticas.

#### 7.3.3.2. Clorofenoles

En la Tabla 7-9 y en la Figura 7-22 se presentan los rendimientos correspondientes a los clorofenoles en los distintos experimentos realizados en la pirólisis y combustión de PVC.

Examinante	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-	PV-
Experimento	P500	P700	P850	P1000	C500	C700	C850	C1000
Isómero			mg com	npuesto / l	kg muestr	ra (ppm)		
2-	nd	0.39	nd	nd	472	12	nd	nd
3-+4-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,3-+2,4-	nd	nd	nd	nd	258	16	0.17	0.14
2,5-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,6-	nd	nd	nd	nd	343	7.5	nd	nd
3,5-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3,4-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,3,5-	nd	nd	nd	nd	3.5	2.0	nd	nd
2,4,6-	nd	nd	nd	nd	528	26	0.15	0.41
2,4,5-	nd	nd	nd	nd	nd	6.5	nd	nd
2,3,4-	nd	nd	nd	nd	6.0	1.8	nd	nd
2,3,6-	nd	nd	nd	nd	7.8	5.3	nd	nd
3,4,5-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,3,5,6-	nd	nd	nd	nd	2.2	3.2	nd	nd
2,3,4,5- +2,3,4,6-	nd	nd	nd	nd	35	19	0.43	0.22
penta-	nd	nd	nd	nd	21	50	2.1	2.0
total	nd	0.39	nd	nd	1680	150	2.9	2.7

Tabla 7-9. Rendimientos de los clorofenoles analizados en la pirólisis y combustión de PVC

nd: no detectado (< 0.010 ppm)

En condiciones de pirólisis no se detectaron clorofenoles, apenas una pequeña cantidad a 700°C, lo cual en principio es lógico debido a la teórica ausencia de oxígeno; aunque bien es cierto que, como se ha visto en otros apartados, en estas condiciones sí que se obtuvieron algunos otros compuestos oxigenados. En el experimento de pirólisis a 700°C el único isómero detectado es el 2-clorofenol. Sin embargo, en presencia de oxígeno los rendimientos de clorofenoles son considerables, y de forma muy destacada a las temperaturas de 500 y 700°C. A temperaturas mayores en combustión los rendimientos decaen de forma importante, debido, probablemente a la severidad de las condiciones térmicas y oxidativas presentes.



Figura 7-22. Rendimientos de los clorofenoles analizados en la pirólisis (a) y combustión (b) de PVC

Si bien es cierto que en combustión se observa la presencia de isómeros de cada uno de los congéneres, desde el monoclorofenol hasta el pentaclorofenol, son los menos clorados (mono-, di- y triclorofenoles) los que aparecen en cantidades ciertamente mayores que los tetra- y los pentaclorofenoles. Los isómeros predominantes, en concreto, son el 2-ClPh, 2,3-/2,4-Cl<sub>2</sub>Ph, 2,6-Cl<sub>2</sub>Ph, 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph y, a menor escala, el 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph y 2,3,4,5,6-Cl<sub>5</sub>Ph. La disminución de los rendimientos totales de los clorofenoles con la temperatura se produce por la disminución de mono-, di- y triclorofenoles. Los tetraclorofenoles se detectaron en menores cantidades y también disminuyen con la temperatura, mientras que los Cl<sub>5</sub>Ph tienen un comportamiento distinto, pues en un primer momento aumentan con la temperatura hasta 700°C pero posteriormente decrecen.

Los clorofenoles se pueden formar a partir de clorobencenos en presencia de oxígeno mediante la reacción de un radical clorofenil con un radical ·*OH* (Ballschmiter *y col.*, 1988), y

además son conocidos precursores en la formación de PCDD/Fs (Froese y Hutzinger, 1996, Tuppurainen *y col.*, 2000).

La formación de los diferentes isómeros de los clorofenoles puede ocurrir no sólo por la oxidación de los correspondientes clorobencenos precursores, sino por cloración de clorofenoles menos clorados o por isomerización de otros clorofenoles, de un modo similar a lo que sucede en el caso de los clorobencenos. A la vista de los rendimientos obtenidos en este trabajo para los isómeros de unos y otros compuestos, se intentaron establecer las rutas preferentes de formación de los distintos isómeros de los clorofenoles a partir de los correspondientes isómeros de los clorobencenos más probables, pero los resultados no fueron satisfactorios, debido sin duda a la complejidad de los procesos que tienen lugar a través de varias reacciones simultáneas.

También es de esperar que el aumento tan destacado de los rendimientos de clorofenoles que se da en presencia de oxígeno (y principalmente a 500°C) con respecto a la pirólisis se deba a que el oxígeno, por un lado, favorece la formación de fenol, y por otro lado, la formación de Cl<sub>2</sub>. Ambos factores han de ser muy importantes en la formación de clorofenoles.

Sí que se observa a la vista de los resultados que la formación de isómeros con un cloro en posición *orto*- respecto al grupo *OH* está favorecida, ya que el 2-ClPh, 2,6- Cl<sub>2</sub>Ph y 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph son los isómeros mayoritarios. Por otra parte, en los congéneres con más de un átomo de cloro aquellos isómeros que presentan simetría respecto al *OH* son los que predominan en general (2,6-Cl<sub>2</sub>Ph, 2,4,6-Cl<sub>3</sub>Ph y penta-Cl<sub>5</sub>Ph), excepto en el caso del 2,3,5,6-Cl<sub>4</sub>Ph. Este hecho parece indicar, pues, que estos isómeros son los más estables desde el punto de vista estructural.

Otro aspecto interesante que se observa es el hecho de que la emisión total de clorofenoles es mucho mayor que la de clorobencenos en combustión a 500°C, mientras que a 700°C esta tendencia se invierte. El comportamiento observado a 700°C no tiene una explicación clara, y menos aún en presencia de oxígeno, porque en principio cabría esperar que la emisión de clorobencenos fuera menor. Froese y Hutzinger (1996) observaron una tendencia similar durante la combustión heterogénea de acetileno con HCl y aire sobre óxidos metálicos, puesto que tanto los clorofenoles como los PCDFs disminuían al aumentar la temperatura de 300 a 600°C, mientras que los clorobencenos aumentaban. Los autores

sugirieron como posible causa la influencia de las diferentes reactividades y propiedades termodinámicas de los precursores y de las posibles reacciones competitivas de formación de estos compuestos, si bien hay que tener en cuenta que en las condiciones de operación del presente trabajo no se encontraban presentes cenizas con óxidos metálicos catalizadores, con lo que ello conlleva.

Los resultados obtenidos por Kim *y col.* (2004) en la combustión de PVC en un horno vertical tipo mufla muestran un máximo a 600°C tanto para los clorobencenos como para los clorofenoles, pero sólo se analizaron los resultados a 300, 600 y 900°C, por lo que no es posible concluir si en dicho trabajo los cambios de tendencia aquí observados entre 500 y 700°C también podrían haberse dado allí pero no se detectaron. Los rendimientos máximos obtenidos en su caso fueron mucho menores que los del presente trabajo, con unos 2500 ng/g de clorobencenos totales y unos 180 ng/g de clorofenoles totales, frente a los 730  $\mu$ g/g de clorobencenos y 1680  $\mu$ g/g de clorofenoles aquí obtenidos. En su caso, se utilizaron 0.5 g de PVC y un caudal de aire de 2 L/min frente a los 0.03 g y 0.3 L/min empleados en el presente trabajo.

# 7.3.3.3. PCDD/Fs

En la Tabla 7-10 aparecen los rendimientos obtenidos para los 17 isómeros tóxicos de las PCDD/Fs en los dos experimentos de pirólisis y combustión realizados a 850°C, expresados tanto en pg/g como en pg I-TEQ/g, mientras que en la Tabla 7-11 se presentan los rendimientos totales de cada grupo de congéneres, incluyendo tanto a los isómeros tóxicos como a los no tóxicos.

El rendimiento total obtenido de PCDD/Fs en el presente trabajo es de 215 pg I-TEQ/g de muestra en pirólisis y de 4583 pg I-TEQ/g de muestra en combustión. Los resultados de la bibliografía muestran valores muy dispersos, probablemente debido a las diferencias en los sistemas utilizados para llevar a cabo los experimentos. McNeill *y col.* (1998) obtuvieron toxicidades totales de 2600, 6300 y 42700 pg I-TEQ/g de fracción de alquitranes en la combustión de PVC en un horno horizontal tipo mufla a 500°C en aire, 1000°C en aire y 500°C en N<sub>2</sub>:aire 1:1, respectivamente. Las PCDD/Fs se recogieron en la fracción de alquitranes, que representaba el 24% del PVC inicial, se utilizaron 100 mg de muestra y el

caudal de gas empleado fue de 80 mL/min. Por su parte, Christmann *y col.* (1989) obtuvieron 18000-24000 pg I-TEQ/g de muestra para PVC puro y 1000-41000 pg I-TEQ/g de muestra para cables de PVC en experimentos de pirólisis a 950°C, mientras que Takasuga *y col.* (2003) obtuvieron una concentración total de 130 pg I-TEQ/g de muestra en la combustión de PVC a 900°C.

Experimento	PV-P850	PV-C850	PV-P850	PV-C850
Isómero	pg/g mue	estra (ppt)	pg I-TEQ	/g muestra
2378-TCDF	4.1	920	0.4	92
12378-PeCDF	89	1900	4.4	95
23478-PeCDF	185	3330	92	1670
123478-HxCDF	225	6610	23	661
123678-HxCDF	233	4810	23	481
234678-HxCDF	267	5420	27	542
123789-HxCDF	101	2660	10	266
1234678-HpCDF	1460	37530	15	375
1234789-HpCDF	215	5810	2.2	58
OCDF	1170	35540	1.2	36
2378-TCDD	8.0	91	8.0	91
12378-PeCDD	6.7	225	3.3	- 113
123478-HxCDD	16	252	1.6	25
123678-HxCDD	Terlin .	240	1.0	24
123789-HxCDD	4.2	nd	0.4	nd
1234678-HpCDD	236	4710	2.4	47
OCDD	497	11830	0.5	12
Total PCDD/Fs	4730	121870	220	4580

Tabla 7-10. Rendimientos de las PCDD/Fs tóxicas analizadas en la pirólisis y combustión de PVC

nd: no detectado (< 1.0 pg/g)

Por último, los resultados de Kim *y col.* (2004) fueron de 8950, 163540 y 750 pg/g de muestra en la combustión de PVC a 300, 600 y 900°C, respectivamente, aunque no se especifica si la concentración se refería sólo a los isómeros tóxicos o al total de PCDD/Fs analizados. En comparación, los resultados obtenidos en el presente trabajo son de 7590 y 243800 pg/g de muestra a 850°C en pirólisis y combustión, respectivamente, referidos al total de PCDD/Fs.

Experimento	PV-P850	PV-C850	Experimento	PV-P850	PV-C850
Congéneres	pg/g mue	estra (ppt)	Congéneres	pg/g mue	estra (ppt)
total TCDFs	451	36660	total TCDDs	8.0	91
total PeCDFs	915	37790	total PeCDDs	6.7	793
total HxCDFs	1920	48410	total HxCDDs	30	2450
total HpCDFs	2310	60480	total HpCDDs	266	9220
OCDF	1190	36090	OCDD	497	11830
Total PCDFs	6780	219430	Total PCDDs	810	24390
Total PCDD+PCDFs	7590	243820			
		1 1	 1 ( 1 0 / )		

Tabla 7-11. Rendimientos de las PCDD/Fs totales analizadas en la pirólisis y combustión de PVC

nd: no detectado (< 1.0 pg/g)

La distribución de isómeros tóxicos de PCDD/Fs obtenida difiere si los resultados se expresan en pg/g o en pg I-TEQ/g. En el primer caso, los PCDFs predominantes son los HxCDFs, HpCDFs y OCDF (especialmente el 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF y el OCDF), y las PCDDs que predominan son la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y la OCDD, tanto en pirólisis como en combustión. Teniendo en cuenta el total de isómeros tóxicos y no tóxicos, los grupos de congéneres con mayores rendimientos son los HpCDFs y HxCDFs en el caso de los PCDFs, y la OCDD y HpCDDs en cuanto a las PCDDs. Así pues, los congéneres con un número elevado de cloros son los más abundantes. Esta distribución de congéneres coincide con la de la bibliografía (Christmann *y col.*, 1989, Kim *y col.*, 2004, McNeill *y col.*, 1998).

Si los rendimientos se expresan en pg I-TEQ/g, los PCDFs mayoritarios son los PeCDFs y HxCDFs (en concreto el 2,3,4,7,8-PeCDF), mientras que las PCDDs mayoritarias son la TCDD y PeCDD (especialmente la TCDD y la 1,2,3,7,8-PeCDD), tanto en pirólisis como en combustión. Este cambio de tendencia se debe a la diferente toxicidad relativa de los distintos isómeros tóxicos.

La emisión total de PCDFs en los experimentos realizados es mayor que la de PCDDs, y este comportamiento es típico en los procesos de combustión para este tipo de compuestos. La relación entre el total de PCDFs tóxicos y el total de PCDDs tóxicas es de 5.1 (en pirólisis) y 6.0 (en combustión) si los rendimientos se expresan en pg/g (y de 8.4 y 9.0, respectivamente, considerando el total de isómeros tóxicos y no tóxicos), mientras que en pg I-TEQ/g la relación es de 8.4 (pirólisis) y 9.0 (combustión). El cociente entre el rendimiento total (PCDDs+PCDFs) obtenido en combustión y el obtenido en pirólisis es de 26 si los rendimientos vienen expresados en pg/g, considerando únicamente a los isómeros tóxicos (o de 32 contando el total de tóxicos y no tóxicos) y de 21 si los rendimientos están en pg I-TEQ/g, es decir, no hay una gran diferencia entre estos últimos valores correspondientes a los isómeros tóxicos. La razón es que las distribuciones de isómeros tóxicos obtenidas en pirólisis y combustión son muy similares, como se aprecia en la Figura 7-23. En principio no tendría por qué ocurrir, de ahí que llame la atención. Sí que era de esperar que en combustión se formaran muchas más PCDD/Fs que en pirólisis, como así ha ocurrido.



Figura 7-23. Perfil relativo de los pg/g de PCDD/Fs tóxicas obtenidas en la pirólisis y combustión de PVC

Tuppurainen *y col.* (2000) estudiaron la correlación entre el rendimiento total de PCDD/Fs y el de los distintos clorofenoles en las emisiones de incineración en planta piloto. De los resultados obtenidos los autores sugirieron que el acoplamiento del 2,3,4,5,6-Cl<sub>5</sub>Ph y/o 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph con el 2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Ph para dar HxCDDs y HpCDFs podría ser la vía más importante para la formación de PCDD/Fs a partir de precursores. Esto concordaría con los altos rendimientos obtenidos de dichos compuestos en el presente trabajo. En cuanto a los altos rendimientos de las OCDD/Fs, serían necesarios otros mecanismos para explicar su formación, como la cloración directa de las dioxinas y furanos hexa- y heptaclorados.

# 7.4. POLICLOROPRENO

# 7.4.1. Condiciones de operación

Las condiciones de operación estudiadas para el PCP se detallan en la Tabla 7-12. Se realizaron experimentos a cuatro temperaturas nominales distintas (500, 700, 850 y 1000°C) como en el caso del PVC, tanto en pirólisis como en combustión. El análisis de los gases y compuestos volátiles se llevó a cabo para las ocho condiciones de operación, mientras que los compuestos semivolátiles (entre ellos, los clorobencenos y clorofenoles) se determinaron a dos temperaturas, 500 y 850°C. Por último, el análisis de PCDD/Fs se realizó a 850°C en pirólisis y combustión, del mismo modo que en el caso del PVC.

Б	Temp.	Masa	C	Relación	τ	$\tau_{max}$		Análisis	
Experimento	nominal (°C)	(mg)	Gas	(λ)	(s)	(s)	gases y volátiles	semivol.	PCDD/Fs
PC-P500	500	25	N <sub>2</sub>	0	18	5.5	Х	Х	
PC-P700	700	30	N <sub>2</sub>	0	12	4	Х		
PC-P850	850	28	N <sub>2</sub>	0	10	3.5	Х	Х	Х
PC-P1000	1000	31	$N_2$	0	9	3	Х		
PC-C500	500	28	Aire	0.74	18	5.5	Х	Х	
PC-C700	700	27	Aire	0.76	12	4	X		
PC-C850	850	30	Aire	0.69	10	3.5	Х	Х	X
PC-C1000	1000	28	Aire	0.74	9	3	X		

Tabla 7-12. Experimentos realizados de pirólisis y combustión de PCP

# 7.4.2. Resultados y discusión de compuestos no clorados

En la pirólisis y combustión de PCP se han identificado y cuantificado cerca de doscientos compuestos distintos en total, independientemente de la determinación selectiva de clorobencenos, clorofenoles y PCDD/Fs que se presenta en el apartado 7.4.3.

Los compuestos gaseosos mayoritarios han sido el dióxido y monóxido de carbono en combustión, y el metano, etileno, benceno, tolueno y 1,3-butadieno en pirólisis, por este orden. En cuanto a los compuestos semivolátiles, no sólo los hidrocarburos monoaromáticos sustituidos y los poliaromáticos son los más destacables como en el caso del PVC, sino que

determinados compuestos aromáticos clorados como los clorometilbencenos o el clorodimetilbenceno aparecen en cantidades apreciables, principalmente en pirólisis.

# 7.4.2.1. Gases y compuestos volátiles

En la Tabla 7-13 se presentan los resultados del análisis de CO<sub>2</sub>, CO e hidrocarburos ligeros determinados en la pirólisis y combustión del PCP. Los hidrocarburos alifáticos identificados se encuentran en el rango de C<sub>1</sub> a C<sub>7</sub> (desde metano a 1-hepteno), y los hidrocarburos aromáticos son el benceno, tolueno y los xilenos. Como en anteriores ocasiones, el grupo de "otros" corresponde a todos los compuestos que no han podido ser identificados al no disponerse de un patrón de los mismos, y aquí se podría incluir tanto a hidrocarburos alifáticos ligeros como, presumiblemente, a hidrocarburos clorados ligeros como el 2-cloro-1-propeno o el 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno), pues estos últimos se han identificado a 600°C (Kaminsky *y col.*, 2001). En el apartado 6.4 correspondiente al estudio cinético de la degradación térmica del PCP, el análisis por TG-MS no reveló la presencia del cloropreno debido, probablemente, a la condensación del mismo y a la pequeña cantidad de muestra utilizada.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Experimento	PC-	PC-	PC-	PC-	PC-	PC-	PC-	PC-						
	<i>P500</i>	P700	P850	<i>P1000</i>	<i>C500</i>	<i>C700</i>	<i>C</i> 850	<i>C1000</i>		Tip	0	Fórmula	DМ	$TE(^{OC})$
Relación de $O_2(\lambda)$	0	0	0	0	0.74	0.76	0.69	0.74				Гогтини	1 1/1	IL(C)
Compuesto			mg	compues	to / kg mu	estra (ppm)	)		Р	С	P a C			
monóxido de carbono	nd	nd	nd	nd	185000	315400	185200	241700			oA	CO	28	-192
dióxido de carbono	18180	9150	16230	21900	581400	1595700	1792700	1509600		A'	oA	CO <sub>2</sub>	44	-78
metano	4150	14240	21490	20610	7820	2860	960	3730	А		oD	CH <sub>4</sub>	16	-161
etano	3040	3560	440	65	3060	17	nd	nd	М	D'	oD	$C_2H_6$	30	-89
etileno	2120	7230	12840	2730	3370	540	38	220	20 M D' oD nd D D' oD		oD	$C_2H_4$	28	-104
propano	970	330	nd	nd	830	nd	nd	nd	D	D'	oD	$C_3H_8$	44	-42
propileno	1410	3250	680	25	1700	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_3H_6$	42	-47
isobutano	nd	nd	nd	nd	26	nd	nd	nd		D'	oA	$C_4H_{10}$	58	-12
acetileno	nd	210	1680	5890	180	840	510	1310	А	A'		$C_2H_2$	26	-28
n-butano	360	75	130	73	270	nd	nd	nd	D	D'	oD	$C_4H_{10}$	58	0
1-buteno + trans-2-buteno	710	520	nd	nd	680	57	nd	nd	D	D'	oD	$C_4H_8$	56	
isobuteno	110	190	nd	nd	91	nd	nd	nd	М	D'	oD	$C_4H_8$	56	-7
cis-2-buteno	140	120	nd	nd	110	nd	nd	nd	D	D'	oD	$C_4H_8$	56	4
isopentano	120	nd	nd	nd	60	nd	nd	nd	D	D'	oD	$C_{5}H_{12}$	72	30
n-pentano + propino	1490	900	nd	nd	490	nd	nd	nd	D	D'	oD			
1,3-butadieno	720	5470	1450	86	1080	36	nd	nd	М	D'	oD	$C_4H_6$	54	-4
1-penteno	150	nd	nd	nd	95	nd	nd	nd	D	D'	oD	C5H10	70	30
2-butino	55	650	nd	nd	60	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54	27
1-butino	61	170	nd	nd	40	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54	8
n-hexano	390	1350	140	nd	290	nd	120	nd	М		oD	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	69
1-hexeno	100	nd	nd	nd	37	nd	nd	nd	D	D'	oD	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	63

Tabla 7-13. Gases y compuestos volátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

20	Tabla 7-13 (cont). Gases y compuestos volátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP   PC- PC- PC- PC- PC- PC-													
Experimento	PC- P500	РС- Р700	PC- P850	РС- Р1000	РС- С500	РС- С700	РС- С850	РС- С1000		Tip	00			
Relación de $O_2$ ( $\lambda$	) 0	0	0	0	0.74	0.76	0.69	0.74		Î		Fórmula	PM	<i>TE (°C)</i>
Compuesto			mg	compues	to / kg mu	estra (ppm)	)		Р	С	P a C			
n-heptano	41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	98
benceno	1010	4440	8390	11640	1370	730	130	680	Α		oD	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	80
1-hepteno	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	93
tolueno	1480	3410	3900	230	1440	360	160	82	М	D'	oD	$C_7H_8$	92	111
xilenos (p-,m-,o-)	1140	1760	790	nd	720	nd	nd	nd	М	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	138-144
otros	13840	9160	3320	400	8240	530	110	nd	D	D'	oD			
total hidrocarburo ligeros	<sup>s</sup> 33660	57020	55250	41740	32060	5960	2030	6020			оD			

Tabla 7-13 (cont). Gases y compuestos volátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

nd: no detectado (< 10 ppm)

# 7.4.2.2. Compuestos semivolátiles

Los rendimientos obtenidos para los compuestos semivolátiles en el caso del PCP se muestran en la Tabla 7-14. Estos resultados incluyen tanto a los compuestos semivolátiles detectados por GC/MS en modo *scan* como a los 16 PAHs cuantificados en modo SIR. Los rendimientos de clorobencenos, clorofenoles y PCDD/Fs analizados selectivamente se presentan en posteriores apartados. Sin embargo, se puede apreciar que en la Tabla 7-14 se han identificado compuestos como el monoclorobenceno y el 1,3-diclorobenceno. Esto se debe a que estos compuestos se han obtenido con rendimientos tan elevados que ha sido posible su determinación en modo *scan*, aunque lógicamente la cuantificación más fiable corresponde a la del análisis selectivo de clorobencenos.

Los compuestos obtenidos en la pirólisis y combustión de PCP se han clasificado en los mismos grupos que en el caso del PVC:

- Hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, tales como el etilbenceno, xilenos, estireno, etilmetilbencenos o metilestirenos, entre otros.
- PAHs de dos a seis anillos aromáticos y algunos derivados hidrogenados de PAHs, desde el indeno hasta el benzo(ghi)perileno, siendo el naftaleno, fenantreno, fluoreno, indeno y acenaftileno, en este orden, los obtenidos con rendimientos más altos. La mayor parte de los PAHs son metil- o etil-sustituidos, como en el caso del PVC.
- Hidrocarburos clorados, de carácter aromático. Llama la atención la cantidad de compuestos aromáticos clorados identificados en modo *scan*, siendo los rendimientos totales de éstos notablemente mayores que en el caso del PVC. Se han identificado derivados clorados de compuestos monoaromáticos, como clorobencenos, clorometilbencenos o cloroetilbencenos, y derivados clorados de PAHs, tales como cloronaftalenos, clorobifenilos o cloroantracenos/clorofenantrenos. En las tablas de resultados este grupo de compuestos se ha resaltado en color rojo.
- Hidrocarburos parcialmente oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos como el ácido benzoico, y aldehídos, cetonas y alcoholes como el benzaldehído, 2-ciclopenten-1-ona y el fenol, respectivamente. Este grupo de compuestos se ha señalado con color verde en las tablas de resultados.

Experimento		PC-	PC-	PC-	PC-							
Experimento		P500	P850	C500	<i>C850</i>		Tipo		E /	עת	TE(QC)	índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0.74	0.69		1	1	Formula	PM	IE(C)	Lee
Compuesto		mg con	npuesto / k	kg muestra	(ppm)	P	С	P a C				
4-cloro-2-butanona	c	nd	nd	480	nd		D'	oA	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ClO	107		96.9
2-ciclopenten-1-ona	c	nd	nd	240	nd		D'	oA	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	82	136	102.1
monoclorobenceno	b	680	3130	1520	nd	А	D'		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	113	132	107.8
etilbenceno	b	560	nd	670	nd	D	D'	oA	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	136	113.8
p-xileno	b	840	1480	980	nd	А	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	138	116.8
feniletino	b	nd	1280	nd	nd	А		oD	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	102	144	119.2
estireno	b	1540	3690	1690	220	А	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104	145	124.0
o-xileno	c	1410	1080	960	nd	D	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	144	124.8
1-cloro-2-metilbenceno	c	200	660	210	nd	Α	D'	oD	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	127	159	143.1
1-cloro-3-metilbenceno	b	830	1930	950	nd	А	D'	oD	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	127	162	143.9
1-cloro-4-metilbenceno	b	410	710	380	nd	А	D'	oD	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl	127	162	144.8
benzaldehído	b	nd	nd	660	nd	d'	D'	oA	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	179	145.5
n-propilbenceno	e	320	nd	320	nd	D	D'	am	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	159	146.4
1-etil-3-metilbenceno	b	380	nd	320	nd	D	D'	0010	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	161	146.8
1,3,5-trimetilbenceno	c	400	nd	500	nd	D	D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	165	151.5
1-etil-2-metilbenceno	c	380	140	430	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	165	155.2
alfa-metilestireno	c	nd	150	nd	nd	А		oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	165	155.4
o-metilestireno	c	360	200	600	nd	D	D'		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	168	155.8
1,3-diclorobenceno	c,e	220	220	240	nd		D'	oD	$C_6H_4Cl_2$	147	173	158.3
1,2,4-trimetilbenceno	с	270	nd	190	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	169	162.8
p-metilestireno	d	160	nd	230	nd	D	D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	171	163.7
1-propenilbenceno (trans)	c	700	nd	440	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	176	166.1
(cloroetinil)-benceno	b	nd	230	nd	nd	А		oD	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl	137		167.0

Tabla 7-14. Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

Experimento		PC- P500	PC- P850	РС- С500	РС- С850		Tipo	,				índice
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0.74	0.69		1		Fórmula	PM	TE (°C)	Lee
Compuesto		mg cor	npuesto / I	kg muestra	ı (ppm)	Р	С	P a C				
indeno	e	800	2800	950	nd	Α	D'		C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	116	182	168.3
1-cloro-3-etilbenceno	c	800	nd	540	nd	D	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	141	184	169.5
1-cloro-4-etilbenceno	c	220	nd	420	nd	D	D'	oA	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	141	185	170.5
4-cloro-1,2-dimetilbenceno	c	180	360	330	nd	Α	D'		C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	141	222	171.7
(2-cloroetenil)-benceno	c	490	700	1110	nd	Α	D'		C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl	139		174.4
1-cloro-4-vinilbenceno	c	230	380	690	nd	Α	D'		C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl	139	192	175.2
etilestireno/ aliltolueno/ similar	b	490	510	670	460		D'		C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132		177.9
clorodimetilbenceno	b	2700	1010	1400	nd	D	D'	oD	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl	141		178.7
etilestireno/ aliltolueno/ similar	b	280	160	280	110	D	D'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132		179.7
etilestireno/ aliltolueno/ similar	b	310	nd	420	nd	D	D'	oA	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132		190.3
1-metil-1H-indeno	c,e	190	75	97	nd	D	D'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		192.4
etilestireno/ aliltolueno/ similar	c	710	nd	290	nd	D	D'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132		192.6
ácido benzoico	c,e	260	2770	430	410	Α			C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122	249	193.7
1,2-dihidronaftaleno	c,e	360	nd	340	nd	D	D'	rant	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130		193.8
clorobenzofurano	b	nd	nd	390	nd		D'	oA	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ClO	153		194.5
1,4-dihidronaftaleno	c,e	240	nd	180	nd	D	D'	oD	$C_{10}H_{10}$	130	212	195.8
clorotrimetilbenceno	c	210	nd	150	nd	D	D'	oD	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl	155		197.8
(cloropropenil)-benceno/ similar	с	140	nd	260	nd	D	D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl	153		198.5
naftaleno	a,b,e	620	17160	810	2	Α	D'	oD	C10H8	128	218	200.0
1,2-dimetilindano	c	190	nd	150	nd	D	D'		$C_{11}H_{14}$	146		202.6
1-cloro-5-(1-clorovinil)- ciclohexeno	b	870	nd	640	nd	D	D'	oD	$C_8H_{10}Cl_2$	177		210.3
1-cloro-4-(1-clorovinil)- ciclohexeno	b	5920	nd	3780	nd	D	D'	oD	$C_8H_{10}Cl_2$	177		211.0

Tabla 7-14 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

296

Tabla 7-14 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

Experimento		PC- P500	PC- P850	PC- C500	<i>PC-</i> <i>C</i> 850		Tinc					/ 1.
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0.74	0.69		Tipo		Fórmula	PM	TE (°C)	indice Lee
Compuesto		mg coi	npuesto / l	kg muestra	(ppm)	Р	С	P a C	-			
dicloroestireno	c	nd	nd	120	nd		D'	oA	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	173		212.2
dimetilindeno/ similar	с	160	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	144		211.8
1-butinilbenceno	d	170	nd	150	nd	D	D'		C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130	202	213.0
dimetilindeno/ similar	с	140	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	144		213.9
dimetilindeno/ similar	с	190	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	144		215.1
dimetilindeno/ similar	с	260	nd	140	nd	D	D'	oD	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	144		215.9
dimetilindeno/ similar	с	79	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	144		217.6
benzocicloheptatrieno	d	91	nd	130	nd	D	D'	oA	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142		217.7
1-fenil-2-propen-1-ona	с	nd	nd	190	nd		D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	132		218.6
dimetilindano	с	130	nd	60	nd	D	D'	oD	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146		219.2
dimetilindeno/ similar	с	110	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	144		221.4
2-metilnaftaleno	c,e	350	2120	280	nd	А	D'	oD	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	241	221.7
etil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	с	81	nd	35	nd	D	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	160		223.0
trimetilindeno/ similar	с	45	nd	nd	nd	D	120	oD	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	158		223.5
1-metilnaftaleno	c,e	430	1610	440	nd	Α	D'	oD	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	242	224.9
trimetilindano	d	100	nd	nd nd	nd	D	Δli	oD	-C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	160		227.6
trimetilindeno/ similar	d	120	nd	nd	nd	D	1 711	oD	$C_{12}H_{14}$	158		231.3
trimetilindeno/ similar	d	120	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	158		233.7
bifenilo	c,e	76	630	80	nd	Α	D'	oD	$C_{12}H_{10}$	154	255	236.6
2-cloronaftaleno	c,e	94	830	150	nd	Α	D'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	163	256	236.7
1-cloronaftaleno	c,e	74	630	120	nd	Α	D'	oD	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	163	263	237.4
2-etilnaftaleno	c,e	180	43	110	nd	D	D'	oD	$C_{12}H_{12}$	156	254	239.5
1-etilnaftaleno	c,e	140	nd	110	nd	D	D'	oD	$C_{12}H_{12}$	156	267	240.1
bifenileno	с	nd	72	nd	nd	Α		oD	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152		241.2

Experimento		PC-	PC-	<i>PC-</i>	<i>PC-</i>		Time					
Relación de $O_2(\lambda)$		<i>F 300</i>	$\frac{1830}{0}$	0.74	0.69		Про		Fórmula	PM	TE (°C)	índice Lee
Compuesto		mg cor	npuesto / l	kg muestra	(ppm)	Р	С	P a C	-			Lee
cloruro de 3-fenil-2-propenoilo	d	nd	nd	56	nd		D'	oA	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ClO	166		241.2
2,6-dimetilnaftaleno	c,e	59	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	263	241.4
2,7-dimetilnaftaleno	c,e	69	110	49	nd	Α	D'	oD	$C_{12}H_{12}$	156	263	241.7
1-vinilnaftaleno	с	80	35	nd	nd	D		oD	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154		242.8
1,3-dimetilnaftaleno	c,e	180	160	140	nd	D	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	263	244.0
1,7-/ 1,6-dimetilnaftaleno	d	160	110	120	nd	D	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	265	244.7
2-vinilnaftaleno	c,e	110	260	120	nd	Α	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154		245.6
2,3-/ 1,4-dimetilnaftaleno	c	110	44	130	nd	D	D'		C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156		247.4
1,5-dimetilnaftaleno	c,e	140	42	110	nd	D	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	265	248.0
acenaftileno	a,b,e	83	2410	110	nd	Α	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	265	249.4
1,2-dimetilnaftaleno	c,e	190	nd	120	nd	D	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	267	250.1
acenafteno	a,b,e	180	350	70	nd	Α	D'	oD	$C_{12}H_{10}$	154	279	255.2
diclorodimetilfenol	d	74	230	79	nd	Α	D'	oD	C7H6Cl2O	177		256.0
di-tert-butilfenol	d	97	160	150	57	A	D'	rant	$C_{14}H_{22}O$	206		257.0
trimetilnaftaleno	d	59	nd	47	nd	D	D'		C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170		257.9
diclorodimetilfenol	d	nd	74	nd	nd	Α	Ali	oD	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O	177		258.7
trimetilnaftaleno	d	100	nd	83	nd	D	D'	cuit	$C_{13}H_{14}$	170		258.8
diclorodimetilfenol	d	nd	55	nd	nd	Α		oD	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O	177		259.5
1-isopropenilnaftaleno	d	67	nd	31	nd	D	D'	oD	$C_{13}H_{12}$	168		259.5
diclorodimetilfenol	d	nd	58	nd	nd	Α		oD	C7H6Cl2O	177		260.5
1,3-hexadienilbenceno	d	160	nd	110	nd	D	D'	oD	$C_{12}H_{14}$	158		260.7
trimetilnaftaleno	d	52	nd	52	nd	D	D'		C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170		261.8
trimetilnaftaleno	c	57	nd	30	nd	D	D'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	170		264.8
3-clorobifenilo	c	29	180	82	nd	Α	D'	oD	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl	189	285	268.4

Tabla 7-14 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

Tabla 7-14 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

Experimento		РС- Р500	РС- Р850	РС- С500	РС- C850		Tipo	,				índica
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0.74	0.69		·I ·		Fórmula	PM	TE (°C)	Lee
Compuesto		mg con	npuesto / k	kg muestra	(ppm)	Р	С	P a C				
4-clorobifenilo	b	nd	140	nd	nd	А		oD	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl	189	291	269.5
tetrametilnaftaleno	c	150	nd	160	nd	D	D'		C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	184		270.2
fluoreno	a,b,e	190	3510	150	nd	Α	D'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	295	270.9
metilbifenilo/ similar	с	79	69	nd	nd			oD	$C_{13}H_{12}$	168	260	272.9
metilbifenilo/ similar	c	260	140	140	nd	D	D'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168	260	273.9
metilbifenilo/ similar	c	86	51	67	nd	D	D'	oD	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168	260	274.9
1,4-dihidrofluoreno	d	nd	100	nd	nd	А		oD	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	168		277.4
dimetilbifenilo	d	150	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182		280.6
9,10-dihidroantraceno	c,e	nd	66	nd	nd	Α		oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180	312	284.9
2-metilfluoreno	d,e	nd	150	nd	nd	Α		oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180	318	288.1
difeniletileno	d,e	140	nd	77	nd	D	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180	270	289.1
1-metilfluoreno	d,e	100	83	46	nd	D	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>	180		290.8
dimetilbifenilo	d	46	nd	nd	nd	D	-	oD	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182		293.1
dimetilbifenilo	с	74	nd	-38	nd	D	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182		293.3
dimetilbifenilo	с	130	nd	77	nd	D	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182		294.1
dimetilbifenilo	d	100	nd	nd	nd	D	Δli	oD	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182		296.5
dimetilbifenilo	d	57	nd	36	nd	D	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	182		297.2
fenantreno	a,b,e	97	4810	140	2	Α	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	340	300.0
antraceno	a,b,e	48	1480	27	nd	Α	D'	oD	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	340	301.8
dimetilfluoreno	c	120	nd	63	nd	D	D'	oD	C15H14	194		307.6
1-fenilnaftaleno	b,e	nd	97	nd	nd	Α		oD	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204	325	312.2
metilantraceno/ metilfenantreno	c	nd	40	nd	nd	А		oD	$C_{15}H_{12}$	192		313.4
dimetilfluoreno	d	110	nd	nd	nd	D		oD	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub>	194		313.5
3-metilfenantreno	c,e	nd	240	nd	nd	Α		oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		318.8

Experimento		РС- Р500	РС- Р850	РС- С500	РС- С850	Тіро		Fórmula PM		índice		
Relación de $O_2(\lambda)$		0	0	0.74	0.69				PM	TE (°C)	Lee	
Compuesto		mg compuesto / kg muestra (ppm)				Р	С	P a C				
2-metilfenantreno	c,e	nd	350	nd	nd	Α		oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		319.8
2-metilantraceno	c,e	nd	110	nd	nd	Α		oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192		321.3
dimetilfluoreno	d	89	nd	24	nd	D	D'	oD	$C_{15}H_{14}$	194		321.6
benzo(def)fluoreno	c,e	nd	660	nd	nd	Α		oD	$C_{15}H_{10}$	190	353	322.8
9-metilfenantreno	d,e	59	nd	48	nd	D	D'		$C_{15}H_{12}$	192		323.2
1-metilantraceno	c,e	61	370	110	nd	Α	D'	oD	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	192	363	323.8
2-fenilnaftaleno	b,e	nd	330	nd	nd	Α		oD	$C_{16}H_{12}$	204	346	330.4
cloroantraceno/ clorofenantreno	b	nd	100	nd	nd	Α		oD	C14H9Cl	213		332.5
heptametil-3-fenil-1,4- ciclohexadieno	d	340	nd	190	nd	D	D'	oD	$C_{19}H_{26}$	254		332.5
cloroantraceno/ clorofenantreno	b	nd	160	nd	nd	Α		oD	C14H9Cl	213		333.9
heptametil-3-fenil-1,4- ciclohexadieno	d	320	nd	81	nd	D	D'	oD	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	254		335.0
cloroantraceno/ clorofenantreno	b	nd	- 190	• nd	nd	Α	1	oD	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl	213		335.6
heptametil-3-fenil-1,4- ciclohexadieno	d	540	nd	130	nd	D	D'	oD	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	254		337.7
heptametil-3-fenil-1,4- ciclohexadieno	d	440	nd	160	nd	D	-D'	oD	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>	254		342.9
fluoranteno	a,b,e	27	1430	40	3	Α	D'	oD	$C_{16}H_{10}$	202	375	345.0
2-bencilnaftaleno	d,e	nd	59	nd	nd	Α		oD	$C_{17}H_{14}$	218		346.8
acefenantrileno/ aceantrileno	d	nd	160	nd	nd	Α		oD	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202		348.7
diisopropilbifenilo	c	77	nd	67	nd	D	D'		C <sub>18</sub> H <sub>22</sub>	238		349.2
difenilfulveno	d	nd	39	nd	nd	Α		oD	$C_{18}H_{14}$	230		350.0
1-fenil-1,3,3-trimetilindano	d	140	nd	190	nd	D	D'	oA	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	236	309	350.1
acefenantrileno/ aceantrileno	d	nd	43	nd	nd	Α		oD	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202		351.4
pireno	a,b,e	30	1270	26	6	Α	D'	oD	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	404	353.1

Tabla 7-14 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

Tabla 7-14 (cont). Compuestos semivolátiles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

Experimento		<i>PC</i> -	PC-	<i>PC-</i>	PC-							
		<i>P500</i>	<u>P850</u>	0.74	C850	Tipo		Fórmula PM	PM	TE (°C)	índice	
Relacion de $O_2(\lambda)$		0	0	0.74	0.09				1 1/1		Lee	
Compuesto		mg con	npuesto / I	kg muestra	ı (ppm)	P	C	P a C				
vinilantraceno/ similar	d	nd	110	nd	nd	A		oD	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	204		353.8
2-metilfluoranteno	c	nd	160	nd	nd	Α		oD	$C_{17}H_{12}$	216		362.7
benzo(a)fluoreno	c,e	nd	97	nd	nd	Α		oD	$C_{17}H_{12}$	216	413	366.0
benzo(c)luoreno	c,e	nd	580	nd	nd	Α		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		366.6
1-metil-7-(1-metiletil)- fenantreno	c,e	130	nd	630	nd	D	D'	oA	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub>	234		366.6
benzo(b)fluoreno	c,e	nd	540	nd	nd	Α		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216	401	369.2
metilpireno	c	nd	180	nd	nd	Α		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		370.2
metilpireno	c	nd	100	nd	nd	Α		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		373.7
metilpireno	c	nd	96	nd	nd	A		oD	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	216		374.8
benzo(ghi)fluoranteno	c,e	nd	350	nd	nd	Α		oD	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	226		391.3
benzo(a)antraceno	a,b,e	26	1180	21	nd	А	D'	oD	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	438	398.3
criseno	a,b,e	16	1000	17	nd	А	D'	oD	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	448	400.0
naftaceno	d,e	nd	180	nd	nd	A	10	oD	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228		402.2
benzantrenona	c,e	nd	99	nd	nd	A	Ia	oD	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	230		403.3
metilbenz(a)antraceno/ metilcriseno	c	nd	180	nd	nd	Α	Ali	oD	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242		410.6
metilbenz(a)antraceno/ metilcriseno	c	nd	92	nd	nd	А		oD	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	242		411.5
fenilfenantreno/ similar	d	nd	140	nd	nd	Α		oD	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254		413.1
ciclopentacriseno/ similar	d	nd	150	nd	nd	Α		oD	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>	240		414.3
fenilfenantreno/ similar	d	nd	100	nd	nd	Α		oD	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub>	254		416.6
benzo(b)fluoranteno	a,b,e	nd	380	nd	nd	А		oD	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	480	429.3
benzo(k)fluoranteno	a,b,e	nd	500	nd	nd	Α		oD	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	480	429.8
benzo(a)fluoranteno	d,e	nd	130	nd	nd	Α		oD	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252		432.6

índice	
Lee	
438.1	
439.8	
442.9	
448.7	ר. חד
450.1	STU
488.2	OID
492.4	DE
500.0	LAS
	EMI
	NOIS
	IES I
	EN L
	A PI
	ЧÓГ
	SIS
	YC
	DMB
	UST
	ÓN L
	DEL
	so
	MAT

TE (°C)

492

495

536

524

500

PM

252

252

252

266

266

276

278

276

Tabla 7-14 (cont).	Compuestos	semivolátiles	analizados er	n la pirólisis	v combustión de P	CP
1 4014 1 1 1 (00110)	0011100100	oon oo on alloo	andneddoo or	, ia pii 0ii0i0	,	0.

Р

А

А

А

А

А

А

А

А

A

А

Α

D

Tipo

C

D'

D'

D'

D'

P a C

oD

oD

oD

oD

oD

oD

oD

oD

оD

oD

Fórmula

 $C_{20}H_{12}$ 

 $C_{20}H_{12}$ 

 $C_{20}H_{12}$ 

 $C_{21}H_{14}$ 

 $C_{21}H_{14}$ 

 $C_{22}H_{12}$ 

 $C_{22}H_{14}$ 

 $C_{22}H_{12}$ 

PC-

*C*850

0.69

nd

nd

nd

nd

nd

nd

nd

nd

1260

nd

790

470

nd

a: cuantificado con patrón del propio compuesto

b: cuantificado con patrón interno y factor de comparación (FC) mayor de 900

PC-

P500

0

nd

nd

nd

nd

nd

nd

nd

nd

nd

35240

20520

14370

350

с

a,b,e

d.e

с

с

a,b,e

a,b,e

a,b,e

PC-

P850

0

mg compuesto / kg muestra (ppm)

310

600

120

160

280

400

41

280

75820

60820

3030

11970

nd

PC-

C500

0.74

nd

nd

nd

nd

nd

nd

nd

nd

nd

32880

17110

1670

14100

c: con patrón interno v FC entre 800 v 900

Experimento

Relación de  $O_2(\lambda)$ 

Compuesto

benzo(e)pireno

benzo(a)pireno

metilperileno/ similar

metilperileno/ similar

dibenz(a,h)antraceno

benzo(g,h,i)perileno

total semivolátiles

total alifáticos

total aromáticos

total oxigenados

total clorados

indeno(1,2,3-cd)pireno

perileno

d: con patrón interno y FC entre 700 y 800

e: desviación del índice de Lee calculado menor del 2%

nd: no detectado (< 2 ppm)
# 7.4.2.3. Efecto de la relación de oxígeno

Para estudiar el efecto de la relación de oxígeno en los rendimientos de los compuestos obtenidos en la pirólisis y combustión de PCP, éstos se han clasificado como tipo oA u oD en función de si su rendimiento aumenta o disminuye, respectivamente, al pasar de condiciones pirolíticas a oxidativas. Como en el caso del PVC, a una temperatura dada no se han realizado experimentos con distintas relaciones de oxígeno, por lo que no es posible identificar un comportamiento tipo oM (rendimiento máximo a una relación de oxígeno intermedia).

En la Figura 7-24 se muestran los rendimientos a 500°C de algunos compuestos *tipo oA* identificados. A este grupo pertenecen el dióxido y monóxido de carbono, la mayoría de los pocos compuestos oxigenados que aparecen (básicamente a 500°C), varios hidrocarburos volátiles a 500°C como el metano, etileno, propileno o benceno, y la mayoría de hidrocarburos monoaromáticos sustituidos a 500°C (etilbenceno, estireno, orto- y parametilestireno, etc.) y de hidrocarburos monoaromáticos clorados que aparecen a 500°C (clorometilbencenos, 1-cloro-4-vinilbenceno, etc.). El comportamiento de todos ellos es similar al observado para el PVC excepto en el caso de los hidrocarburos monoaromáticos a 500°C, que con aquél presentan comportamiento tipo oD. De todos modos, las diferencias entre los rendimientos de pirólisis y combustión a 500°C para estos compuestos no son significativas en la mayoría de los casos. También pertenece a este grupo el total de "otros" compuestos volátiles sin identificar.



Figura 7-24. Rendimiento de algunos compuestos tipo oA frente a la relación de oxígeno en la pirólisis y combustión de PCP

Los compuestos incluidos en el *tipo oD* corresponden a los hidrocarburos volátiles en general (excepto los de tipo oA a 500°C), algún compuesto oxigenado a 850°C como el ácido benzoico, los compuestos monoaromáticos sustituidos a 850°C, todos los PAHs en general, algún hidrocarburo monoaromático clorado a 500°C y la mayoría de los hidrocarburos poliaromáticos clorados, que aparecen a 850°C. En la Figura 7-25 se muestran los rendimientos de algunos de ellos a 850°C. Excepto alguno de los compuestos oxigenados, los compuestos que son tipo oD para el PCP también lo son para el PVC.



Figura 7-25. Rendimiento de algunos compuestos tipo oD frente a la relación de oxígeno en la pirólisis y combustión de PCP

El hecho de que en la pirólisis de PCP se formen muchos más hidrocarburos clorados poliaromáticos y en mayores cantidades que en la pirólisis de PVC podría estar relacionado con que, en el segundo caso, en la descomposición térmica primaria del polímero prácticamente el 100% del cloro del PVC se libera como cloruro de hidrógeno, por lo que apenas se forman compuestos clorados como pudiera ser el monómero cloruro de vinilo. Sin embargo, en el caso del PCP, la proporción de cloro que se libera como HCl es menor, y así, por ejemplo, un producto importante de la descomposición primaria es el cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno). La presencia de 2-cloro-1,3-butadieno podría conducir a la formación de compuestos aromáticos clorados a través de reacciones de tipo Diels-Alder (Kaminsky *y col.*, 2001).

En el caso del PCP, los rendimientos obtenidos a 500°C en ausencia y presencia de oxígeno tanto del total de compuestos volátiles como del de semivolátiles son prácticamente iguales. Por otra parte, el rendimiento total de compuestos semivolátiles es máximo en la

pirólisis a 850°C, con 76000 ppm. El rendimiento del naftaleno representa aproximadamente el 50% del total de los 16 PAHs, excepto en la combustión a 850°C, donde únicamente contribuye con un 15%, si bien en este caso los rendimientos de todos los compuestos son muy reducidos.

# 7.4.2.4. Efecto de la temperatura en pirólisis

Al igual que se ha realizado en el caso del PE y del PVC, los compuestos analizados en la pirólisis de PCP se han clasificado como tipo D, M o A dependiendo de si su rendimiento disminuye, presenta un máximo intermedio o aumenta, respectivamente, con la temperatura. Se ha de tener en cuenta que los experimentos para la determinación de compuestos semivolátiles en el caso del PCP se llevaron a cabo únicamente a dos temperaturas (500 y 850°C), por lo que dichos compuestos únicamente se han podido clasificar como tipo D o A. Con objeto de estimar si alguno de estos compuestos semivolátiles presentaría realmente un comportamiento tipo M disponiendo de datos a temperaturas intermedias en el caso del PCP, se han comparado los resultados aquí obtenidos con los del PVC.

En primer lugar, el grupo de los compuestos considerados *tipo D* incluye a varios hidrocarburos alifáticos volátiles (los mismos que presentan este comportamiento para el PVC, junto con el isopentano, n-heptano y 1-hepteno, no detectados en el caso del PVC), unos cuantos hidrocarburos monoaromáticos sustituidos (1-etil-3-metilbenceno, p-metilestireno, etc.), algunos hidrocarburos poliaromáticos de los menos pesados (dimetilnaftalenos, dimetilbifenilos, etc.) y determinados compuestos aromáticos clorados no muy pesados (cloroetilbencenos, cloropropenilbenceno, etc.). En la Figura 7-26 se muestran algunos ejemplos de los compuestos definidos como tipo D.

Por otra parte, tanto los hidrocarburos alifáticos volátiles como los hidrocarburos semivolátiles aromáticos que son tipo D en el caso del PVC también lo son para el PCP, mientras que en cuanto a los compuestos aromáticos clorados, éstos apenas aparecen en la pirólisis de PVC, por lo que no es posible su comparación. Una proporción importante de los hidrocarburos volátiles tipo D corresponde a los alquenos de más de tres átomos de carbono (2-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, etc.).



Figura 7-26. Rendimiento de algunos compuestos tipo D frente a la temperatura en la pirólisis de PCP

Al grupo de compuestos *tipo M* pertenece la mayor parte de los hidrocarburos volátiles alifáticos, junto con el tolueno y los xilenos. La Figura 7-27 muestra a algunos de ellos. Como ya se ha comentado, este comportamiento únicamente se ha podido observar para compuestos volátiles, no semivolátiles. Los compuestos tipo M presentan el máximo rendimiento a la temperatura de 700°C, excepto en caso del etileno y tolueno, que tienen el máximo a 850°C.



Figura 7-27. Rendimiento de algunos compuestos tipo M frente a la temperatura en la pirólisis de PCP

Finalmente, el grupo de compuestos *tipo A* está formado por el acetileno, metano y benceno en cuanto a hidrocarburos volátiles, junto con algunos hidrocarburos semivolátiles monoaromáticos sustituidos y PAHs más ligeros, la gran mayoría de PAHs intermedios y más pesados, todos los (pocos) compuestos oxigenados que aparecen en pirólisis, como el ácido

benzoico, y varios hidrocarburos semivolátiles aromáticos clorados tanto de los más ligeros como de los más pesados (clorometilbencenos, cloroantracenos/clorofenantrenos, etc.). Dichos compuestos clorados no aparecen en la pirólisis de PVC, como tampoco el acetileno. En el caso del metano apenas hay diferencia entre el rendimiento que presenta en pirólisis a 850°C y el de 1000°C, si bien se ha incluido en el grupo de los compuestos tipo A, al igual que para el PE y el PVC, al ser este comportamiento el esperado, teniendo en cuenta que es un producto final de las reacciones de craqueo.

El resto de grupos de compuestos aquí nombrados sí que aparecen en la pirólisis de PVC, pero en ese caso se incluyen en el tipo M: el benceno y los PAHs más pesados presentan el máximo a 850°C, mientras que para los monoaromáticos sustituidos, los PAHs más ligeros y los compuestos oxigenados esto ocurre a 700°C. Profundizando un poco más en la evolución de los compuestos con un máximo a 700°C en la pirólisis de PVC se observa que el rendimiento de éstos a 850°C es mayor que a 500°C. Por tanto, los resultados de uno y otro polímero están en concordancia, y así, cabría esperar que los compuestos tipo A obtenidos en el caso del PCP y que también se dan en el caso del PVC sean, en realidad, compuestos tipo M, lo cual se podría confirmar realizando experimentos de pirólisis de PCP a 700 y 1000°C. En la Figura 7-28 se presentan algunos ejemplos de este tipo de compuestos.



Figura 7-28. Rendimiento de algunos compuestos tipo A frente a la temperatura en la pirólisis de PCP

Los siete PAHs más tóxicos, como el resto de PAHs, aumentan su rendimiento claramente de 500 a 850°C, pasando de un total de 42 a 4100 ppm. Hay que destacar que estos siete compuestos no se detectaron en los experimentos de combustión a 850°C.

#### 7.4.2.5. Efecto de la temperatura en combustión

Como ya se ha visto anteriormente, en los experimentos de combustión la clasificación viene dada por los tipos D', M' o A' dependiendo de si el rendimiento de un compuesto disminuye, presenta un máximo intermedio o aumenta, respectivamente, cuando la temperatura aumenta. Por supuesto, como ocurre en todos los casos, determinados compuestos no se han clasificado en ninguno de los grupos porque, o bien no presentaban una tendencia clara, o bien porque simplemente no aparecían en las condiciones estudiadas (caso de los PAHs más pesados en combustión). Por otra parte, al igual que en pirólisis, los compuestos semivolátiles se han podido clasificar únicamente como tipo D' o A', al disponer de resultados únicamente a 500 y 850°C.

Prácticamente todos los compuestos identificados en la combustión de PCP y que siguen una de las tres tendencias comentadas presentan un comportamiento *tipo D'* (Figura 7-29). Aquí se incluye a los hidrocarburos volátiles tanto alifáticos (excepto el acetileno) como aromáticos, hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, todos los PAHs que aparecen en los experimentos de combustión, los compuestos aromáticos clorados y los compuestos semivolátiles oxigenados. El comportamiento de los hidrocarburos volátiles y semivolátiles es el mismo que en el caso del PVC (tipo D'), mientras que la diferencia se da en los compuestos oxigenados, que en su mayoría siguen un comportamiento tipo M' en la combustión de PVC con un máximo a 850°C. De todas maneras, en la combustión de PCP se han detectado pocos compuestos oxigenados y en pequeñas cantidades. En cuanto a los hidrocarburos semivolátiles aromáticos, es de destacar que en combustión a 850°C prácticamente todos los PAHs sin excepción desaparecen, y únicamente se han detectado en rendimientos apreciables algunos monoaromáticos sustituidos (estireno, etilestireno/aliltolueno). Como en el caso del PVC, esto se debe a las severas condiciones resultantes de las elevadas temperaturas y una relación de oxígeno relativamente alta, en comparación con la utilizada para el PE.



Figura 7-29. Rendimiento de algunos compuestos tipo D' frente a la temperatura en la combustión de PCP

No se ha observado ningún compuesto con un comportamiento claro tipo M' entre los compuestos volátiles. En el caso del CO<sub>2</sub> ocurre algo similar a lo observado para el PVC, y es que el rendimiento a 1000°C es ligeramente inferior al obtenido a 850°C. Sin embargo, como en aquel caso, se ha optado por incluir al CO<sub>2</sub> dentro del grupo de compuestos *tipo A'*, y así, junto con el acetileno, son los únicos compuestos identificados pertenecientes a este grupo. En la Figura 7-31 se han representado los rendimientos de ambos compuestos con la temperatura en combustión. Se observa cómo el acetileno no presenta una tendencia creciente constante con la temperatura, por lo que la línea punteada dibujada indica la tendencia general, mientras que en el caso del CO<sub>2</sub> la línea punteada indica la tendencia esperable.



Figura 7-30. Rendimiento de los compuestos tipo A' frente a la temperatura en la combustión de PCP

El acetileno no aparece en los experimentos de PVC, mientras que en el caso del PE los experimentos de combustión realizados a una relación de oxígeno mayor (0.46) concuerdan con la tendencia aquí obtenida, pues se observa en ese caso un aumento del rendimiento con la temperatura, mientras que con los resultados a una relación de oxígeno de 0.19 ocurre lo contrario.

#### 7.4.3. Resultados y discusión de compuestos clorados

En este apartado se presentan los resultados correspondientes al análisis de clorobencenos, clorofenoles y PCDD/Fs en modo SIR, sin incluir al resto de compuestos aromáticos clorados detectados en modo *scan* y a los cuales se ha hecho referencia en el anterior apartado. Hay que destacar que en la bibliografía no se ha encontrado ningún trabajo que estudie la formación de estos compuestos en la pirólisis y combustión de PCP.

#### 7.4.3.1. Clorobencenos

En la Tabla 7-15 y la Figura 7-31 se muestran los rendimientos de todos los isómeros de los clorobencenos obtenidos en los experimentos de pirólisis y combustión de PCP a las dos temperaturas de 500 y 850°C.

Por una parte, el efecto de la temperatura es distinto en pirólisis y en combustión, con un aumento claro del rendimiento total en el primer caso y una gran disminución en el segundo caso. Por otra parte, la presencia de oxígeno favorece la formación de los clorobencenos con mayor número de cloros. En los cuatro experimentos el rendimiento de monoclorobenceno es muy superior al del resto de congéneres, excepto en el experimento de combustión a 850°C, en el cual las cantidades de todos ellos son pequeñas. Los tres isómeros del diclorobenceno también presentan rendimientos notables, siendo el 1,3-diclorobenceno el de mayor rendimiento.

Tal y como sucede en el caso del PVC, el aumento de temperatura en pirólisis favorece la formación de monoclorobenceno, pero a diferencia de lo que ocurre con aquél, este aumento de temperatura también ocasiona un aumento en los rendimientos de los diclorobencenos. Por otra parte, en la pirólisis de PVC a 500°C los rendimientos de diclorobencenos son mayores que los de monoclorobenceno, pero en el PCP ocurre lo contrario.

Experimento	PC-P500	PC-P850 PC-C50		PC-C850			
Isómero	mg compuesto / kg muestra (ppm)						
mono-	865	3880	1720	8.0			
1,3-	200 252		268	4.1			
1,4-	57	100	132	4.3			
1,2-	4.6	14	21	0.89			
1,3,5-	0.075	0.076	3.8	1.4			
1,2,4-	0.56	0.33	28	5.1			
1,2,3-	0.11	0.025	9.7	1.0			
1,2,3,5- +1,2,4,5-	0.090	0.010	13	3.0			
1,2,3,4-	0.013	0.019	8.0	1.3			
penta-	0.046	0.018	5.8	1.4			
hexa-	0.022	0.020	1.1	0.67			
total	1130	4250	2210	31			

Tabla 7-15. Rendimientos de los clorobencenos analizados en la pirólisis y combustión de PCP

nd: no detectado (< 0.010 ppm)

# Jniversidad de Alicante

Debido a la ausencia de experimentos a 700 y 1000°C, no es posible comparar completamente la tendencia con la temperatura de los rendimientos de los clorobencenos para el PVC y el PCP. Así, el importante aumento de los rendimientos de clorobencenos, principalmente de los más clorados, que se da en la combustión de PVC a 700°C, no se ha podido observar en el caso del PCP, pues no se dispone de tales resultados.

Para explicar el aumento de los rendimientos de clorobencenos con la temperatura en pirólisis se ha de tener presente que, en principio, el HCl no es capaz de clorar al benceno, pero el  $Cl_2$  sí, y éste se forma mediante reacción del oxígeno con el HCl. Así, una posible explicación al comportamiento observado en pirólisis podría ser que en estos experimentos no se dieron unas condiciones estrictas de ausencia de oxígeno, por lo que pudo haberse formado  $Cl_2$  que habría reaccionado con el benceno. El aumento de los rendimientos de clorobencenos

se debería, en este caso, a que a 850°C habría sido más importante el aumento del rendimiento de benceno con respecto a 500°C que la disminución de  $Cl_2$  ocasionada por la disminución con la temperatura de la constante de equilibrio de la formación de  $Cl_2$  a partir de HCl. Esta misma explicación podría ser aplicable a los resultados obtenidos en la pirólisis de PVC.



Figura 7-31. Rendimientos de los clorobencenos analizados en la pirólisis (a) y combustión b) de PCP

No obstante, en el caso del PCP la formación de clorobencenos también puede tener lugar por formación directa a partir del polímero o de precursores ligeros clorados. Esta hipótesis está justificada por el hecho de que, mientras que los rendimientos de benceno a 500 y 850°C en la pirólisis de PVC son 22000 y 31000 ppm, respectivamente, y los rendimientos totales de clorobencenos son 160 y 210 ppm a esas mismas temperaturas, en el caso del PCP los rendimientos de benceno son 1000 y 8000 ppm a 500 y 850°C, respectivamente, mientras que los de clorobencenos son 1100 y 4300 ppm a dichas temperaturas. Es decir, que en el caso

del PCP hay mucho menos benceno y sin embargo se han formado clorobencenos con unos rendimientos que son un orden de magnitud mayores que los del PVC, lo que parece indicar que los mecanismos de formación en un caso y en otro no son los mismos, y que en la pirólisis de PCP la formación de benceno no es tan importante para la formación de clorobencenos.

# 7.4.3.2. Clorofenoles

En la Tabla 7-16 y la Figura 7-32 se muestran los rendimientos de los clorofenoles analizados en la pirólisis y combustión del PCP.

Experimento	PC-P500	PC-P850	PC-C500	PC-C850			
Isómero	mg compuesto / kg muestra (ppm)						
2-	2.8	0.14	117	0.85			
3-+4-	nd	nd	nd	nd			
2,3-+2,4-	nd	nd	nd	nd			
2,5-	nd	nd	nd	nd			
2,6-	nd	nd	3.3	0.26			
3,5-	nd	nd	nd	nd			
3,4-	nd	nd	nd	nd			
2,3,5-	nd	nd	12	0.71			
2,4,6-	nd	nd	4.5	0.27			
2,4,5-	nd	nd	nd	nd			
2,3,4-	nd	nd	7.4	0.81			
2,3,6-	nd	nd	4.8	0.53			
3,4,5-	nd	nd	nd	nd			
2,3,5,6-	nd	nd	2.8	0.33			
2,3,4,5- +2,3,4,6-	nd	nd	14	3.2			
penta-	1.6	nd	6.2	2.7			
total	4.5	0.14	170	9.7			

Tabla 7-16. Rendimientos de los clorofenoles analizados en la pirólisis y combustión de PCP

nd: no detectado (< 0.010 ppm)

Lo primero que se puede apreciar a la vista de los resultados obtenidos es que los rendimientos totales de clorofenoles aumentan considerablemente en presencia de oxígeno, principalmente a 500°C. Dicho aumento se podría justificar con el hecho de que la producción tanto de fenol como de  $Cl_2$  se ven favorecidas por la presencia de oxígeno, como ya se comentó en el caso del PVC, puesto que una posible vía de formación de clorofenoles es la cloración de fenol.



Figura 7-32. Rendimientos de los clorofenoles analizados en la pirólisis (a) y combustión (b) de PCP

Por otra parte, en todos los experimentos el isómero detectado con un mayor rendimiento es el 2-clorofenol, y en la pirólisis a 500°C el pentaclorofenol también contribuye de forma importante al rendimiento total. Esto último no se observa en el caso del PVC. Los rendimientos totales obtenidos en la pirólisis de PCP son mayores que los correspondientes del PVC, mientras que en presencia de oxígeno ocurre lo contrario. En cuanto a los

rendimientos de los distintos isómeros obtenidos, no es fácil dar una explicación a éstos similar a la sugerida en el caso del PVC, pues aquí no se observa un predominio claro de los congéneres con un cloro en posición *orto-* respecto al grupo *OH* (excepto en el caso del 2-ClPh), ni de aquellos que presentan simetría estructural respecto a dicho grupo funcional.

# 7.4.3.3. PCDD/Fs

Los rendimientos de los 17 isómeros tóxicos de los PCDD/Fs obtenidos en la pirólisis y combustión de PCP a 850°C se muestran en la Tabla 7-17, tanto en pg/g como en pg I-TEQ/g. Por su parte, los rendimientos totales de cada grupo de congéneres incluyendo a los isómeros tóxicos y no tóxicos se presentan en la Tabla 7-18.

Experimento	PC-P850	PC-C850	PC-P850	PC-C850	
Isómero	pg/g muestra (ppt)		pg I-TEQ/g muestra		
2378-TCDF	1.1	4440	0.11	444	
12378-PeCDF	14	10600	0.67	530	
23478-PeCDF	28	9060	14	4530	
123478-HxCDF	4.5	16080	0.45	1610	
123678-HxCDF	nd	16200	nd	1620	
234678-HxCDF	23	8110	2.3	811	
123789-HxCDF	18	3460	1.8	346	
1234678-HpCDF	19	32430	0.19	324	
1234789-HpCDF	nd	10480	nd	105	
OCDF	51	12900	0.05	13	
2378-TCDD	nd	133	nd	133	
12378-PeCDD	nd	1170	nd	583	
123478-HxCDD	nd	1120	nd	112	
123678-HxCDD	1.1	1060	0.11	106	
123789-HxCDD	25	233	2.5	23	
1234678-HpCDD	nd	3030	nd	30	
OCDD	25	400	0.02	0.40	
Total PCDD/Fs	210	130900	22	11320	

Tabla 7-17. Rendimientos de las PCDD/Fs tóxicas analizadas en la pirólisis y combustión de PCP

nd: no detectado (< 1.0 pg/g)

Los rendimientos totales de PCDD/Fs tóxicos obtenidos para el PCP son de 22 pg I-TEQ/g de muestra en pirólisis y de 11319 pg I-TEQ/g de muestra en combustión. El rendimiento en pirólisis es unas 10 veces menor que para el PVC, mientras que el de combustión es, aproximadamente, 2.5 veces mayor.

Experimento	PC-P850	PC-C850	Experimento	PC-P850	PC-C850	
Congéneres	pg/g muestra (ppt)		Congéneres	pg/g mue	pg/g muestra (ppt)	
total TCDFs	1.1	75390	total TCDDs	nd	5650	
total PeCDFs	464	136290	total PeCDDs	nd	346	
total HxCDFs	45	109970	total HxCDDs	26	12380	
total HpCDFs	632	61130	total HpCDDs	6.7	1610	
OCDF	51	12900	OCDD	25	400	
Total PCDFs	1190	395690	Total PCDDs	57	20380	
Total PCDD+PCDFs	1250	416060				

Tabla 7-18. Rendimientos de las PCDD/Fs totales analizadas en la pirólisis y combustión de PCP

*nd: no detectado (*< 1.0 pg/g)

En el caso del PCP, la distribución de isómeros tóxicos de PCDD/Fs obtenida es distinta no sólo dependiendo de si los resultados se expresan en pg/g o en pg I-TEQ/g, como ocurría con el PVC, sino también entre el experimento de pirólisis y el de combustión. Con los rendimientos en pg/g, los PCDFs predominantes son los PeCDFs, HxCDFs y OCDF (sobre todo el OCDF y el 2,3,4,7,8-PeCDF), y las PCDDs que predominan son la 1,2,3,7,8,9-HxCDD y la OCDD, para el experimento de pirólisis, mientras que en la combustión predominan las HxCDFs y HpCDFs (destacando la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF) y las HxCDDs y HpCDDs (destacando la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD), como se observa en la Figura 7-33. Teniendo en cuenta el total de isómeros tanto tóxicos como no tóxicos, los grupos de congéneres con un mayor rendimiento son los HpCDFs, PeCDFs, HxCDDs y OCDD en pirólisis, y los PeCDFs, HxCDFs, HxCDDs y HpCDDs en combustión.

Si los rendimientos se expresan en pg I-TEQ/g, los grupos de congéneres mayoritarios son los PeCDFs y los HxCDDs (en concreto el 2,3,4,7,8-PeCDF y la 1,2,3,7,8,9-HxCDD) en pirólisis, y los PeCDFs, HxCDFs y la PeCDD (especialmente el 2,3,4,7,8-PeCDF y la 1,2,3,7,8-PeCDF) en combustión.

Los rendimientos totales obtenidos de los PCDFs son mayores que los de las PCDDs, tal y como ocurre en el caso del PVC, siendo éste el comportamiento esperado. La relación entre el total de PCDFs tóxicos y el total de PCDDs tóxicas en este caso es de 3.1 (en pirólisis) y 17.3 (en combustión) si los rendimientos se expresan en pg/g (y de 20.8 y 19.4, respectivamente, considerando el total de isómeros tóxicos y no tóxicos), mientras que en pg I-TEQ/g la misma relación es de 7.5 (pirólisis) y 10.4 (combustión). El cociente entre el rendimiento total (PCDDs+PCDFs) obtenido en combustión y el obtenido en pirólisis es de 630 si los rendimientos vienen en pg/g considerando únicamente a los isómeros tóxicos (o de 333 contando el total de tóxicos y no tóxicos) y de 510 si los rendimientos están en pg I-TEQ/g. En este caso las diferencias son mayores que para el PVC, puesto que en el caso del PCP el perfil de isómeros tóxicos obtenido en pirólisis no muestra una correspondencia con el obtenido en combustión, como ocurre para el PVC.



Figura 7-33. Perfil relativo de los pg/g de PCDD/Fs tóxicas obtenidas en la pirólisis y combustión de PCP

# 7.5. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha llevado a cabo un estudio de los compuestos generados durante la descomposición térmica pirolítica y oxidativa del PE, PVC y del PCP en un horno horizontal a escala de laboratorio a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción. A la vista de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los más de doscientos productos de reacción identificados y cuantificados se han agrupado en: gases, compuestos volátiles (hidrocarburos ligeros alifáticos y monoaromáticos) y compuestos semivolátiles (hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, hidrocarburos poliaromáticos, hidrocarburos alifáticos, compuestos oxigenados y compuestos clorados). Todos ellos se han clasificado según su comportamiento con la relación de oxígeno a una temperatura dada, y en función de su comportamiento con la temperatura tanto en pirólisis como en combustión.
- El aumento de la relación de oxígeno no sólo favorece la formación de hidrocarburos parcialmente oxigenados, sino que también, si la relación de oxígeno no es muy elevada, incrementa los rendimientos de hidrocarburos ligeros a temperaturas bajas y de aromáticos, debido a la formación de especies radicalarias intermedias más reactivas.
- A medida que aumenta la temperatura en pirólisis se favorece la formación los compuestos más estables térmicamente, que son los hidrocarburos poliaromáticos de mayor peso molecular y los hidrocarburos más ligeros, debido a las reacciones de pirosíntesis y craqueo molecular, respectivamente. El craqueo implica la destrucción de los hidrocarburos semivolátiles alifáticos generados como productos primarios de la descomposición térmica del PE.
- El aumento de temperatura en combustión a relaciones de oxígeno bajas tiene un efecto similar al observado en pirólisis. Sin embargo, si la relación de oxígeno es alta, se produce no sólo la destrucción de compuestos poco estables térmicamente como los compuestos semivolátiles alifáticos o los hidrocarburos parcialmente oxigenados, sino también la de los compuestos que en pirólisis son estables térmicamente. Por tanto, la combinación de una relación de oxígeno y temperatura elevadas es eficaz para la eliminación de los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y parcialmente oxigenados.

- En lo que respecta a los hidrocarburos que sólo poseen carbono e hidrógeno en su estructura, se ha observado que la naturaleza de los compuestos obtenidos a bajas temperaturas depende básicamente del material de partida, pues son productos de las reacciones primarias del mismo, pero conforme la temperatura de operación aumenta los compuestos identificados y las tendencias observadas son, por lo general, independientes del material, al ser estos últimos compuestos productos característicos de las reacciones secundarias de craqueo y pirosíntesis de los productos de descomposición primaria.
- Los rendimientos obtenidos de los compuestos clorados (clorobencenos, clorofenoles, PCDD/Fs) han sido mayores en combustión que en pirólisis tanto en el caso del PVC como del PCP. Una de las posibles razones es que las reacciones de cloración de precursores aromáticos no están favorecidas en ausencia de oxígeno. En el caso de los clorofenoles y las PCDD/Fs la presencia de oxígeno favorece su formación por tratarse de compuestos oxigenados.
- Para los clorobencenos y clorofenoles se ha planteado que tanto la cinética como la termodinámica son importantes en los rendimientos de estos compuestos, pero una y otra influyen de forma opuesta a medida que aumenta la temperatura. Una posibilidad es que la formación de clorobencenos y clorofenoles haya tenido lugar, al menos en parte, por cloración de compuestos parcialmente oxigenados distintos del benceno, o bien a partir de la escisión de cadenas residuales del polímero de partida parcialmente cloradas tras la eliminación del cloruro de hidrógeno.
- Los rendimientos totales de PCDFs son significativamente mayores que los totales de PCDDs a 850°C tanto en pirólisis como en combustión para PVC y PCP. En el caso del PVC, los rendimientos de pirólisis son de 6800 pg PCDFs/g y 800 pg PCDDs/g, mientras que en combustión se han obtenido 220000 pg PCDFs/g y 24000 pg PCDDs/g. En cuanto al PCP, en pirólisis se han obtenido 1200 pg PCDFs/g y 60 pg PCDDs/g, y en combustión 400000 pg PCDFs/g y 20000 pg PCDDs/g. En ambos casos, los congéneres con mayor número de cloros son los mayoritarios, aunque los perfiles obtenidos son distintos para uno y otro material. Esto último sugiere que, en este caso, la formación de estos compuestos viene determinada por la naturaleza del material de partida. Por otra parte, cabe llamar la atención sobre la formación de PCDD/Fs en condiciones pirolíticas.

# Estudio de la retención del cloruro de hidrógeno en la pirólisis de PVC

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

# 8. ESTUDIO DE LA RETENCIÓN DEL CLORURO DE HIDRÓGENO EN LA PIRÓLISIS DE PVC

# 8.1. INTRODUCCIÓN

El cloruro de hidrógeno (HCl) constituye una de las emisiones gaseosas más importantes en las instalaciones de valorización energética de residuos sólidos urbanos, debido a la presencia en el alimento de compuestos clorados. Con objeto de minimizar las emisiones a la atmósfera, su retención se lleva a cabo por lo general mediante la utilización de sorbentes basados en calcio para su neutralización en la zona final de la instalación, donde tiene lugar la depuración de los gases de salida de la combustión.

La captura del HCl es necesaria ya que, además de conseguir eliminar este compuesto, que es contaminante por sí mismo (es irritante, corrosivo y contribuye a la lluvia ácida), su presencia ocasiona la formación de compuestos clorados de combustión incompleta tales como hidrocarburos volátiles clorados, clorobencenos, clorofenoles o PCDD/Fs (Lee *y col.*, 1999). En una instalación de combustión de residuos, estos compuestos clorados se pueden generar en la zona final de postcombustión a bajas temperaturas mediante reacciones catalíticas sobre la superfície de cenizas volantes, como ya se ha comentado. Normalmente la adición de un compuesto de calcio a la corriente gaseosa para capturar el HCl tiene lugar en la zona de postcombustión. El inconveniente de inyectar en esta etapa del proceso es que esto no evita la formación de compuestos orgánicos clorados en la zona de combustión. Por tanto, si se consiguiera retener el HCl antes de que el alimento alcanzara las altas temperaturas del horno principal de combustión, se minimizaría la formación de compuestos clorados precursores de los compuestos clorados más tóxicos que se forman en la zona final de bajas temperaturas.

Este estudio se centra en la captura de HCl por medio de compuestos de calcio en la pirólisis conjunta del PVC con cada uno de los compuestos de calcio utilizados. Los experimentos se realizaron en atmósfera inerte y no de aire para eliminar el posible efecto de la reacción del oxígeno del aire con los compuestos utilizados, aunque, evidentemente, en una instalación real de combustión la atmósfera presente contiene oxígeno. De todos modos, este estudio es interesante porque tiene relación con una vía alternativa de tratamiento térmico del PVC a través de dos etapas consecutivas de pirólisis y combustión. Saeed y Zevenhoven (2002) y Zevenhoven *y col.* (2002) han investigado la posible recuperación de PVC mediante

un proceso en dos etapas, tal y como se indica en la Figura 8-1. En el primero de dichos trabajos se estudió la viabilidad económica del proceso propuesto en comparación con una planta de combustión para residuos de PVC, obteniéndose una eficiencia energética mayor.

Tal y como se explicó en el capítulo 6, la descomposición térmica del PVC consta de dos etapas de pérdida de masa principales, una primera entre 200 y 400°C aproximadamente, que supone algo más del 60% de la pérdida de masa del material y en la cual se produce principalmente HCl junto con algunos hidrocarburos tales como benceno, y una segunda etapa entre 400 y 500°C en la que se generan otros hidrocarburos volátiles alifáticos y aromáticos, quedando un residuo sólido carbonoso final que representa alrededor del 10-15% de la masa inicial de muestra.

En el sistema mostrado en la Figura 8-1 descrito por Saeed y Zevenhoven (2002), se empleaban dos reactores de lecho fluidizado en paralelo. En el primero de ellos tiene lugar la pirólisis del PVC entre 200 y 400°C. De esta manera se consigue eliminar el HCl, quedando un residuo polimérico prácticamente libre de cloro, y minimizando, por otra parte, la posible formación de compuestos orgánicos clorados oxigenados como las PCDD/Fs, debido a la ausencia de oxígeno. El residuo sólido resultante se envía al segundo horno, donde tendría lugar la combustión del material a temperaturas elevadas (700-900°C), produciéndose de esta manera unos gases de combustión que podrían ser aprovechados para la generación de electricidad y/o vapor en una turbina.



Figura 8-1. Esquema del proceso en dos etapas para la recuperación de residuos de PVC (tomado de Saeed y Zevenhoven (2002))

Los compuestos de calcio más comúnmente utilizados para la captura del HCl son el carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>), hidróxido cálcico (Ca(OH)<sub>2</sub>) y óxido de calcio (CaO). En la

bibliografía se pueden encontrar referencias del estudio de la captura de HCl tanto con carbonato cálcico (Mura y Lallai, 1994, Partanen *y col.*, 2005a, Partanen *y col.*, 2005b, Weinell *y col.*, 1992), como con hidróxido cálcico (Allal *y col.*, 1998, Jozewicz y Gullett, 1995, Yan *y col.*, 2003) y óxido de calcio (Daoudi y Walters, 1991a, Daoudi y Walters, 1991b, Gullett *y col.*, 1992, Mura y Lallai, 1992, Weinell *y col.*, 1992).

En principio, las reacciones que tienen lugar en cada caso implican la formación de cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) y agua como productos de reacción, es decir:

$$2HCl(g) + CaCO_3(s) \leftrightarrow CaCl_2(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

$$2HCl(g) + Ca(OH)_2(s) \leftrightarrow CaCl_2(s) + 2H_2O(s)$$

$$2HCl(g) + CaO(s) \leftrightarrow CaCl_2(s) + H_2O(s)$$

Sin embargo, en diversos trabajos se afirma que los procesos no son ni mucho menos tan sencillos, y que se pueden formar otros muchos compuestos de calcio y cloro dependiendo de las condiciones de operación (atmósfera de reacción, concentración de compuestos tales como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y HCl en la fase gas, tiempo de reacción, etc.). El problema se complica cuando se trabaja a las temperaturas de operación de los hornos de combustión, porque en ese caso se forman mezclas de sólidos que funden (Partanen *y col.*, 2005a), dando lugar a mezclas eutécticas en determinadas condiciones. En la Figura 8-2 se presenta un esquema propuesto de las posibles reaccións que pueden tener lugar y los posibles compuestos formados a partir de la reacción del HCl con CaO, según la revisión bibliográfica recientemente realizada por Partanen *y col.* (2005b).



Figura 8-2. Relaciones entre los posibles compuestos de calcio y cloro identificados en distintos trabajos (tomado de Partanen y col. (2005b))

Por ejemplo, Jozewicz y Gullett (1995) determinaron que el producto de la reacción entre el Ca(OH)<sub>2</sub> y HCl en un reactor diferencial en un tiempo corto de reacción entre 100 y 600°C es una solución sólida de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y CaClOH, mientras que el producto único de la reacción entre el CaO y HCl es el CaClOH. La formación del CaClOH como producto de la reacción entre el Ca(OH)<sub>2</sub> y HCl también ha sido observada en otros trabajos (Allal *y col.*, 1998, Yan *y col.*, 2003). Partanen *y col.* (2005b) afirman, por otra parte, que si los tiempos de reacción son lo suficientemente largos, el producto final es CaCl<sub>2</sub>, siendo el CaClOH un producto intermedio por encima de 700°C en las condiciones que tienen lugar en los hornos de las instalaciones de combustión.

En relación a la eficiencia de la captura de HCl por parte de los diversos compuestos de calcio, los resultados de la bibliografía sugieren que la disminución del tamaño de partícula y el aumento de la porosidad y superficie específica permiten alcanzar conversiones y velocidades de reacción mayores (Mura y Lallai, 1994). Por otro lado, la eficiencia en la retención del HCl por parte del CaO disminuye notablemente por encima de 750°C según diversos autores (Daoudi y Walters, 1991a, Daoudi y Walters, 1991b, Weinell *y col.*, 1992), bien debido a la disminución de la velocidad de reacción al tener lugar ésta en fase líquida – por ejemplo, la temperatura de fusión del CaCl<sub>2</sub> es de 782°C, siendo su temperatura de ebullición de 1600°C–, o bien porque a esas temperaturas el equilibrio químico de captura del HCl no se ve favorecido hacia los productos deseados.

De todo lo comentado anteriormente se puede concluir que, debido a la complejidad del proceso, los resultados que se presentan en el presente capítulo se deben considerar con precaución, sin dejar de tener presente que la extrapolación a otras condiciones de operación, por lo general, será difícil.

### 8.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron un total de diez experimentos de TG-MS en una termobalanza utilizando entre 5 y 10 mg de muestra, con una velocidad de calentamiento de las muestras de 10°C/min desde 25 a 900°C en una atmósfera inerte de He y un flujo total de gas de 60 mL/min. En la Tabla 8-1 se muestran las condiciones en que se llevaron a cabo los experimentos. Se utilizaron tres compuestos de calcio: CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaO. En primer lugar, se efectuaron los experimentos de TG-MS del PVC y los tres compuestos de calcio por separado para caracterizar la descomposición térmica de cada uno de ellos. A continuación, se realizaron mezclas de PVC con cada uno de los tres sorbentes utilizando, en cada caso, cantidades de PVC y sorbente a dos relaciones másicas distintas.

Las muestras correspondientes a los experimentos de PVC con sorbente se situaron en el portamuestras de la balanza de termogravimetría de la siguiente manera: en cada experimento se preparó, en primer lugar, la cantidad de PVC necesaria y sobre éste se colocó una capa con la cantidad correspondiente del compuesto de calcio. De esta manera, el HCl liberado en la descomposición térmica del PVC ha de atravesar el lecho del sorbente, siendo así la retención del HCl más eficaz. En la Tabla 8-1 se indica, además, la siguiente información:

- La cantidad utilizada de cada uno de los compuestos en los distintos experimentos
- La relación teórica estequiométrica entre cada sorbente y el PVC, suponiendo la estequiometría definida por las reacciones indicadas anteriormente
- La relación real entre la masa de cada sorbente y la masa de PVC que se ha utilizado
- El porcentaje de sorbente respecto a la cantidad estequiométrica, definido como el cociente entre la relación real de masas y la relación estequiométrica (en tanto por cien). En la Tabla 8-1 se aprecia cómo las proporciones utilizadas fueron, en todos los casos, superiores a la relación estequiométrica (suponiendo, como ya se ha comentado, que las reacciones que tienen lugar son las anteriormente descritas)

Exp	Descripción	m <sub>PVC</sub> (mg)	m <sub>sorbente</sub> (mg)	$({ m m_{sorbente}}/{ m m_{PVC}})$ esteq	(m <sub>sorbente</sub> / m <sub>PVC</sub> ) real	% sorbente respecto a estequiométrico*
1	PVC	5.39	0			-
2	CaCO <sub>3</sub>	0	9.94			-
3	Ca(OH) <sub>2</sub>	0	10.05			-
4	CaO	0	5.10			-
5	PVC+CaCO <sub>3</sub> exceso 1	5.06	6.04	0.80	1.19	149
6	PVC+CaCO <sub>3</sub> exceso 2	1.45	4.46	0.80	3.07	384
7	PVC+Ca(OH) <sub>2</sub> exceso 1	5.04	4.56	0.59	0.91	153
8	PVC+Ca(OH) <sub>2</sub> exceso 1	2.02	3.64	0.59	1.80	304
9	PVC+CaO exceso 1	3.13	2.16	0.45	0.69	154
10	PVC+CaO exceso 2	2.41	3.07	0.45	1.28	285

Tabla 8-1. Experimentos realizados para la retención del HCI

 $^{st}$  Un valor de 100% se considera la proporción estequiométrica

#### 8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se realizaron experimentos de TG-MS con los compuestos puros, para determinar la descomposición térmica de los materiales en atmósfera inerte y los compuestos mayoritarios que se desprenden. En las Figuras 8-3, 8-4, 8-5 y 8-6 se presentan los resultados de los experimentos de TG-MS del PVC, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaO, respectivamente. En el caso del PVC, se observa la formación de HCl (m/z 36) y benceno (m/z 78) en la primera etapa de la descomposición (Figura 8-3). También se han representado las intensidades de las masas de los iones principales del H<sub>2</sub>O (m/z 18) y CO<sub>2</sub> (m/z 44), y así, se observa cómo en la primera etapa de la descomposición del PVC la señal del H<sub>2</sub>O aumenta ligeramente. Esto, como ya se comentó, se debe, probablemente, a la presencia de trazas de oxígeno en el gas inerte, siendo éstas responsables de la formación de H<sub>2</sub>O. En cuanto al CO<sub>2</sub>, las posibles irregularidades a temperaturas elevadas que presenta la señal no parece que estén relacionadas con la pérdida de masa del PVC.



Figura 8-3. TG-MS en He a 10°C/min del PVC (H<sub>2</sub>O: m/z 18, HCI: m/z 36, CO<sub>2</sub>: m/z 44 y benceno: m/z 78)

En la Figura 8-4 se presentan los resultados de TG-MS relativos al CaCO<sub>3</sub>. En ella se observa cómo entre 600 y 750°C tiene lugar la pérdida de masa del material, debida a la reacción de descarbonatación siguiente:

$$CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Se aprecia claramente que la señal de la masa 44 aumenta en el intervalo de temperatura de la descomposición, y la pérdida de masa de la muestra es del 44%, lo cual concuerda con el hecho de que el peso molecular del CaCO<sub>3</sub> es 100 g/mol y el del CO<sub>2</sub> es 44 g/mol.



Figura 8-4. TG-MS en He a 10ºC/min del CaCO3

En la Figura 8-5 se muestra la curva de descomposición del Ca(OH)<sub>2</sub> utilizado. En este caso, la reacción teórica de descomposición consiste en la deshidratación del material con una pérdida de masa del 24% para producir CaO y H<sub>2</sub>O entre 350 y 450°C, aproximadamente, de acuerdo con la reacción:

$$Ca(OH)_2(s) \leftrightarrow CaO(s) + H_2O(g)$$

Sin embargo, en la Figura 8-5 se observa que en realidad esa pérdida de masa sólo constituye un 22%, y además hay una pequeña pérdida de masa del 4% a temperaturas de 600-700°C que coincide con un aumento de la señal de  $CO_2$ . A la vista de este comportamiento, se puede concluir que el Ca(OH)<sub>2</sub> utilizado estaba parcialmente carbonatado (alrededor de un 9%).



Figura 8-5. TG-MS en He a 10°C/min del Ca(OH)<sub>2</sub>

Finalmente, en la Figura 8-6 se ha representado la degradación térmica del CaO. En teoría no debería haber ninguna pérdida de masa del material, pero sí que se observa que se pierde un 12% como H<sub>2</sub>O (300-400°C) y un 3% como CO<sub>2</sub> (500-600°C). El hecho de que las pérdidas de masa tengan lugar a temperaturas inferiores a las de deshidratación y descarbonatación sugiere que estos compuestos no se encuentran dentro de la propia estructura del material, sino probablemente enlazados químicamente a la superficie de forma más débil. Hay que concluir, por tanto, que a pesar de las precauciones llevadas no se pudo evitar una hidratación y carbonatación parcial de los materiales.



Figura 8-6. TG-MS en He a 10ºC/min del CaO

Una vez conocido el comportamiento de los compuestos utilizados mediante TG-MS se presentan los resultados correspondientes a las distintas mezclas entre PVC y cada uno de los tres sorbentes en las dos proporciones empleadas. En las Figuras 8-7, 8-8 y 8-9 se muestran las curvas experimentales de pérdida de masa de las mezclas estudiadas (línea *roja*), así como la señal de los iones principales detectados. En cada una de estas gráficas, además, se han representado las curvas de pérdida de masa teóricas calculadas suponiendo que no hubiera ninguna interacción entre el PVC y los sorbentes (línea *azul claro*), es decir, que no tuviera lugar ninguna reacción de captura de HCl por parte de los compuestos de calcio y cada uno descompusiera independientemente sin afectar al otro. El cálculo de las curvas teóricas se realiza sumando simplemente la contribución de la pérdida de masa de cada uno de los compuestos puros de acuerdo con los TGs experimentales obtenidos para estos compuestos. Así, la fracción másica resultante se puede calcular de acuerdo con la ecuación 8-1 como:

$$w_i = \frac{m_{i,PVC} + m_{i,Ca}}{m_{0,PVC} + m_{0,Ca}} \cdot 100$$
[8-1]

donde  $w_i$  es la fracción másica de la mezcla en porcentaje, definida como el cociente entre la masa de PVC más la del sorbente a tiempo *i* ( $m_{i,PVC}$  y  $m_{i,Ca}$ , respectivamente) y la masa total inicial de PVC ( $m_{0,PVC}$ ) más la inicial del sorbente ( $m_{0,PVC}$ ).

En la Figura 8-7 se presentan los resultados correspondientes a las dos mezclas de PVC y CaCO<sub>3</sub>. Si no existiese ningún tipo de interacción entre el PVC y el CaCO<sub>3</sub>, la primera pérdida de masa que tiene lugar entre 200 y 400°C correspondería exclusivamente a la formación de HCl (m/z 36) y benceno (m/z 78) de la descomposición térmica del PVC. Sin embargo, la señal obtenida para la masa correspondiente al CO<sub>2</sub> (m/z 44) muestra que ha habido desprendimiento de este compuesto en el mismo momento en que se genera HCl. Así pues, se debe de haber producido la reacción entre parte del HCl y el CaCO<sub>3</sub>.

En ese caso, la pérdida de masa de la curva experimental a partir de 200°C debería estar situada por encima de la curva teórica, ya que según la reacción estequiométrica, por cada dos moles de HCl que reaccionan con un mol de CaCO<sub>3</sub> se está sustituyendo una pérdida de masa de 73 g (HCl) por una pérdida de masa de 62 g (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O). Como la captura de HCl no es total –pues hay señal de HCl–, la pérdida de masa relativa de la curva experimental respecto de la teórica debería ser igual a (1 - (1 - 62/73)x), siendo "x" la fracción de HCl retenida. Es decir, si la retención fuera del 100%, la pérdida de masa de la curva experimental

representaría una fracción de 62/73 respecto de la teórica sin interacción. Todo este razonamiento es válido únicamente hasta el momento en que el CaCO<sub>3</sub> restante que no ha reaccionado descompone para dar CO<sub>2</sub>, pues ahí ya hay que considerar la pérdida de éste.



Figura 8-7. TG-MS experimentales y TG teórico sin interacción de la mezcla PVC+CaCO<sub>3</sub> en He a 10<sup>o</sup>C/min con exceso 1 (a) y 2 (b)

Por otra parte, se observa cómo la curva de pérdida de masa experimental finaliza en un valor superior al teórico sin interacción. Esto indica que, efectivamente, si la reacción que tiene lugar entre el HCl y el CaCO<sub>3</sub> es la que se ha supuesto, la pérdida de masa total producida ha de ser menor que la que tendría lugar si no hubiese habido reacción del HCl con

el CaCO<sub>3</sub>, debido a lo comentado anteriormente con respecto a la sustitución de la pérdida de masa.

Finalmente se observa cómo las curvas experimentales se adelantan en la última etapa de la descomposición con respecto a las curvas teóricas. Ya que aquí sólo tiene lugar el desprendimiento de  $CO_2$ , se deduce que, en presencia de  $CaCl_2$ , la descomposición de  $CaCO_3$  tiene lugar a temperaturas menores. Este fenómeno ya había sido observado por otros autores: en un estudio realizado por Zborowski *y col*. (1987) relativo al efecto del  $CaCl_2$  en la cinética de la descomposición del  $CaCO_3$  se determinó que la presencia de  $CaCl_2$  acelera la descomposición del  $CaCO_3$ . La explicación es que al aumentar la temperatura se forma una mezcla eutéctica que funde a temperaturas menores que los compuestos puros por separado. Parte del  $CaCO_3$  se disuelve en el  $CaCl_2$  y libera con más facilidad el  $CO_2$ . Además, cuanto mayor es la proporción de  $CaCl_2$ , más se acelera la descomposición de  $CaCO_3$ . Estos resultados están en consonancia con los obtenidos en las gráficas de la Figura 8-7.

En la Figura 8-8 se muestran los resultados correspondientes a las mezclas de PVC con Ca(OH)<sub>2</sub>. En este caso se aprecia cómo desde un principio la curva experimental de pérdida de masa aparece bastante por encima de la curva teórica que no tiene en cuenta la interacción. Considerando que la reacción que tiene lugar es la que se ha definido anteriormente, cada dos moles de HCl reaccionan con un mol de Ca(OH)<sub>2</sub> y se generan dos moles de H<sub>2</sub>O. Si la captura de HCl no es total, la pérdida de masa relativa de la curva experimental respecto de la teórica debería ser igual a (1-(1-36/73)x) si el Ca(OH)<sub>2</sub> no se descompusiera por su parte de forma independiente. Lo que sucede es que hay que tener en cuenta que ahora el Ca(OH)<sub>2</sub> que no ha reaccionado con el HCl descompone a una temperatura sólo ligeramente superior a la de desprendimiento de HCl, por lo que el razonamiento ya no es exactamente el mismo que antes. En este caso no se sustituye una pérdida de masa de 73 g (2HCl) por una pérdida de 36 g (2 $H_2O$ ) por cada dos moles de HCl que reaccionan, sino que lo que se sustituye son 73 g de HCl más el H<sub>2</sub>O liberado correspondiente a los gramos de Ca(OH)<sub>2</sub> que no han reaccionado con el HCl. Por tanto, para una misma retención "x" de HCl, la curva experimental debe diferenciarse más de la teórica si se compara con la de la mezcla de PVC y CaCO<sub>3</sub>. Pero es que además, la retención de HCl en los experimentos de PVC y Ca(OH)<sub>2</sub> no ha sido la misma, sino mayor, como se comentará posteriormente. Ambos factores son los que hacen que las diferencias en este caso sean mayores.



Figura 8-8. TG-MS experimentales y TG teórico sin interacción de la mezcla PVC+Ca(OH)<sub>2</sub> en He a 10<sup>o</sup>C/min con exceso 1 (a) y 2 (b)

En la Figura 8-8 también es interesante observar la señal del H<sub>2</sub>O (m/z 18). Se puede ver que hay varios aumentos de la señal conforme aumenta la temperatura que parecen indicar el desprendimiento de H<sub>2</sub>O. El primero de ellos (antes de 300°C) coincide con el desprendimiento de HCl, por lo que ha de ser consecuencia de la captura de HCl por parte del Ca(OH)<sub>2</sub>, liberando H<sub>2</sub>O. Teniendo en cuenta que no todo el Ca(OH)<sub>2</sub> se consume en dicha captura, parte de este compuesto queda sin reaccionar y se deshidrata a temperaturas mayores, lo cual daría lugar al desprendimiento de H<sub>2</sub>O a temperaturas mayores. El hecho de que aparezcan varios picos de H<sub>2</sub>O a distintas temperaturas podría deberse a la formación de distintas mezclas que pueden fundir (como en el caso del CaCl<sub>2</sub> y el CaCO<sub>3</sub>), junto con la posibilidad de que se hayan podido formar otros productos de reacción como el CaClOH, que podría estar hidratado en un principio y desprender H<sub>2</sub>O a una cierta temperatura.

Por último, en la Figura 8-9 se han representado los resultados correspondientes a las mezclas entre el PVC y el CaO. Si se supone que la reacción que tiene lugar es la que se definió anteriormente, cada dos moles de HCl reaccionan con un mol de CaO y se está sustituyendo una pérdida de masa de 73 g (HCl) por una pérdida de masa de 18 g (H<sub>2</sub>O). Si la captura de HCl no es total, la pérdida de masa relativa de la curva experimental respecto de la teórica debería ser igual a (1-(1-18/73)x).



Figura 8-9. TG-MS experimentales y TG teórico sin interacción de la mezcla PVC+CaO en He a 10ºC/min con exceso 1 (a) y 2 (b)

En las gráficas de la Figura 8-9 se observa que en la primera etapa de descomposición se da un aumento de la señal de CO<sub>2</sub>. Este comportamiento, que también se observa en la Figura 8-5 para las mezclas entre PVC y Ca(OH)<sub>2</sub>, se puede justificar con el hecho de que parte del Ca(OH)<sub>2</sub> y del CaO se encontraban carbonatados. Por tanto, sería esperable que al reaccionar estos compuestos con el HCl se haya liberado el CO<sub>2</sub> de un modo similar a lo que se ha observado para el CaCO<sub>3</sub> durante la descomposición de HCl.

#### ESTIMACIÓN DE LA RETENCIÓN DEL HCL

Con objeto de cuantificar la retención de HCl, para cada sorbente se han comparado las señales obtenidas de MS de las dos mezclas con PVC con respecto a la señal obtenida en el caso del PVC puro. Así, cuanto mayor es la disminución de la señal de HCl, mayor es la proporción de este compuesto retenido. En concreto, para normalizar las señales, se compararon los cocientes entre la intensidad de la masa principal del HCl  $(I_{36})$  y la de la masa principal de benceno  $(I_{78})$  para los distintos experimentos. Esto es equivalente a haber utilizado este último compuesto como patrón interno. El motivo de hacerlo así fue que al haber sido realizados los experimentos en días distintos, no se puede asegurar que una señal dada del detector para una cierta masa se corresponda siempre con una misma cantidad del compuesto correspondiente. Antes de decidir utilizar la señal de benceno como señal de referencia se comprobó que esta señal presentaba la misma intensidad para dos experimentos consecutivos realizados empleando proporciones diferentes del sorbente, es decir, la proporción del sorbente empleado no afecta a la proporción de benceno que se libera, únicamente a la de HCl. Por otra parte, al dividir por la señal de benceno se está teniendo en cuenta implícitamente el hecho de que la cantidad de PVC empleada no es la misma en cada experimento, por lo que realmente se está normalizando la señal de HCl respecto a la cantidad de PVC empleado.

En la Figura 8-10 se presentan los resultados de los cocientes entre la intensidad de la m/z 36 y la de la m/z 78 ( $I_{36}/I_{78}$ ) de las mezclas de PVC con cada sorbente y en cada una de las dos proporciones utilizadas en cada caso, con respecto al cociente obtenido para el PVC puro. Cualitativamente se observa que tanto el Ca(OH)<sub>2</sub> como el CaO consiguen una disminución bastante mayor que el CaCO<sub>3</sub>, y el resultado obtenido por aquéllos es muy similar.



Figura 8-10. Representación de los cocientes de las intensidades de las señales m/z 36 (HCl) y m/z 78 (benceno) para las mezclas PVC+CaCO<sub>3</sub> (a), PVC+Ca(OH)<sub>2</sub> (b) y PVC+CaO (c) analizadas por TG-MS en He a  $10^{\circ}$ C/min

Para cuantificar la retención del HCl, se han calculado dos parámetros (*URS* y *UAS*) cuyo significado se explica a continuación, de acuerdo con Shemwell *y col.* (2001). El primero de ellos se denomina utilización *relativa* del sorbente (*URS*), y se define como el porcentaje de captura o de reducción del HCl. Este valor se ha calculado cuantificando la disminución de las áreas de las gráficas de la Figura 8-10 de las mezclas estudiadas con respecto a la del PVC. Así, por ejemplo, el área ( $I_{36}/I_{78}$ ) del experimento de mezcla de PVC con un exceso de CaCO<sub>3</sub> del 149% (experimento 5 de la Tabla 8-1) representa el 91.1% con respecto al área ( $I_{36}/I_{78}$ ) del experimento de PVC, según se puede obtener de la Figura 8-10a; es decir, es un 18.9% más pequeña. Por tanto, el CaCO<sub>3</sub> ha capturado el 18.9% del HCl desprendido, lo que nos proporciona el valor del *URS* de este experimento.

El parámetro *URS* es una medida de la proporción de HCl que se ha retenido, pero no aporta información sobre la eficacia de la retención. Es decir, no tiene en cuenta qué cantidad de sorbente se ha necesitado para conseguir una determinada retención del HCl. Esto es importante, ya que, en la práctica, no sólo interesa conseguir la máxima retención posible, sino también consumir la mínima cantidad de sorbente. Teniendo esto presente, se ha calculado un parámetro denominado utilización *real* del sorbente (*UAS*), definido como el porcentaje de captura de HCl (es decir, el parámetro *URS*) dividido por la relación entre el cociente de masas ( $m_{sorbente}/m_{PVC}$ ) utilizado y el cociente de masas ( $m_{sorbente}/m_{PVC}$ ) estequiométrico, o lo que es lo mismo:

$$ASU = \frac{\% \ reducción \ HCl}{\left(m_{sorbente} \ / \ m_{PVC}\right)_{real} \ / \left(m_{sorbente} \ / \ m_{PVC}\right)_{estequiométrico}}$$
[8-2]

De esta forma se cuantifica la reducción de HCl que ha tenido lugar teniendo en cuenta el exceso de sorbente utilizado. En la Figura 8-11 se muestran los resultados correspondientes al cálculo de los parámetros anteriores para cada una de las seis mezclas realizadas (dos para cada compuesto con el PVC). Claramente se aprecia cómo tanto la captura del HCl como la eficacia de la retención por parte del CaO y del Ca(OH)<sub>2</sub> son mayores que en el caso del CaCO<sub>3</sub>, habiéndose conseguido porcentajes de reducción (*URS*) del HCl de más del 95%. Sin embargo, la eficacia de la retención (*UAS*) no ha sido tan buena, puesto que, en el mejor de los casos, ha alcanzado valores ligeramente superiores al 50%.

El CaCO<sub>3</sub> presenta resultados peores teniendo en cuenta que su descomposición tiene lugar a temperaturas mayores a las que el PVC desprende HCl. Esto ocasiona que, a pesar de que mediante las gráficas de la Figura 8-7 se ha comprobado que al reaccionar con el HCl se descompone parte del  $CaCO_3$  para dar  $CO_2$ , esta reacción de retención del HCl está menos favorecida que la del CaO y el Ca(OH)<sub>2</sub> con el HCl.

Finalmente hay que recordar que en el cálculo de la eficacia de la retención se ha supuesto que la estequiometría seguida es la que corresponde a las reacciones que se han indicado al principio del capítulo.



Figura 8-11. Representación del porcentaje de captura del HCI (URS) y de la eficacia en la retención (UAS) en función de la proporción de sorbente empleado
### 8.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha realizado un estudio de la capacidad y eficacia en la retención del HCl generado en la descomposición del PVC por parte de tres compuestos de calcio en experimentos efectuados a una velocidad de calefacción de 10°C/min, simulando el comportamiento que se observaría en un horno de pirólisis si se introdujesen conjuntamente el PVC y el compuesto de calcio. Las conclusiones más importantes obtenidas son:

- Se ha comprobado que las técnicas de TG y MS aportan información muy útil de los procesos que están teniendo lugar durante la degradación térmica de los materiales y la retención del HCl.
- Tanto el Ca(OH)<sub>2</sub> como el CaO han demostrado una capacidad y eficacia en la retención del HCl mayores que las del CaCO<sub>3</sub>, consiguiendo capturas mayores del 95% del HCl, si bien es cierto que se han utilizado proporciones superiores a la estequiométrica, y así, la eficacia en la retención en el mejor de los casos no alcanza el 55%.
- Por otra parte, a la hora de decidir cuál de los tres compuestos de calcio sería el más conveniente, habría que tener también en cuenta consideraciones de tipo económico, y en ese caso el CaCO<sub>3</sub>, presumiblemente, partiría con ventaja con respecto a los otros dos compuestos.

Universidad de Alicante

Reacciones de postcombustión. Efecto de los parámetros de reacción sobre la formación de clorobencenos en la pirólisis de PVC



# 9. REACCIONES DE POSTCOMBUSTIÓN. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN SOBRE LA FORMACIÓN DE CLOROBENCENOS EN LA PIRÓLISIS DE PVC

### 9.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha comentado previamente, la formación de PCDD/Fs en las instalaciones de valorización energética de residuos ocurre, principalmente, en la zona de postcombustión (200-500°C). Tanto las cantidades generadas como el perfil de los distintos congéneres e isómeros de PCDD/Fs dependen de variables tales como la presencia de cenizas volantes ("*fly ash*"), la concentración de oxígeno y de cloro en el gas, la presencia de hollín ("*soot*") y de precursores aromáticos resultado de una combustión incompleta del residuo, etc.

La determinación de PCDD/Fs es un proceso costoso tanto desde el punto de vista económico como de tiempo empleado, que necesita, por lo general, de un pretratamiento de las muestras y un posterior análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Es por ello que en los últimos años ha ido ganando especial interés la investigación relativa a la obtención de compuestos "indicadores" o "marcadores" ("surrogates", en inglés) cuyas emisiones (o concentraciones) se puedan correlacionar con las de las dioxinas y/o furanos clorados o, para ser más exactos, con la concentración de PCDD/Fs en I-TEQ en los gases de salida de las instalaciones de incineración. Así pues, la determinación de dichos compuestos sería una forma de medir indirectamente o estimar la concentración de PCDD/Fs. Estos compuestos se han de elegir de manera que su determinación sea menos costosa y más precisa de realizar que la de las PCDD/Fs. En lo que respecta a esto, se han desarrollado incluso técnicas de monitorización en línea en planta que, en la actualidad, permiten medir en tiempo real la concentración de compuestos tales como el monoclorobenceno en el orden de las ppt volumétricas (Heger y col., 2001). La técnica más desarrollada se conoce con el nombre de REMPI-TOFMS ("Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization - Time of Flight Mass Spectrometry").

El objetivo principal de monitorizar en línea la señal de un compuesto indicador en una instalación es detectar cuándo un proceso estacionario pasa a ser no estacionario debido a perturbaciones indeseadas, para de este modo poder actuar rápidamente sobre las variables de control. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que el uso de compuestos indicadores como

sustitutos de las PCDD/Fs debe realizarse con precaución y sin extrapolar de una instalación a otra. Incluso así, la correlación de un único compuesto con el total de PCDD/Fs I-TEQ en una misma planta nunca será perfecta, debido a la inevitable variabilidad de la composición del alimento, las condiciones de operación y la selección del punto de muestreo. Por otra parte, una buena correlación debería ser válida en un amplio rango de condiciones de operación y de concentraciones.

De entre los posibles compuestos fácilmente medibles que han demostrado presentar una buena correlación con el total de PCDD/Fs I-TEQ, los clorobencenos parecen ser los mejores indicadores, aunque también se han propuesto otros compuestos como los clorofenoles (Tuppurainen *y col.*, 2000), derivados clorados del etileno (Lemieux *y col.*, 2000), congéneres mono-, di- y triclorados de las PCDD/Fs (Gullett y Wikström, 2000), el 2,3,4,7,8-PeCDF (Fiedler *y col.*, 2000), etc.

Con respecto al grupo de los clorobencenos, diversos estudios han correlacionado los distintos congéneres con el total de PCDD/Fs I-TEQ. En un reciente artículo, Lavric *y col.* (2005b) han realizado una completa revisión de dichos estudios, entre los que se pueden citar a Blumenstock *y col.* (1999), que usaban como indicadores el penta- y hexaclorobenceno, o a Lavric *y col.* (2005a), utilizando el monoclorobenceno.

En este último capítulo del trabajo se ha llevado a cabo un estudio del efecto que tienen diversos parámetros de operación sobre la formación de compuestos aromáticos a bajas temperaturas, y fundamentalmente sobre los clorobencenos. Estos clorobencenos se generaron previamente mediante pirólisis de PVC en un horno primario formando parte de un sistema con varios hornos en serie en el que se controlaban las diversas variables estudiadas, que eran, básicamente, la concentración de oxígeno y cloro en la corriente gaseosa y la presencia de cenizas volantes en la parte final del sistema a través de las cuales circulaba dicha corriente.

La elección de clorobencenos como compuestos a estudiar se justifica por lo que ya se ha comentado: estos compuestos pueden servir de indicadores de la presencia de otros compuestos más tóxicos como las PCDD/Fs y su determinación es relativamente sencilla en comparación con aquéllas, pues su concentración puede ser de tres a seis órdenes de magnitud mayor. El elevado número de experimentos realizados habría hecho muy laboriosa la determinación de las PCDD/Fs. El desarrollo experimental de este capítulo se llevó a cabo durante una estancia de cuatro meses en la Universidad de Dayton (EEUU), bajo la supervisión del Profesor Sukh S. Sidhu.

### 9.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El sistema de hornos empleado para la realización de los experimentos es el que ya se indicó en el capítulo 4, y que se reproduce de nuevo aquí en la Figura 9-1.



Figura 9-1. Esquema del sistema de hornos diseñado para el estudio de las reacciones de postcombustión

Este sistema versátil se diseñó expresamente para poder variar los diferentes parámetros de reacción considerados en los experimentos, y constaba de tres hornos en serie. El primer horno consistía en un reactor tubular de vidrio de 10 cm de longitud y 0.7 cm de diámetro interno donde se situaba la muestra de PVC que se pirolizaba a una velocidad controlada de 30°C/min en atmósfera de helio hasta una temperatura final de 500°C.

Los compuestos generados en el primer horno llegaban a un segundo horno en el cual circulaban por una conducción a 300°C en la que, en algunos de los experimentos, se disponía un lecho con hidróxido cálcico, y tras él se encontraba una zona a una temperatura de 750°C, donde se daban reacciones pirolíticas a altas temperaturas. A la salida de esta zona se introducía un flujo adicional, bien de helio o bien de aire, y en algunos experimentos se

añadía además una cierta cantidad de cloruro de hidrógeno. Todas las líneas de transferencia se mantenían a 300°C para evitar condensaciones en las conducciones.

Por último, el tercer horno se encontraba a 300°C, y en algunos de los experimentos se colocaba un lecho con cenizas volantes que los compuestos procedentes del horno anterior tenían que atravesar. A la salida de este horno se situaba un tubo de cuarzo con resina Amberlita® XAD-2 para recoger los compuestos de interés.

Se realizaron un total de 16 experimentos, utilizando una cantidad de muestra de PVC de unos 25 mg en todos los casos. La velocidad de calefacción del primer horno con PVC era de 30°C/min hasta una temperatura final de 500°C, siendo el flujo de helio de 25 mL/min. En la Figura 9-2 se ha simulado la generación de compuestos volátiles con el tiempo y la temperatura en este horno utilizando el modelo cinético de descomposición de PVC obtenido en el capítulo 6 del presente trabajo y el perfil de temperaturas experimental medido en el horno. En los experimentos en que se utilizó hidróxido cálcico se emplearon 75 mg, situados entre el primer y el segundo horno –suficiente cantidad como para retener todo el HCl generado en la descomposición de PVC, según se comprobó previamente–.



Figura 9-2. Simulación de la variación de la fracción de volátiles con el tiempo y variación experimental de la temperatura con el tiempo en el reactor primario

Tras el segundo reactor, a una temperatura nominal de 750°C, se añadía una corriente de 25 mL/min a la corriente principal. Esta corriente auxiliar era de He o de aire, según los experimentos, para estudiar con ello el efecto del oxígeno en la zona final de bajas temperaturas (11% v/v del flujo total, que es lo habitual en las instalaciones de combustión de residuos). Se realizaron también algunos experimentos añadiendo HCl a la corriente

secundaria en la misma cantidad (10 mL) y durante el mismo intervalo de tiempo en el cual el HCl se generaba en el primer reactor durante la descomposición del PVC (según la simulación con el modelo cinético de descomposición de PVC antes indicada). Por último, en la zona final de baja temperatura (300°C) algunos experimentos se realizaron situando un lecho fijo de 100 mg de cenizas volantes.

Los compuestos semivolátiles formados se recogían en una resina XAD-2 situada al final del sistema. Simultáneamente, la señal de los productos de reacción se registraba en un espectrómetro de masas usando una corriente de split de 1 mL/min a la salida del segundo horno. Mediante el espectrómetro de masas se comprobó en cada experimento la presencia o ausencia de cloruro de hidrógeno al final del sistema.

El objetivo de este diseño experimental fue estudiar el efecto que tienen los siguientes cuatro parámetros sobre los productos finales de reacción, principalmente sobre los clorobencenos:

- La presencia de hidróxido cálcico a la salida del primer reactor para retener el HCl y evitar así la presencia de éste en la zona de alta temperatura (750°C)
- La adición de HCl en la corriente secundaria, que afecta sólo a las reacciones de la zona final de baja temperatura (300°C)
- El efecto catalítico de las cenizas volantes (cuya composición se muestra en el apartado 4.1.4 del presente trabajo) en la zona final de baja temperatura
- La presencia de oxígeno en la zona final de baja temperatura

Combinando estos cuatro parámetros con todas las combinaciones posibles se plantearon un total de 16 experimentos, como ya se ha indicado, que son los que se esquematizan en la Figura 9-3.

Por otra parte, en función de la presencia de hidróxido cálcico antes de la zona de alta temperatura y de la introducción de una corriente secundaria de HCl tras esa misma zona, la presencia o ausencia de este gas en cada uno de los hornos se puede esquematizar como se indica en la Figura 9-4.

9. REACCIONES DE POSTCOMBUSTIÓN. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN SOBRE LA FORMACIÓN DE CLOROBENCENOS EN LA PIRÓLISIS DE PVC



Figura 9-3. Diseño de los 16 experimentos realizados variando los cuatro parámetros a estudiar



Figura 9-4. Presencia de HCI en las distintas zonas del sistema de hornos en función de la utilización de Ca(OH)<sub>2</sub> y de una corriente secundaria de HCI

### 9.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 9-5 muestra los rendimientos totales de los compuestos semivolátiles aromáticos no clorados detectados. Las condiciones en que se llevaron a cabo los distintos experimentos se han abreviado en la figura de la siguiente manera: presencia/ausencia de hidróxido cálcico ("Ca(OH)<sub>2</sub>/ no Ca(OH)<sub>2</sub>"), inyección de una corriente adicional de HCl en la zona final del sistema ("HCl/ no HCl"), presencia/ausencia de cenizas volantes ("fly ash/ no fly ash") y adición de una corriente secundaria de helio o aire ("He/ aire").

Los mayores rendimientos obtenidos corresponden, en este orden, a benceno, tolueno, naftaleno, indeno, fenantreno, 2-metilnaftaleno y 1-metilnaftaleno. No se encontraron diferencias significativas en los rendimientos de estos compuestos entre los distintos experimentos, ni tampoco ninguna tendencia clara. Esto indica que los parámetros investigados no tienen un efecto importante sobre la formación de compuestos aromáticos no clorados en las condiciones experimentales estudiadas. Así, por ejemplo, para cuantificar el efecto de la presencia de oxígeno en la parte final del sistema con respecto a los mismos experimentos realizados en He, manteniendo el resto de parámetros iguales, esto se puede realizar comparando los valores de cada uno de los ocho experimentos de la derecha de la Figura 9-5 con respecto a cada uno de los ocho de la izquierda situados en la misma posición.



Figura 9-5. Rendimientos del total de compuestos semivolátiles aromáticos no clorados en los 16 experimentos

Sin embargo, los parámetros investigados sí que influyen de manera importante en la formación de clorobencenos. En la Figura 9-6 se han representado los rendimientos totales de clorobencenos considerando los distintos grupos de congéneres, desde el mono- al hexaclorobenceno.



Figura 9-6. Rendimientos del total de clorobencenos en los 16 experimentos

En los experimentos en que existe oxígeno en la atmósfera de reacción (los ocho de la derecha en la Figura 9-6), por lo general se forman más clorobencenos cuando hay cenizas volantes presentes. Esto se debe, probablemente, a que éstas contienen metales como el Cu, que favorecen la conversión de HCl a Cl<sub>2</sub> por medio de oxígeno (reacción Deacon catalizada por metales), y a su vez el oxígeno forma oxicloruros metálicos (Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>). Tanto estos compuestos como el Cl<sub>2</sub> son eficientes agentes de cloración (Fullana *y col.*, 2003). Un posible mecanismo sugerido para las reacciones implicadas en este proceso es el siguiente (Pan *y col.*, 1994):

 $CuCl_{2}(s) + 0.5O_{2}(g) \leftrightarrow CuO(s) + Cl_{2}(g)$   $CuO(s) + HCl(g) \leftrightarrow Cu(OH)Cl(s)$   $2Cu(OH)Cl(s) \leftrightarrow Cu_{2}OCl_{2}(s) + H_{2}O(g)$   $Cu_{2}OCl_{2}(s) \leftrightarrow CuO(s) + CuCl_{2}(s)$ 

Por otra parte, comparando los ocho experimentos de la derecha de la Figura 9-6 con los correspondientes de la izquierda se puede ver que la presencia de oxígeno está en relación directa con el aumento del rendimiento total de clorobencenos y es el parámetro más influyente. En presencia de cenizas volantes este efecto se da en todos los casos –comparando el tercer grupo de cuatro experimentos con el primer grupo, en la Figura 9-6–, mientras que en ausencia de cenizas volantes también se da, excepto cuando no hay HCl en la zona de bajas temperaturas –comparando la cuarta barra en rojo con la segunda, en la Figura 9-6–. Esto, en principio, es lógico, ya que si no existe ninguna fuente de cloro (HCl o cenizas volantes), la presencia de oxígeno no debe afectar al rendimiento total de clorobencenos.

El hecho de que en ausencia de cenizas volantes el oxígeno favorezca la formación de clorobencenos parece estar en contraposición con el mecanismo por el cual las reacciones de oxidación-cloración son catalizadas por metales. Quizás la razón del comportamiento observado pudiera ser que el oxígeno es igualmente capaz de reaccionar con el HCl en las paredes de las conducciones del sistema.

La Tabla 9-1 detalla los resultados obtenidos de los clorobencenos en cada experimento agrupados por congéneres y las condiciones de operación de éstos, mientras que en la Figura 9-7 se muestran los rendimientos de los distintos isómeros de los clorobencenos en cada uno de los 16 experimentos realizados. De esta forma, se pueden comparar visualmente los perfiles obtenidos en todos los experimentos en función de los parámetros estudiados.

	parámetros				mg compuesto / kg muestra (ppm)						
Exp	Ca(OH) <sub>2</sub>	+HCl	fly ash	aire	Mono- Clbz	total DiClbz	total TriClbz	total TeClbz	PeClbz	HxClbz	total Clbz
1	×	×	×		95	64	88	68	38	13	366
2	×	×	×	×	112	66	138	212	214	124	866
3	×	×			65	42	62	63	45	23	300
4	×	×	тт	×	97	52	113	146	193	71	672
5	×		×	lve	97	79	90	69	48	17	400
6	×		×	×	71	54	123	214	248	156	865
7	×	U	niv	ers	41	19	- 27	28	18	9	142
8	×			×	92	16	25	9	9	2	153
9		×	×		196	36	39	43	29	8	352
10		×	×	×	449	54	92	197	289	109	1190
11		×			125	25	27	21	18	15	230
12		×		×	290	31	63	110	130	95	719
13			×		116	11	13	16	17	9	183
14			×	×	210	24	31	60	90	52	469
15					333	14	5	2	2	2	359
16				×	321	87	105	82	95	39	729

Tabla 9-1. Condiciones experimentales y rendimientos obtenidos de los clorobencenos agrupados por congéneres

El símbolo "×" indica que el experimento se ha realizado con el parámetro señalado

9. REACCIONES DE POSTCOMBUSTIÓN. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN SOBRE LA FORMACIÓN DE CLOROBENCENOS EN LA PIRÓLISIS DE PVC



Figura 9-7. Rendimientos de los isómeros de los clorobencenos en los 16 experimentos

A la vista de los resultados mostrados en la Figura 9-7 se puede observar que el efecto más claro sobre el rendimiento de monoclorobenceno se debe a la presencia o ausencia de hidróxido cálcico que retiene el HCl del PVC antes de llegar al segundo horno a 750°C, y en menor medida, a la presencia de oxígeno en el horno final. De los otros parámetros no se pueden sacar conclusiones claras, pues en unos casos el efecto de éstos es positivo, mientras que en otros es negativo. Del hecho de que la presencia de Ca(OH)<sub>2</sub> y la disminución del rendimiento de monoclorobenceno estén relacionadas se deduce que la formación de este compuesto se da, principalmente, en fase gas en el horno secundario que se encuentra a temperatura elevada (750°C) en presencia de HCl.

La cantidad de resultados generados hace difícil estudiar el efecto de cada uno de los parámetros sobre los rendimientos de cada uno de los congéneres de los clorobencenos. Una herramienta para facilitar la interpretación de los resultados es el Análisis de Componentes Principales (PCA). Como ya se explicó en el capítulo 5, esta técnica se basa en un método estadístico que proporciona un conjunto de nuevas variables (componentes principales) que son combinación lineal de las variables originales. Por simplicidad, en este estudio las

gráficas realizadas son bidimensionales, es decir, únicamente se han considerado los dos componentes principales que más contribuyen a explicar la varianza total. Por otra parte, las variables originales corresponden a los rendimientos de los productos obtenidos.

En la Figura 9-8 se muestran las gráficas denominadas *"loading plot"*, en las que se representan los valores de las variables estudiadas respecto a los componentes principales. La distribución de las variables con respecto a los ejes principales da una idea de la relación existente entre ellas, y en el caso de que dos variables aparezcan en una posición cercana en la gráfica, esto significa que los parámetros de operación tienen un efecto similar sobre dichas variables.

En la Figura 9-8a se han representado todos los isómeros de los clorobencenos, mientras que en la Figura 9-8b éstos se han representado agrupados por congéneres. Tanto en un caso como en otro los dos componentes principales explican el 86% del total de la varianza observada. En ambos casos se observa cómo el monoclorobenceno aparece aislado del resto de variables, lo que indicaría que los parámetros de operación que influyen sobre la formación de este compuesto son distintos a los que influyen sobre el resto de clorobencenos. En la Figura 9-8a se puede comprobar cómo los distintos isómeros de los clorobencenos, a excepción del monoclorado, se sitúan sobre una línea por orden creciente de número de cloros.

En cuanto a la Figura 9-8b, los congéneres policlorados aparecen relativamente juntos, con un valor del componente 1 cercano a 1 y un valor del componente 2 próximo a 0, mientras que para el monoclorobenceno los valores de las coordenadas son justamente los contrarios a aquéllos (cercanos a 0 y 1 para los componentes 1 y 2, respectivamente). Así, de un modo aproximado se puede afirmar que el componente 1 es una nueva variable artificial que engloba el rendimiento total de los clorobencenos con más de un átomo de cloro, mientras que el componente 2 está relacionado principalmente con el rendimiento del monoclorobenceno. De esta manera se ha conseguido reducir el número de variables de seis a dos.



Figura 9-8. Gráficas "loading plot" en que se representan (a) los diferentes isómeros de los clorobencenos y (b) los diferentes congéneres de los clorobencenos agrupados, en función de los dos componentes principales

Una vez se ha determinado mediante las gráficas anteriores qué variables están relacionadas entre sí y a qué componentes principales afectan principalmente, es de utilidad representar los valores de estos dos componentes principales para cada uno de los 16 experimentos realizados. De este modo, experimentos con comportamientos o tendencias similares han de aparecer localizados cercanos unos a otros, lo que conduce a la identificación de sus similitudes. Este tipo de gráficas se denominan "*score plot*". Nótese que, a diferencia de estas últimas, en las gráficas "*loading plot*" no se representaban los valores que toman las variables en cada uno de los distintos experimentos, sino únicamente las coordenadas de las variables respecto a las nuevas variables artificiales (componentes principales).

En las cuatro gráficas de la Figura 9-9 se han representado los valores que toman las componentes principales de los 16 experimentos obtenidas al representar como variables los rendimientos de los distintos congéneres de los clorobencenos (Figura 9-8b), no los de los isómeros. En las cuatro gráficas los valores de las nuevas variables son los mismos, pero en cada caso se han diferenciado con distintos colores qué experimentos fueron realizados en presencia o ausencia de cada uno de los cuatro parámetros de operación estudiados.



Figura 9-9. Gráficas "score plot" en que se representan los valores de los dos componentes principales de los diferentes congéneres de los clorobencenos agrupados

Así pues, es posible observar cómo los experimentos en ausencia de  $Ca(OH)_2$  tienen valores positivos del componente 2 (puntos verdes de la Figura 9-9a), y de acuerdo con la Figura 9-8b esto último está asociado principalmente a la formación de monoclorobenceno. De un modo similar, según la Figura 9-9d la introducción de aire en la corriente secundaria está relacionada con valores positivos tanto del componente 1 como del 2 (puntos rojos), lo que significa, de acuerdo con la Figura 9-8b, que el oxígeno favorece la formación de los distintos congéneres de los clorobencenos. El único caso en el que esto último no ocurre corresponde al experimento 8, que es aquel en el que hay  $Ca(OH)_2$  y no hay cenizas volantes ni se introduce HCl adicional en el sistema, es decir, sin ninguna fuente de cloro. Esto indica que en este caso el oxígeno no aumenta los rendimientos de clorobencenos con respecto al experimento equivalente realizado en helio (experimento 7). En cuanto a las otras dos gráficas (Figura 9-9b y 9-9c) no se observa un efecto claro de ninguno de los dos parámetros

correspondientes (cenizas volantes y HCl adicional). De esto se deduce que los únicos parámetros que *por sí solos* –es decir, independientemente de los valores que tomen el resto de parámetros– influyen de una forma clara en el rendimiento de alguno de los congéneres de los clorobencenos son el hidróxido cálcico (que captura el HCl antes de llegar al horno a 750°C) y el oxígeno que se introduce en la parte final del sistema.

La Figura 9-10 contiene una representación de los rendimientos de cada uno de los grupos de congéneres de clorobencenos frente al resto. En una cuadrícula cualquiera, en el eje Y se representa el congénere correspondiente al nombre que aparece en su fila, mientras que en el eje X se representa el congénere de su columna, de ahí que la gráfica sea simétrica respecto a la diagonal. En las gráficas se han diferenciado los experimentos realizados en presencia y ausencia de Ca(OH)<sub>2</sub> en color verde y rojo, respectivamente.



Figura 9-10. Representación de los rendimientos de los distintos grupos de congéneres de clorobencenos obtenidos en los 16 experimentos

A la vista de las gráficas resultantes, se puede deducir la siguiente información:

 Se comprueba que la formación de monoclorobenceno se favorece cuando el HCl no ha sido retenido por el Ca(OH)<sub>2</sub>, y por tanto, ha de producirse en el horno a 750°C (puntos rojos frente a puntos verdes de la Figura 9-10).  En general, la tendencia de todos los grupos de congéneres es a aumentar cuando el resto de grupos lo hacen. Esta tendencia es prácticamente lineal para el total de tetra-, penta- y hexaclorobencenos. Por tanto, los procesos de formación de estos grupos de compuestos deben de estar muy relacionados entre sí.

Además de las relaciones entre los distintos grupos de congéneres, también se ha intentado determinar si podría existir algún tipo de correlación entre los clorobencenos y otros compuestos analizados. Sin embargo no se ha encontrado, por ejemplo, una buena correlación entre el total de clorobencenos y el benceno (Figura 9-11a). En cuanto a la relación entre el rendimiento total de clorobencenos y el total del resto de compuestos clorados, en la Figura 9-11b se puede observar cómo la correlación tampoco es muy satisfactoria, aunque mejor que la anterior. Entre los compuestos clorados que se detectaron además de los clorobencenos se incluyen algunos clorofenoles, cloronaftalenos, cloroantracenos, clorofenantrenos y tetracloroeteno, entre otros.



Figura 9-11. Correlaciones entre el rendimiento total de clorobencenos con (a) el de benceno y (b) el total del resto de compuestos clorados

### 9.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha evaluado la influencia de diversos parámetros de operación sobre la formación de compuestos aromáticos, principalmente clorobencenos, en la pirólisis de PVC. Las conclusiones más importantes que se han extraído de los experimentos realizados son las siguientes:

- Los parámetros estudiados no afectan de forma siginificativa a los rendimientos de los hidrocarburos poliaromáticos no clorados, pero sí a los de los clorobencenos.
- La presencia de Ca(OH)<sub>2</sub> tras el horno de pirólisis del PVC para retener el HCl generado no evita completamente la formación de clorobencenos, por lo que éstos se pueden formar directamente como productos de la descomposición primaria del PVC durante su degradación térmica, o bien mediante la reacción del HCl con el benceno antes de atravesar el lecho de Ca(OH)<sub>2</sub>.
- Los mayores rendimientos totales de clorobencenos aparecen en presencia de cenizas volantes y oxígeno, se añade una corriente adicional de HCl y no hay Ca(OH)<sub>2</sub>, es decir, en las condiciones más favorables de cloración.
- La presencia de HCl en la zona de alta temperatura (750°C), es decir, en ausencia de Ca(OH)<sub>2</sub>, aumenta la formación de monoclorobenceno, lo que sugiere que este compuesto se forma principalmente en fase gas a altas temperaturas.
- La presencia de oxígeno en la zona final de bajas temperaturas favorece la formación de los clorobencenos con mayor número de cloros excepto en ausencia tanto de HCl como de cenizas volantes, es decir, en ausencia de una fuente de cloro.

# 10. Conclusiones finales





### **10. CONCLUSIONES FINALES**

Este último apartado se presenta a modo de recopilación de las conclusiones expuestas en los diversos capítulos del trabajo.

En primer lugar se ha estudiado la cinética de la descomposición térmica pirolítica y oxidativa del PE, PVC y del PCP utilizando termogravimetría y espectrometría de masas. Del estudio llevado a cabo destacan los siguientes puntos:

- (i) Se ha propuesto un modelo cinético de pseudorreacciones globales para la degradación térmica del PVC y del PCP tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidativa. Si bien cada una de las reacciones implicadas en los modelos incluye un conjunto de reacciones, y por tanto éstos no indican el mecanismo detallado de la degradación térmica del material, estos modelos tienen la ventaja de su simplicidad frente a otros modelos mecanísticos más complicados de implementar. En todo caso, estos modelos de correlación obtenidos se basan en las evidencias experimentales aportadas por las diversas técnicas de análisis empleadas, como la termogravimetría, el análisis térmico diferencial y la espectrometría de masas.
- (ii) Con objeto de minimizar la interacción entre los parámetros cinéticos, el conjunto de parámetros cinéticos elegidos debe ser válido en un rango amplio de condiciones de operación (distintas velocidades de calefacción, atmósferas de reacción, etc.). Se ha realizado un gran esfuerzo para obtener unos parámetros que sean capaces de correlacionar simultáneamente todos los valores experimentales, por lo que se puede concluir que los modelos cinéticos propuestos simulan razonablemente bien el comportamiento de los materiales durante su degradación térmica en un rango amplio de condiciones de operación.
- (iii) La descomposición térmica del PE en atmósfera inerte se inicia a una temperatura mayor de 300°C y ocurre en un solo paso aparente sin formar residuo sólido final. El comportamiento en atmósfera oxidativa es muy distinto, observándose una aceleración de la descomposición del material y una evolución irregular de la pérdida de masa de la muestra. El modelo cinético es complejo, y por ello se va a iniciar una línea de investigación relativa a este tema.

- (iv) La degradación térmica del PVC en pirólisis se inicia a una temperatura próxima a 200°C. El modelo cinético propuesto consiste en dos etapas consecutivas, la segunda de las cuales comprende dos reacciones competitivas para dar una fracción de residuo sólido y otra de volátiles. La presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción provoca un adelantamiento de la descomposición del material, una oxidación parcial de la cadena intermedia y una combustión final del residuo carbonoso.
- (v) La descomposición térmica del PCP en atmósfera inerte se inicia a una temperatura mayor que la del PVC. En el modelo cinético propuesto se considera que el material está compuesto por dos fracciones independientes, una de aditivos y otra del polímero propiamente dicho. En lo que respecta a este último, la descomposición pirolítica consiste en dos etapas consecutivas, de modo análogo a lo que sucede en el caso del PVC. En este caso se ha observado que la presencia de oxígeno en la atmósfera de reacción no acelera la etapa de descomposición del material, pero sí que se ha propuesto que tiene lugar también una oxidación intermedia y una combustión final del residuo sólido.
- (vi) Los resultados aquí obtenidos pueden servir como base para el desarrollo de modelos cinéticos más completos en hornos de pirólisis e incineración que incluyan, necesariamente, el efecto de la transferencia de calor y de masa, entre otros aspectos.

En segundo lugar, se ha realizado un estudio de los compuestos generados durante la descomposición térmica pirolítica y oxidativa del PE, PVC y del PCP en un horno horizontal a escala de laboratorio a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción. A la vista de los resultados obtenidos cabe resaltar lo siguiente:

(vii) Los más de doscientos productos de reacción identificados y cuantificados se han agrupado en: gases, compuestos volátiles (hidrocarburos ligeros alifáticos y monoaromáticos) y compuestos semivolátiles (hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, hidrocarburos poliaromáticos, hidrocarburos alifáticos, compuestos oxigenados y compuestos clorados). Todos ellos se han clasificado según su comportamiento con la relación de oxígeno a una temperatura dada, y en función de su comportamiento con la temperatura tanto en pirólisis como en combustión.

- (viii) El aumento de la relación de oxígeno no sólo favorece la formación de hidrocarburos parcialmente oxigenados, sino que también, si la relación de oxígeno no es muy elevada, incrementa los rendimientos de hidrocarburos ligeros a temperaturas bajas y de aromáticos, debido esto último a la formación de especies radicalarias intermedias más reactivas.
- (ix) A medida que aumenta la temperatura en pirólisis se favorece la formación los compuestos más estables térmicamente, que son los hidrocarburos poliaromáticos de mayor peso molecular y los hidrocarburos más ligeros, debido a las reacciones de pirosíntesis y craqueo molecular, respectivamente. El craqueo implica la destrucción de los hidrocarburos semivolátiles alifáticos generados como productos primarios de la descomposición térmica del PE.
- (x) El aumento de temperatura en combustión a relaciones de oxígeno bajas tiene un efecto similar al observado en pirólisis. Sin embargo, si la relación de oxígeno es alta, se produce no sólo la destrucción de compuestos poco estables térmicamente como los compuestos semivolátiles alifáticos o los hidrocarburos parcialmente oxigenados, sino también la de los compuestos que en pirólisis son estables térmicamente. Por tanto, la combinación de una relación de oxígeno y temperatura elevadas es eficaz para la eliminación de los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y parcialmente oxigenados.
- (xi) En lo que respecta a los hidrocarburos que sólo poseen carbono e hidrógeno en su estructura, se ha observado que la naturaleza de los compuestos obtenidos a bajas temperaturas depende básicamente del material de partida, pues son productos de las reacciones primarias del mismo, pero conforme la temperatura de operación aumenta los compuestos identificados y las tendencias observadas son, por lo general, independientes del material, al ser estos últimos compuestos productos característicos de las reacciones secundarias de craqueo y pirosíntesis de los productos de descomposición primaria.
- (xii) Los rendimientos obtenidos de los compuestos clorados (clorobencenos, clorofenoles, PCDD/Fs) han sido mayores en combustión que en pirólisis tanto en el caso del PVC como del PCP. Una de las posibles razones es que las reacciones de cloración de precursores aromáticos no están favorecidas en

ausencia de oxígeno. En el caso de los clorofenoles y las PCDD/Fs la presencia de oxígeno favorece su formación por tratarse de compuestos oxigenados.

- (xiii) Para los clorobencenos y clorofenoles se ha planteado que tanto la cinética como la termodinámica son importantes en los rendimientos de estos compuestos, pero una y otra influyen de forma opuesta a medida que aumenta la temperatura. Una posibilidad es que la formación de clorobencenos y clorofenoles haya tenido lugar, al menos en parte, por cloración de compuestos parcialmente oxigenados distintos del benceno, o bien a partir de la escisión de cadenas residuales del polímero de partida parcialmente cloradas tras la eliminación del cloruro de hidrógeno.
- (xiv) Los rendimientos de PCDFs son significativamente mayores que los de PCDDs a 850°C tanto en pirólisis como en combustión para PVC y PCP. En ambos casos, los congéneres con mayor número de cloros son los mayoritarios, aunque los perfiles obtenidos son distintos para uno y otro material. Esto último sugiere que, en este caso, la formación de estos compuestos viene determinada por la naturaleza del material de partida. Por otra parte, cabe llamar la atención sobre la formación de PCDD/Fs en condiciones pirolíticas.

En un capítulo posterior se ha realizado un estudio de la capacidad y eficacia en la retención del HCl generado en la descomposición del PVC por parte de tres compuestos de calcio en experimentos efectuados a una velocidad de calefacción de 10°C/min, simulando el comportamiento que se observaría en un horno de pirólisis si se introdujesen conjuntamente el PVC y el compuesto de calcio. Las conclusiones más importantes obtenidas son:

- (xv) Se ha comprobado que las técnicas de TG y MS aportan información muy útil de los procesos que están teniendo lugar durante la degradación térmica de los materiales y la retención del HCl.
- (xvi) Tanto el Ca(OH)<sub>2</sub> como el CaO han demostrado una capacidad y eficacia en la retención del HCl mayores que las del CaCO<sub>3</sub>, consiguiendo una captura de casi el 100% del HCl, si bien es cierto que se han utilizado proporciones superiores a la estequiométrica, y así, la eficacia en la retención en el mejor de los casos no alcanza el 55%.

(xvii) Por otra parte, a la hora de decidir cuál de los tres compuestos de calcio sería el más conveniente, habría que tener también en cuenta consideraciones de tipo económico, y en ese caso el CaCO<sub>3</sub>, presumiblemente, partiría con ventaja con respecto a los otros dos compuestos.

Finalmente se ha evaluado la influencia de diversos parámetros de operación sobre la formación de compuestos aromáticos, principalmente clorobencenos, en la pirólisis de PVC. A la vista de los resultados obtenidos en los experimentos realizados se ha concluido que:

- (xviii) Los parámetros estudiados no afectan de forma siginificativa a los rendimientos de los hidrocarburos poliaromáticos no clorados, pero sí a los de los clorobencenos.
- (xix) La presencia de Ca(OH)<sub>2</sub> tras el horno de pirólisis del PVC para retener el HCl generado no evita completamente la formación de clorobencenos, por lo que éstos se pueden formar directamente como productos de la descomposición primaria del PVC durante su degradación térmica, o bien mediante la reacción del HCl con el benceno antes de atravesar el lecho de Ca(OH)<sub>2</sub>.
- (xx) Los mayores rendimientos de clorobencenos totales aparecen en presencia de cenizas volantes y oxígeno, se añade una corriente adicional de HCl y no hay Ca(OH)<sub>2</sub>, es decir, en las condiciones más favorables de cloración.
- (xxi) La presencia de HCl en la zona de alta temperatura (750°C), es decir, en ausencia de Ca(OH)<sub>2</sub>, aumenta la formación de monoclorobenceno, lo que sugiere que este compuesto se forma principalmente en fase gas a altas temperaturas.
- (xxii) La presencia de oxígeno en la zona final de bajas temperaturas favorece la formación de los clorobencenos con mayor número de cloros excepto en ausencia tanto de HCl como de cenizas volantes, es decir, en ausencia de una fuente de cloro.







## 11.BIBLIOGRAFÍA

- ABAD, E., ADRADOS, M.A., CAIXACH, J., FABRELLAS, B., RIVERA, J., 2000. Dioxin mass balance in a municipal waste incinerator. *Chemosphere*, 40 (9-11), 1143-1147.
- ABAD, E., RIVERA, J., **2002**. Dioxinas en los tratamientos térmicos de residuos. *Ing. Quim.*, 386, 204-208.
- ABBAS, K.B., SORVIK, E.M., **1973**. Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). II. Effect of Atmosphere. J. Appl. Polym. Sci., 17 (12), 3579-3596.
- ABBAS, K.B., SORVIK, E.M., **1976**. Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). IV. Initiation Sites of Dehydrochlorination. J. Appl. Polym. Sci., 20 (9), 2395-2406.
- ADDINK, R., BAKKER, W.C.M., OLIE, K., **1995a**. Influence of HCl and Cl2 on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in a Carbon/Fly Ash Mixture. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (8), 2055-2058.
- ADDINK, R., CNUBBEN, P.A.J.P., OLIE, K., 1995b. Formation of polychlorinated dibenzop-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds. *Carbon*, 33 (10), 1463-1471.
- AEVERSU, **2007**. Datos técnicos de las plantas de valorización energética de RSU en España. Asociación Empresarial Valorización R.S.U.
- AGUADO, J., SERRANO, D.P., SAN MIGUEL, G., 2007. European Trends in the Feedstock Recycling of Plastic Wastes. *Global Nest J.*, 9 (1), 12-19.
- AGUADO, J., SOTELO, J.L., SERRANO, D.P., CALLES, J.A., ESCOLA, J.M., **1997**. Catalytic Conversion of Polyolefins into Liquid Fuels over MCM-41: Comparison with ZSM-5 and Amorphous SiO2-Al2O3. *Energy Fuels*, 11 (6), 1225-1231.
- ALTWICKER, E.R., **1996**. Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and de novo reactions. *Chemosphere*, **33** (10), 1897-1904.
- ALTWICKER, E.R., KONDURI, R.K.N.V., LIN, C., MILLIGAN, M.S., **1992**. Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans in the post combustion region during heterogeneous combustion. *Chemosphere*, 25 (12), 1935-1944.
- ALLAL, K.M., DOLIGNIER, J.C., MARTIN, G., **1998**. Reaction mechanism of calcium hydroxide with gaseous hydrogen chloride. *Revue de l'Institut FranÇais du Pétrole*, 53, 871-881.
- ALLSOPP, M.W., VIANELLO, G., 1992. Poly(Vinyl Chloride), in EWERS, B., HAWKINS,
  S., SCHULZ, G. (Eds.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed.
  Weinheim; Basel; Cambridge; New York, VCH Publishers, Inc.

- ANTHONY, G.M., **1999**. Kinetic and chemical studies of polymer cross-linking using thermal gravimetry and hyphenated methods. Degradation of polyvinylchloride. *Polym. Degrad. Stab.*, 64 (3), 353-357.
- APME, **1998**. Assessing the potential for post-use plastics waste recycling-predicting recovery in 2001 and 2006. APME.
- APME, **2001**. Plastics a material of choice for the packaging industry. Insight into consumption and recovery in Western Europe. APME.
- APME, **2003**. Plastics. An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2001 & 2002. APME.
- APME, **2004**. Plastics. An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2002 & 2003. APME.
- APPR, **2007**. 2005 National post-consumer plastics bottle recycling report. Plastics Division of the American Chemistry Council & Association of Postconsumer Plastic Recyclers.
- ARGUS, **2000**. The Behaviour of PVC in Landfill. ARGUS, J. Spillman, C.Bro and Sigma Plan, S.A.
- ATAL, A., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J., DUNAYEVSKIY, Y., VOUROS, P., **1997**. On the survivability and pyrosynthesis of PAH during combustion of pulverized coal and tire crumb. *Combust. Flame*, 110 (4), 462-478.
- BABUSHOK, V.I., TSANG, W., 2003. Gas-phase mechanism for dioxin formation. *Chemosphere*, 51 (10), 1023-1029.
- BALLSCHMITER, K., BRAUNMILLER, I., NIEMCZYK, R., SWEREV, M., 1988. Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and -dibenzofurans (PCDF) in combustion processes: II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and -dibenzofurans in flame chemistry. *Chemosphere*, 17 (5), 995-1005.
- BATAILLE, P., VAN, B.T., **1972**. Mechanism of Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 10 (4), 1097-1108.
- BEWS, I.M., HAYHURST, A.N., RICHARDSON, S.M., TAYLOR, S.G., **2001**. The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon. *Combust. Flame*, 124 (1-2), 231-245.
- BILBAO, R., MILLERA, A., ALZUETA, M.U., PRADA, L., **1997**. Evaluation of the use of different hydrocarbon fuels for gas reburning. *Fuel*, 76 (14-15), 1401-1407.
- BLUMENSTOCK, M., ZIMMERMANN, R., SCHRAMM, K.W., KAUNE, A., NIKOLAI, U., LENOIR, D., KETTRUP, A., **1999**. Estimation of the dioxin emission (PCDD/FI-TEQ) from the concentration of low chlorinated aromatic compounds in the flue and stack gas of a hazardous waste incinerator. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 49 (1-2), 179-190.

- BOCKHORN, H., HORNUNG, A., HORNUNG, U., **1999a**. Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 50 (2), 77-101.
- BOCKHORN, H., HORNUNG, A., HORNUNG, U., SCHAWALLER, D., **1999b**. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 48 (2), 93-109.
- BOUSTEAD, I., **2002**. Eco-Profiles of the European Plastics Industry. Polyvinyl Chloride. APME & ECVM.
- BREIVIK, K., VESTRENG, V., ROZOVSKAYA, O., PACYNA, J.M., 2006. Atmospheric emissions of some POPs in Europe: a discussion of existing inventories and data needs. *Environ. Sci. Policy*, 9 (7-8), 663-674.
- BROWN, K.A., HOLLAND, M.R., BOYD, R.A., THRESH, S., JONES, H., OGILVIE, S.M., 2000. Economic Evaluation of PVC Waste Management. AEA Technology.
- BUDRUGEAC, P., **2001**. The effect of oxygen pressure on the rate of non-isothermal thermooxidation of low density polyethylene. J. Mater. Sci., 36 (12), 2999-3001.
- BUEKENS, A., HUANG, H., **1998**. Comparative evaluation of techniques for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. *J. Hazard. Mater.*, 62 (1), 1-33.
- BUSER, H.R., **1979**. Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and dibenzo-pdioxins (PCDDs) from the pyrolysis of chlorobenzenes. *Chemosphere*, 8 (6), 415-424.
- C.E.C., **2000**. Green Paper. Environmental Issues of PVC. Commission of the European Communities.
- CABALLERO, J.A., CONESA, J.A., 2005. Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 73 (1), 85-100.
- CABALLERO, J.A., CONESA, J.A., MARTIN-GULLON, I., FONT, R., 2005. Kinetic study of the pyrolysis of neoprene. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 74 (1-2), 231-237.
- CARRASCO, J.L., HERNÁN, M.A., **1993**. *Estadística multivariante en las ciencias de la vida*. Madrid, Editorial Ciencia 3, S.L.
- CEAMANOS, J., MASTRAL, J.F., MILLERA, A., ALDEA, M.E., **2002**. Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 65 (2), 93-110.
- CERRO, A., 2002. La industria española de los plásticos. Ing. Quim., 394, 181-186.
- CEWEP, **2007**. Map Waste-to-Energy plants in Europe. Confederation of European Waste-to-Energy plants.

CICLOPLAST, 2004. Recycling of plastics in Spain - 2003. Cicloplast.

- COLLINA, E., LASAGNI, M., PITEA, D., KEIL, B., STIEGLITZ, L., **1995**. Degradation of Octachlorodibenzofuran and Octachlorodibenzo-p-dioxin Spiked on Fly Ash: Kinetics and Mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (3), 577-585.
- COLLINA, E., LASAGNI, M., TETTAMANTI, M., PITEA, D., **2000**. Kinetics of MSWI Fly Ash Thermal Degradation. 2. Mechanism of Native Carbon Gasification. *Environ. Sci. Technol.*, 34 (1), 137-142.
- CONESA, J.A., 2000. Curso básico de análisis térmico. Alicante, Editorial Club Universitario.
- CONESA, J.A., FONT, R., MARCILLA, A., **1997**. Comparison between the Pyrolysis of Two Types of Polyethylenes in a Fluidized Bed Reactor. *Energy Fuels*, 11 (1), 126-136.
- CONESA, J.A., FONT, R., MARCILLA, A., GARCIA, A.N., **1994**. Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor. *Energy Fuels*, 8 (6), 1238-1246.
- CONESA, J.A., FULLANA, A., FONT, R., 2002. De novo synthesis of PCDD/F by thermogravimetry. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2), 263-269.
- CONESA, J.A., MARCILLA, A., CABALLERO, J.A., FONT, R., **2001**. Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59, 617-633.
- CONESA, J.A., MARCILLA, A., FONT, R., CABALLERO, J.A., **1996**. Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 36 (1), 1-15.
- CHOUDRY, G.G., HUTZINGER, O., **1983**. *Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated organic compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxins*. New York, Gordon and Breach Science Publishers Inc.
- CHRISTMANN, W., KASISKE, D., KLÖPPEL, K.D., PARTSCHT, H., ROTARD, W., **1989**. Combustion of polyvinylchloride: an important source for the formation of PCDD/PCDF. *Chemosphere*, 19 (1-6), 387-392.
- DAOUDI, M., WALTERS, J.K., **1991a**. The reaction of HCl gas with calcined commercial limestone particles: The effect of particle size. *Chem. Eng. J.*, 47 (1), 11-16.
- DAOUDI, M., WALTERS, J.K., **1991b**. A thermogravimetric study of the reaction of hydrogen chloride gas with calcined limestone: Determination of kinetic parameters. *Chem. Eng. J.*, 47 (1), 1-9.
- DELLINGER, B., TAYLOR, P.H., **1998**. Chemical aspects of combustion of hazardous wastes. *Central European Journal of Public Health*, 6, 79-87.
- DENARDIN, E.L.G., SAMIOS, D., JANISSEK, P.R., DE SOUZA, G.P., **2001**. Thermal degradation of aged chloroprene rubber studied by thermogravimetric analysis. *Rubber Chem. Technol.*, 74, 622-629.

- DICK, C.M., LIGGAT, J.J., SNAPE, C.E., 2001. Solid state 13C NMR study of the char forming processes in polychloroprene. *Polym. Degrad. Stab.*, 74 (3), 397-405.
- DICKSON, L.C., LENOIR, D., HUTZINGER, O., 1992. Quantitative Comparison of de Novo and Precursor Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (9), 1822-1828.
- DOAK, K., JAMES, D.E., BEACH, D.L., KISSIN, Y.V., COUGHLAN, J.J., HUG, D.P., 1990. Ethylene Polymers, in KROSCHWITZ, J.I. (Ed.) Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York, John Wiley & Sons.
- DU, Z., SAROFIM, A.F., LONGWELL, J.P., MIMS, C.A., **1991**. Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation. *Energy Fuels*, 5 (1), 214-221.
- ECVM, EUPC, ESPA, ECPI, **2001**. Vinyl 2010. El compromiso voluntario de la industria del PVC. ECVM, EuPC, ESPA, ECPI.
- ECVM, EUPC, ESPA, ECPI, 2007. Vinyl 2010. Informe de avances 2006. ECVM, EuPC, ESPA, ECPI.
- ELORDI, G., LOPEZ, G., OLAZAR, M., AGUADO, R., BILBAO, J., 2007. Product distribution modelling in the thermal pyrolysis of high density polyethylene. J. *Hazard. Mater.*, 144 (3), 708-714.
- EVANS, C.S., DELLINGER, B., 2005. Mechanisms of Dioxin Formation from the High-Temperature Oxidation of 2-Chlorophenol. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (1), 122-127.
- F.I.PVC, 2005a. Dossier informativo. Foro Ibérico del PVC.
- F.I.PVC, 2005b. La apuesta del PVC por el desarrollo sostenible. Foro Ibérico del PVC.
- FABRELLAS, B., RUIZ, M.L., MARTÍNEZ, M.A., DE LA TORRE, A., 2005. Inventario español de dioxinas: evaluación de las emisiones de dioxinas y furanos generados en el sector cementero español durante el período 2000-2003. La influencia del uso de combustibles alternativos. *Cemento Hormigón*, 873, 60-71.
- FABRELLAS, B., SANZ, P., ABAD, E., RIVERA, J., 2001. The Spanish dioxin inventory Part I: incineration as municipal waste management system. *Chemosphere*, 43 (4-7), 683-688.
- FIEDLER, H., LAU, C., EDULJEE, G., **2000**. Statistical analysis of patterns of PCDDs and PCDFs in stack emission samples and identification of a marker congener. *Waste Manage. Res.*, 18 (3), 283-292.
- FONT, R., CONESA, J.A., FULLANA, A., MARTÍN-GULLÓN, I., 2007. Formación de productos clorados en los procesos de combustión de residuos urbanos. *Infoenviro*, 24, 1-5.

- FONT, R., GARCÍA, A.N., **1995**. Application of the transition state theory to the pyrolysis of biomass and tars. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 35 (2), 249-258.
- FONT, R., MARTIN-GULLON, I., ESPERANZA, M., FULLANA, A., 2001. Kinetic law for solids decomposition. Application to thermal degradation of heterogeneous materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59, 703-731.
- FROESE, K.L., HUTZINGER, O., 1996. Polychlorinated Benzene, Phenol, Dibenzo-pdioxin, and Dibenzofuran in Heterogeneous Combustion Reactions of Acetylene. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (3), 998-1008.
- FULLANA, A., **2001**. Pirólisis y combustión de neumáticos usados y lodos de depuradora. *Tesis doctoral*. Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Alicante.
- FULLANA, A., NAKKA, H., SIDHU, S., 2003. Carbon chlorination in de novo formation mechanism. Organohalogen Compd., 63, 147-150.
- FULLANA, A., NAKKA, H., SIDHU, S., **2004**. PCDF Formation from PAH Reactions. *Organohalogen Compd.*, 66, 1110-1115.
- GAO, Z., AMASAKI, I., NAKADA, M., 2003. A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 67 (1), 1-9.
- GARCÍA, A.N., ESPERANZA, M.M., FONT, R., 2003. Comparison between product yields in the pyrolysis and combustion of different refuse. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 68-69, 577-598.
- GARCÍA, L., SALVADOR, M.L., ARAUZO, J., BILBAO, R., **1999**. Catalytic steam gasification of pine sawdust. Effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition. *Energy Fuels*, 13 (4), 851-859.
- GARDNER, D.L., MCNEILL, I.C., **1971**. Thermal degradation of polychloroprene. I. Thermal analysis studies of the stability of polychloroprene samples, and measurements of the kinetics of degradation. *Eur. Polym. J.*, **7**, 569-591.
- GONÇALVES, C.K., TENÓRIO, J.A.S., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J.B., **2008**. Emissions from the Premixed Combustion of Gasified Polyethylene. *Energy Fuels*, 22 (1), 372-381.
- GONZÁLEZ SÁNCHEZ, C., EXPÓSITO ÁLVAREZ, L.A., CHARRO HUERGA, L.M., CARDÍN DE PAZ, P., **1997**. El problema de los residuos plásticos. *Ing. Quim.*, 339, 141-148.
- GONZÁLEZ SÁNCHEZ, C., EXPÓSITO ÁLVAREZ, L.A., CHARRO HUERGA, L.M., CARDÍN DE PAZ, P., FONSECA VALERO, C., AGUINACO CASTRO, T., 1999.
   Qué hacer con los residuos plasticos. Diferentes alternativas para resolver el problema. *Ing. Quim.*, 353, 211-219.
- GREENPEACE, 2006. La situación de las basuras en España. Greenpeace.

- GRØNLI, M., ANTAL, M.J.J., VARHEGYI, G., **1999**. A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (6), 2238-2244.
- GULLETT, B.K., DUNN, J.E., BAE, S.K., RAGHUNATHAN, K., **1998**. Effects of combustion parameters on polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran homologue profiles from municipal waste and coal co-combustion. *Waste Manage.*, 18 (6-8), 473-483.
- GULLETT, B.K., JOZEWICZ, W., STEFANSKI, L.A., **1992**. Reaction kinetics of Ca-based sorbents with HCl. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (11), 2437-2446.
- GULLETT, B.K., WIKSTRÖM, E., **2000**. Mono- to tri-chlorinated dibenzodioxin (CDD) and dibenzofuran (CDF) congeners/homologues as indicators of CDD and CDF emissions from municipal waste and waste/coal combustion. *Chemosphere*, 40 (9-11), 1015-1019.
- GUYOT, A., BENEVISE, J.P., **1962**. Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). III. Air Atmosphere Kinetics. J. Appl. Polym. Sci., 6 (22), 489-495.
- HAGENMAIER, H., KRAFT, M., BRUNNER, H., HAAG, R., 1987. Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenzo-p -dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 21 (11), 1080-1084.
- HAJI-SULAIMAN, M.Z., AROUA, M.K., **1997**. Activation energy for the oxidation of Malaysian coal chars. J. Inst. Energy, 70, 52-56.
- HAPP, M., 1992. Synthetic Rubber. Chloroprene Rubber, in EWERS, B., HAWKINS, S., SCHULZ, G. (Eds.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed. Weinheim; Basel; Cambridge; New York, VCH Publishers, Inc.
- HATANAKA, T., IMAGAWA, T., TAKEUCHI, M., **2000**. Formation of PCDD/Fs in Artificial Solid Waste Incineration in a Laboratory-Scale Fluidized-Bed Reactor: Influence of Contents and Forms of Chlorine Sources in High-Temperature Combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 34 (18), 3920-3924.
- HAWLEY-FEDDER, R.A., PARSONS, M.L., **1984**. Products obtained during combustion of polymers under simulated incinerator conditions : I. Polyethylene. J. Chromatogr. A, 314, 263-273.
- HAWLEY-FEDDER, R.A., PARSONS, M.L., KARASEK, F.W., **1984**. Products obtained during combustion of polymers under simulated incinerator conditions : III. Polyvinyl chloride. *J. Chromatogr. A*, 315, 211-221.
- HEGER, H.J., ZIMMERMANN, R., BLUMENSTOCK, M., KETTRUP, A., 2001. On-line real-time measurements at incineration plants: PAHs and a PCDD/F surrogate compound at stationary combustion conditions and during transient emission puffs. *Chemosphere*, 42 (5-7), 691-696.
- HELL, K., STIEGLITZ, L., DINJUS, E., **2001**. Mechanistic Aspects of the De-Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Model Mixtures and MSWI Fly Ashes Using Amorphous 12C- and 13C-Labeled Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (19), 3892-3898.
- HENRICH, E., BÜRKLE, S., MEZA-RENKEN, Z.I., RUMPEL, S., **1999**. Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 49 (1-2), 221-241.
- HERNÁNDEZ, M.R., GARCÍA, A.N., GÓMEZ, A., AGULLÓ, J., MARCILLA, A., **2006**. Effect of Residence Time on Volatile Products Obtained in the HDPE Pyrolysis in the Presence and Absence of HZSM-5. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (26), 8770-8778.
- HERNÁNDEZ, M.R., GARCÍA, A.N., MARCILLA, A., **2005**. Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 73 (2), 314-322.
- HUANG, H., BUEKENS, A., **1995**. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere*, 31 (9), 4099-4117.
- HUANG, H., BUEKENS, A., **1999**. Comparison of dioxin formation levels in laboratory gasphase flow reactors with those calculated using the Shaub-Tsang mechanism. *Chemosphere*, 38 (7), 1595-1602.
- HUNSINGER, H., SEIFERT, H., JAY, K., 2003. Formation of PCDD/F during start-up of MSWI. *Organohalogen Compd.*, 4.
- HUNSINGER, H., SEIFERT, H., JAY, K., 2007. Reduction of PCDD/F Formation in MSWI by a Process-Integrated SO2 Cycle. *Environ. Eng. Sci.*, 24 (8), 1145-1159.
- IINO, F., IMAGAWA, T., TAKEUCHI, M., SADAKATA, M., 1999. De Novo Synthesis Mechanism of Polychlorinated Dibenzofurans from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Characteristic Isomers of Polychlorinated Naphthalenes. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (7), 1038-1043.
- IISRP, **2006**. Polychloroprene (CR), chloroprene rubber. International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.
- IRSG, **2007**. Rubber Statistics Chloroprene consumption and production data. International Rubber Study Group.
- JACKSON, J.E., **1991**. A User's Guide to Principal Components. New York, John Wiley & Sons.
- JACQUINOT, B., HJELMAR, O., VEHLOW, J., **2000**. The Influence of PVC on the Quantity and Hazardousness of Flue Gas Residues from Incineration. Bertin Technologies.

- JIMÉNEZ, A., BERENGUER, V., LÓPEZ, J., SÁNCHEZ, A., 1993. Thermal degradation study of poly(vinyl chloride): Kinetic analysis of thermogravimetric data. J. Appl. Polym. Sci., 50 (9), 1565-1573.
- JOHNKE, B., STELZNER, E., **1992**. Results of the German dioxin measurement programme at MSW incinerators. *Waste Manage. Res.*, 10 (4), 345-355.
- JOZEWICZ, W., GULLETT, B.K., **1995**. Reaction mechanisms of dry Ca-based sorbents with gaseous HCl. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (2), 607-612.
- KAMINSKY, W., MENNERICH, C., ANDERSSON, J.T., GOTTING, S., 2001. Pyrolysis of polychloroprene rubber in a fluidised-bed reactor -- product composition with focus on chlorinated aromatic compounds. *Polym. Degrad. Stab.*, 71 (1), 39-51.
- KAMINSKY, W., SCHLESSELMANN, B., SIMON, C., **1995**. Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **32**, 19-27.
- KARASEK, F.W., DICKSON, L.C., **1987**. Model studies of polychlorinated dibenzo-pdioxin formation during municipal refuse incineration. *Science*, 237 (4816), 754-756.
- KATAMI, T., YASUHARA, A., OKUDA, T., SHIBAMOTO, T., **2002**. Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Polyvinyl Chloride during Combustion in an Incinerator. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (6), 1320-1324.
- KHACHATRYAN, L., LOMNICKI, S., DELLINGER, B., 2007. An expanded reaction kinetic model of the CuO surface-mediated formation of PCDD/F from pyrolysis of 2chlorophenol. *Chemosphere*, 68 (9), 1741-1750.
- KIM, K.S., HONG, K.H., KO, Y.H., KIM, M.G., 2004. Emission characteristics of PCDD/Fs, PCBs, chlorobenzenes, chlorophenols, and PAHs from polyvinylchloride combustion at various temperatures. J. Air Waste Manage. Assoc., 54, 555-562.
- KIM, S.-C., LEE, K.-C., KIM, K.-H., KWON, M.-H., SONG, G.-J., 2007. Enrichment of PCDDs/PCDFs in the cooling system of municipal solid waste incineration plants. *Waste Manage.*, 27 (11), 1593-1602.
- KIM, S., 2001. Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe. Waste Manage., 21 (7), 609-616.
- KOC, A., BILGESÜ, A.Y., 2007. Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of LDPE in a continuous reactor system. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 78 (1), 7-13.
- KRESTININ, A.V., **2000**. Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis. *Combust. Flame*, 121 (3), 513-524.
- LATTIMER, R.P., KROENKE, W.J., **1980**. The formation of volatile pyrolyzates from poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 101-110.
- LATTIMER, R.P., KROENKE, W.J., **1982a**. Carbon-13 Labeling Studies of Volatile Pyrolyzate Formation from Poly(Vinyl Chloride). J. Appl. Polym. Sci., 27 (9), 3633-3636.

- LATTIMER, R.P., KROENKE, W.J., **1982b**. Mechanisms of Formation of Volatile Aromatic Pyrolyzates from Poly(Vinyl Chloride). *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 (4), 1355-1366.
- LAVRIC, E.D., KONNOV, A.A., DE RUYCK, J., **2005a**. Modeling the formation of precursors of dioxins during combustion of woody fuel volatiles. *Fuel*, 84 (4), 323-334.
- LAVRIC, E.D., KONNOV, A.A., DE RUYCK, J., 2005b. Surrogate compounds for dioxins in incineration. A review. *Waste Manage.*, 25 (7), 755-765.
- LEE, M.L., VASSILAROS, D.L., WHITE, C.M., NOVOTNY, M., **1979**. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.*, **51** (6), **768-773**.
- LEE, W.J., TAKEDA, N., TAKATSUKI, H., **1999**. Control of chlorinated aromatic compounds from a municipal solid waste incinerator using limestone addition. *Toxicol. Environ. Chem.*, 69 (3-4), 273-285.
- LEHRLE, R.S., DADVAND, N., PARSONS, I.W., ROLLINSON, M., HORN, I.M., SKINNER, A.R., 2000. Pyrolysis-GC-MS used to study the thermal degradation of polymers containing chlorine III. Kinetics and mechanisms of polychloroprene pyrolysis. Selected ion current plots used to evaluate rate constants for the evolution of HCl and other degradation products. *Polym. Degrad. Stab.*, 70 (3), 395-407.
- LEMIEUX, P.M., LEE, C.W., RYAN, J.V., **2000**. Prediction of Dioxin/Furan Incinerator Emissions Using Low-Molecular-Weight Volatile Products of Incomplete Combustion. *Air Waste Manage. Assoc.*, 50, 2129-2137.
- LI, C.T., ZHUANG, H.K., HSIEH, L.T., LEE, W.J., TSAO, M.C., **2001**. PAH emission from the incineration of three plastic wastes. *Environ. Int.*, 27 (1), 61-67.
- LIEBMAN, S.A., AHLSTROM, D.H., FOLTZ, C.R., **1978**. Thermal degradation studies of PVC with time-resolved pyrolysis GC and derivative TGA. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 16, 3139-3150.
- LUIJK, R., AKKERMAN, D.M., SLOT, P., OLIE, K., KAPTEIJN, F., **1994**. Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (2), 312-321.
- MACIEJEWSKI, M., **2000**. Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. *Thermochim. Acta*, 355 (1-2), 145-154.
- MARCILLA, A., BELTRÁN, M., 1995. Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.*, 48 (2), 219-229.
- MARCILLA, A., GARCÍA-QUESADA, J.C., RUIZ-FEMENIA, R., **2006**. Additional considerations to the paper entitled: "Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project the decomposition kinetics of calcium carbonate

revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield." Letter to the editor. *Thermochim. Acta*, 445 (1), 92-96.

- MARINOV, N.M., PITZ, W.J., WESTBROOK, C.K., VINCITORE, A.M., CASTALDI, M.J., SENKAN, S.M., MELIUS, C.F., **1998**. Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame. *Combust. Flame*, 114 (1-2), 192-213.
- MARK, F., RODRÍGUEZ, J., **1999**. Energy recovery of greenhouse PE film: co-combustion in a coal-fired power plant. APME.
- MARONGIU, A., FARAVELLI, T., BOZZANO, G., DENTE, M., RANZI, E., 2003. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). J. Anal. Appl. Pyrolysis, 70 (2), 519-553.
- MARONGIU, A., FARAVELLI, T., RANZI, E., 2007. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 78 (2), 343-362.
- MARTÍN-GULLÓN, I., GÓMEZ-RICO, M.F., FULLANA, A., FONT, R., **2003**. Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 68-69, 645-655.
- MARTÍNEZ, M.A., SANZ, P., RUIZ, M.L., FABRELLAS, B., ABAD, E., RIVERA, J., 2008. Evaluation of the Spanish hot dip galvanising sector as a source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Chemosphere*, 71 (6), 1127-1134.
- MASTRAL, F.J., ESPERANZA, E., BERRUECO, C., JUSTE, M., CEAMANOS, J., 2003. Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixtures. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 70 (1), 1-17.
- MASTRAL, F.J., ESPERANZA, E., GARCIA, P., JUSTE, M., 2002. Pyrolysis of highdensity polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 63 (1), 1-15.
- MASTRAL, J.F., BERRUECO, C., CEAMANOS, J., **2007**. Theoretical prediction of product distribution of the pyrolysis of high density polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 80 (2), 427-438.
- MCNEILL, I.C., MEMETEA, L., COLE, W.J., **1995**. A study of the products of PVC thermal degradation. *Polym. Degrad. Stab.*, 49 (1), 181-191.
- MCNEILL, I.C., MEMETEA, L., MOHAMMED, M.H., FERNANDES, A.R., AMBIDGE, P., 1998. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in PVC pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.*, 62 (1), 145-155.
- MEHL, M., MARONGIU, A., FARAVELLI, T., BOZZANO, G., DENTE, M., RANZI, E., 2004. A kinetic modeling study of the thermal degradation of halogenated polymers. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 72 (2), 253-272.

- MILLIGAN, M.S., ALTWICKER, E.R., **1993**. The Relationship between de Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans and Low-Temperature Carbon Gasification in Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, **27** (8), 1595-1601.
- MILLIGAN, M.S., ALTWICKER, E.R., **1996**. Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 1. Adsorption/Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-pdioxins. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1), 225-229.
- MIRANDA, R., PAKDEL, H., ROY, C., DARMSTADT, H., VASILE, C., **1999**. Vacuum pyrolysis of PVC II: Product analysis. *Polym. Degrad. Stab.*, 66 (1), 107-125.
- MOLTÓ, J., **2007**. Descomposición térmica de residuos textiles: estudio cinético y análisis de contaminantes. *Tesis doctoral*. Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Alicante.
- MONTAUDO, G., PUGLISI, C., **1991**. Evolution of aromatics in the thermal degradation of poly(vinyl chloride): a mechanistic study. *Polym. Degrad. Stab.*, 33 (2), 229-262.
- MURA, G., LALLAI, A., **1992**. On the kinetics of dry reaction between calcium oxide and gas hydrochloric acid. *Chem. Eng. Sci.*, 47 (9-11), 2407-2411.
- MURA, G., LALLAI, A., **1994**. Reaction kinetics of gas hydrogen chloride and limestone. *Chem. Eng. Sci.*, 49 (24a), 4491-4500.
- NAGY, T.T., KELEN, T., TURCSANYI, B., TÜDOS, F., **1978a**. Die rolle der polyenoxidation beim thermooxidativen PVC-abbau. *Angew. Makromol. Chem.*, 66, 193-202.
- NAGY, T.T., TURCSANYI, B., KELEN, T., TÜDOS, F., **1978b**. On the Most Significant Processes of Thermooxidative PVC Degradation. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 8 (1), 7-11.
- NIESSEN, W.R., 1978. Combustion and incineration processes. New York, Marcel Dekker.
- O'MARA, M.M., 1977. Combustion of PVC. Pure Appl. Chem., 49 (5), 646-660.
- OLIE, K., VERMEULEN, P.L., HUTZINGER, O., **1977**. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere*, 6 (8), 455-459.
- P.E.EUROPE, **2004**. Life Cycle Assessment of PVC and of principal competing materials. PE Europe GmbH for the Commission of the European Communities.
- PAN, H.Y., MINET, R.G., BENSON, S.W., TSOTSIS, T.T., **1994**. Process for Converting Hydrogen Chloride to Chlorine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (12), 2996-3003.
- PANAGIOTOU, T., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J., DUNAYEVSKIY, Y.M., VOUROS, P., 1996a. Aromatic hydrocarbon emissions from burning poly(styrene), poly(ethylene), and PVC particles at high temperatures. *Combust. Sci. Technol.*, 116-117, 91-128.

- PANAGIOTOU, T., LEVENDIS, Y.A., CARLSON, J., VOUROS, P., **1996b**. The effect of the bulk equivalence ratio on the PAH emissions from the combustion of PVC, poly(styrene), and poly(ethylene). in THE\_COMBUSTION\_INSTITUTE (Ed.) *26th Symposium (International) on Combustion.*
- PARREÑA, A., 2004. El reciclado de plásticos en España. Ing. Quim., 414, 183-186.
- PARTANEN, J., BACKMAN, P., BACKMAN, R., HUPA, M., 2005a. Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part I: the effects of temperature, gas atmosphere and absorbent quality. *Fuel*, 84 (12-13), 1664-1673.
- PARTANEN, J., BACKMAN, P., BACKMAN, R., HUPA, M., **2005b**. Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part II: importance of calcium hydroxychloride. *Fuel*, 84 (12-13), 1674-1684.
- PETERSON, J.D., VYAZOVKIN, S., WIGHT, C.A., **2001**. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (6), 775-784.
- PIAO, M., CHU, S., ZHENG, M., XU, X., **1999**. Characterization of the combustion products of polyethylene. *Chemosphere*, **39** (9), 1497-1512.
- PILZ, H., SCHWEIGHOFER, J., KLETZER, E., 2005. The Contribution of Plastic Products to Resource Efficiency Association of Plastics Manufacturers.
- PLASTICSEUROPE, **2006**. Plastics. An analysis of plastics production, demand and recovery in Europe 2004. Association of Plastics Manufacturers.
- PLASTICSEUROPE, **2007**. Plastics. An analysis of plastics production, demand and recovery for 2005 in Europe. Association of Plastic Manufacturers.
- PLINKE, E., WENK, N., WOLFF, G., CASTIGLIONE, D., PALMARK, M., 2000. Mechanical Recycling of PVC Wastes. Prognos, Plastic Consult, COWI.
- POUTSMA, M.L., 2003. Reexamination of the Pyrolysis of Polyethylene: Data Needs, Free-Radical Mechanistic Considerations, and Thermochemical Kinetic Simulation of Initial Product-Forming Pathways. *Macromolecules*, 36 (24), 8931-8957.
- PREDEL, M., KAMINSKY, W., 2000. Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes. *Polym. Degrad. Stab.*, 70 (3), 373-385.
- PWMI, **2004**. An introduction to plastic recycling. Plastic Waste Management Institute of Japan.
- QUAB, U., FERMANN, M., BRÖKER, G., 2004. The European Dioxin Air Emission Inventory Project--Final Results. *Chemosphere*, 54 (9), 1319-1327.
- RAGHUNATHAN, K., GULLETT, B.K., **1996**. Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (6), 1827-1834.

- RANZI, E., DENTE, M., FARAVELLI, T., BOZZANO, G., FABINI, S., NAVA, R., COZZANI, V., TOGNOTTI, L., 1997. Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 40-41, 305-319.
- RICHTER, H., HOWARD, J.B., **2000**. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot--a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26 (4-6), 565-608.
- RIGO, G.H., CHANDLER, J.A., **1998**. Is there a strong dioxin:Chlorine link in commercial scale systems? *Chemosphere*, 37 (9-12), 2031-2046.
- RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ, J.J., **1999**. Incineración de residuos peligrosos, in RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ, J.J., IRABIEN-GULÍAS, A. (Eds.) *Los residuos peligrosos. Caracterización, tratamiento y gestión*. Madrid, Editorial Síntesis, S.A.
- ROSTAD, C.E., PEREIRA, W.E., **1986**. Kovats and Lee retention indices determined by gas chromatography/mass spectrometry for organic compounds of environmental interest. *J. High. Resolut. Chromatogr.*, 9 (6), 328-334.
- RYU, J.Y., MULHOLLAND, J.A., OH, J.E., NAKAHATA, D.T., KIM, D.H., **2004**. Prediction of polychlorinated dibenzofuran congener distribution from gas-phase phenol condensation pathways. *Chemosphere*, 55 (11), 1447-1455.
- SAEED, L., ZEVENHOVEN, R., 2002. Comparison Between Two-Stage Waste Combustion with HCl Recovery and Conventional Incineration Plants. *Energy Sources*, 24, 41-57.
- SAEKI, Y., EMURA, T., **2002**. Technical progresses for PVC production. *Prog. Polym. Sci.*, 27 (10), 2055-2131.
- SALVALAGGIO, M., BAGATIN, R., FORNAROLI, M., FANUTTI, S., PALMERY, S., BATTISTEL, E., **2006**. Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Polym. Degrad. Stab.*, 91 (11), 2775-2785.
- SENNECA, O., CHIRONE, R., SALATINO, P., 2002. A Thermogravimetric Study of Nonfossil Solid Fuels. 2. Oxidative Pyrolysis and Char Combustion. *Energy Fuels*, 16 (3), 661-668.
- SERRANO, D.P., AGUADO, J., ESCOLA, J.M., RODRÍGUEZ, J.M., MORSELLI, L., ORSI, R., **2003**. Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 68-69, 481-494.
- SHAUB, W.M., TSANG, W., **1983**. Dioxin formation in incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, 17 (12), 721-730.
- SHEMWELL, B., LEVENDIS, Y.A., SIMONS, G.A., **2001**. Laboratory study on the high-temperature capture of HCl gas by dry-injection of calcium-based sorbents. *Chemosphere*, 42 (5-7), 785-796.

- SIDHU, S.S., MAQSUD, L., DELLINGER, B., MASCOLO, G., **1995**. The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols. *Combust. Flame*, 100 (1-2), 11-20.
- SIEGMANN, K., SATTLER, K., 2000. Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames. J. Chem. Phys., 112 (2), 698-709.
- SÖDERSTRÖM, G., MARKLUND, S., **2004**. Formation of PBCDD and PBCDF during Flue Gas Cooling. *Environ. Sci. Technol.*, 38 (3), 825-830.
- SOJÁK, L., KUBINEC, R., JURDÁKOVÁ, H., HÁJEKOVÁ, E., BAJUS, M., **2007**. High resolution gas chromatographic-mass spectrometric analysis of polyethylene and polypropylene thermal cracking products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78 (2), 387-399.
- STARNES, W.H.J., **2002**. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Prog. Polym. Sci.*, 27 (10), 2133-2170.
- STARNES, W.H.J., 2005. Structural defects in poly(vinyl chloride). J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 43 (12), 2451-2467.
- STIEGLITZ, L., **1998**. Selected Topics on the De Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash. *Environ. Eng. Sci.*, 15 (1), 5-18.
- STIEGLITZ, L., ZWICK, G., BECK, J., BAUTZ, H., ROTH, W., **1989a**. Carbonaceous particles in fly ash -a source for the de-novo-synthesis of organochlorocompounds. *Chemosphere*, 19 (1-6), 283-290.
- STIEGLITZ, L., ZWICK, G., BECK, J., ROTH, W., VOGG, H., **1989b**. On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere*, 18 (1-6), 1219-1226.
- TAKASUGA, T., MAKINO, T., TSUBOTA, K., TAKEDA, N., **2000**. Formation of dioxins (PCDDs/PCDFs) by dioxin-free fly ash as a catalyst and relation with several chlorine-sources. *Chemosphere*, 40 (9-11), 1003-1007.
- TAKASUGA, T., MAKINO, T., UMETSU, N., SENTHILKUMAR, K., **2003**. Quantitative analysis of toxic compounds formed from combustion of some plastic materials and newspaper. *Organohalogen Compd.*, 63, 86-89.
- TAYLOR, P.H., DELLINGER, B., LEE, C.C., **1990**. Development of a thermal stabilitybased ranking of hazardous organic compound incinerability. *Environ. Sci. Technol.*, 24 (3), 316-328.
- TAYLOR, P.H., WEHRMEIER, A., SIDHU, S.S., LENOIR, D., SCHRAMM, K.W., KETTRUP, A., 2000. Copper-catalyzed chlorination and condensation of acetylene and dichloroacetylene. *Chemosphere*, 40 (12), 1297-1303.
- THOMAS, S., LEDESMA, E.B., WORNAT, M.J., **2007**. The effects of oxygen on the yields of the thermal decomposition products of catechol under pyrolysis and fuel-rich oxidation conditions. *Fuel*, 86 (16), 2581-2595.

- THOMAS, S., WORNAT, M.J., **2008**. The effects of oxygen on the yields of polycyclic aromatic hydrocarbons formed during the pyrolysis and fuel-rich oxidation of catechol. *Fuel*, 87 (6), 768-781.
- THOMAS, V.M., MCCREIGHT, C.M., 2008. Relation of chlorine, copper and sulphur to dioxin emission factors. J. Hazard. Mater., 151 (1), 164-170.
- TRIGO FERNÁNDEZ, R., 1997. La recuperación de los residuos plásticos. Ing. Quim., 339, 153-157.
- TUKKER, A., DE GROOT, H., SIMONS, L., WIEGERSMA, S., **1999**. Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and Other Resins). TNO Institute of Strategy, Technology and Policy.
- TUPPURAINEN, K., ASIKAINEN, A., RUOKOJÄRVI, P., RUUSKANEN, J., 2003. Perspectives on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans during Municipal Solid Waste (MSW) Incineration and Other Combustion Processes. Acc. Chem. Res., 36 (9), 652-658.
- TUPPURAINEN, K., RUOKOJARVI, P., ASIKAINEN, A., AATAMILA, M., RUUSKANEN, J., 2000. Chlorophenols as Precursors of PCDD/Fs in Incineration Processes: Correlations, PLS Modeling, and Reaction Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 34 (23), 4958-4962.
- UE, **2000**. Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la incineración de residuos. Comisión UE.
- USEPA, **1998**. Handbook for Air Toxics Emission Inventory Development. Volume I: Stationary Sources. USEPA.
- USEPA, 1999. Integrated Risk Information System (IRIS) on Polycyclic Organic Matter. USEPA.
- USEPA, **2000**. The Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States: The Year 2000 Update. Chapter 1: Background, Approach, and Conclusions. US EPA.
- USEPA, 2006. Municipal solid waste in the United States: 2005 facts and figures. US EPA.
- USEPA\_NAS, **2003**. I.1.2. Mechanisms of Formation of Dioxin-Like Compounds During Combustion of Organic Materials. USEPA.
- VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L.S., DENISON, M., DE VITO, M., FARLAND, W., FEELEY, M., FIEDLER, H., HAKANSSON, H., HANBERG, A., HAWS, L., ROSE, M., SAFE, S., SCHRENK, D., TOHYAMA, C., TRITSCHER, A., TUOMISTO, J., TYSKLIND, M., WALKER, N., PETERSON, R.E., 2006. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. *Toxicol. Sci.*, 93 (2), 223-241.

- VAN LEEUWEN, F.X.R., FEELEY, M., SCHRENK, D., LARSEN, J.C., FARLAND, W., YOUNES, M., 2000. Dioxins: WHO's tolerable daily intake (TDI) revisited. *Chemosphere*, 40 (9-11), 1095-1101.
- VARGAS FERNÁNDEZ, L., **1994**. Reciclado químico de plásticos. *Ing. Quim.*, 307, 153-159.
- VASSILAROS, D.L., KONG, R.C., LATER, D.W., LEE, M.L., **1982**. Linear retention index system for polycyclic aromatic compounds. Critical evaluation and additional indices. *J. Chromatogr.*, 252, 1-20.
- VKE, **2004**. Plastics Business Data and Charts. The Association of German Plastics Manufacturers and VKE Working Group Statistics and Market Research.
- VOGG, H., STIEGLITZ, L., **1986**. Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere*, 15 (9-12), 1373-1378.
- VONROLL-INOVA, 2004a. DeNOx processes. Von Roll Environmental Technology Ltd.
- VONROLL-INOVA, **2004b**. Nuremberg waste incineration plant. Von Roll Environmental Technology Ltd.
- WANG, D., XU, X., ZHENG, M., CHIU, C.H., 2002. Effect of copper chloride on the emissions of PCDD/Fs and PAHs from PVC combustion. *Chemosphere*, 48 (8), 857-863.
- WANG, H.C., HWANG, J.F., CHI, K.H., CHANG, M.B., 2007. Formation and removal of PCDD/Fs in a municipal waste incinerator during different operating periods. *Chemosphere*, 67 (9), S177-S184.
- WANG, Z., WANG, J., RICHTER, H., HOWARD, J.B., CARLSON, J., LEVENDIS, Y.A.,
  2003. Comparative Study on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Light Hydrocarbons, Carbon Monoxide, and Particulate Emissions from the Combustion of Polyethylene, Polystyrene, and Poly(vinyl chloride). *Energy Fuels*, 17 (4), 999-1013.
- WEBER, R., HAGENMAIER, H., **1999**. Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions. *Chemosphere*, 38 (3), 529-549.
- WEINELL, C.E., JENSEN, P.I., DAM-JOHANSEN, K., LIVBERG, H., 1992. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1), 164-171.
- WHEATLEY, L., LEVENDIS, Y.A., VOUROS, P., 1993. Exploratory study on the combustion and PAH emissions of selected municipal waste plastics. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (13), 2885-2895.
- WHITELEY, K.S., 1992. Polyolefins, in EWERS, B., HAWKINS, S., SCHULZ, G. (Eds.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed. Weinheim; Basel; Cambridge; New York, VCH Publishers, Inc.

- WHO, **2000**. Air Quality Guidelines for Europe, 2nd Edition. 5.11. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. WHO.
- WIKSTRÖM, E., LÖFVENIUS, G., RAPPE, C., MARKLUND, S., **1996**. Influence of Level and Form of Chlorine on the Formation of Chlorinated Dioxins, Dibenzofurans, and Benzenes during Combustion of an Artificial Fuel in a Laboratory Reactor. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (5), 1637-1644.
- WIKSTRÖM, E., MARKLUND, S., **2001**. The influence of level and chlorine source on the formation of mono- to octa-chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls during combustion of an artificial municipal waste. *Chemosphere*, 43 (2), 227-234.
- WIKSTRÖM, E., RYAN, S.P., TOUATI, A., GULLETT, B.K., **2003a**. Key Parameters for de novo Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (9), 1962-1970.
- WIKSTRÖM, E., RYAN, S.P., TOUATI, A., TABOR, D., GULLETT, B.K., 2004. Origin of Carbon in Polychlorinated Dioxins and Furans Formed during Sooting Combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 38 (13), 3778-3784.
- WIKSTRÖM, E., RYAN, S.P., TOUATI, A., TELFER, M., TABOR, D., GULLETT, B.K., 2003b. Importance of Chlorine Speciation on de Novo Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (6), 1108-1113.
- WILHELM, J., STIEGLITZ, L., DINJUS, E., WILL, R., **2001**. Mechanistic studies on the role of PAHs and related compounds in PCDD/F formation on model fly ashes. *Chemosphere*, 42 (5-7), 797-802.
- WILLIAMS, P.T., **1994**. Pollutants from Incineration: An Overview, in HESTER, R.E., HARRISON, R.M. (Eds.) *Waste Incineration and the Environment*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry.
- WILLIAMS, P.T., WILLIAMS, E.A., **1999**. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 51 (1-2), 107-126.
- WU, C.H., CHANG, C.Y., HOR, J.L., SHIH, S.M., CHEN, L.W., CHANG, F.W., **1994**. Two-stage pyrolysis model of PVC. *Can. J. Chem. Eng.*, 72, 644-650.
- YAN, R., CHIN, T., LIANG, D.T., LAURSEN, K., ONG, W.Y., YAO, K., TAY, J.H., 2003. Kinetic Study of Hydrated Lime Reaction with HCl. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (11), 2556-2562.
- YASUHARA, A., KATAMI, T., OKUDA, T., OHNO, N., SHIBAMOTO, T., **2001**. Formation of Dioxins during the Combustion of Newspapers in the Presence of Sodium Chloride and Poly(vinyl chloride). *Environ. Sci. Technol.*, 35 (7), 1373-1378.

- ZBOROWSKI, J., REIJNEN, P., VON MALLINCKRODT, D., **1987**. Effect of CaCl2 on the decomposition kinetics of CaCO3. *High Tech Ceram.*, 375-383.
- ZEVENHOVEN, R., AXELSEN, E.P., HUPA, M., 2002. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC. *Fuel*, 81 (4), 507-510.
- ZIMMERMANN, R., BLUMENSTOCK, M., HEGER, H.J., SCHRAMM, K.W., KETTRUP, A., 2001. Emission of Nonchlorinated and Chlorinated Aromatics in the Flue Gas of Incineration Plants during and after Transient Disturbances of Combustion Conditions: Delayed Emission Effects. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (6), 1019-1030.



# 12.

# Anexo. Trabajos publicados





## 12. ANEXO. TRABAJOS PUBLICADOS

A continuación se listan los artículos publicados y las comunicaciones a congresos relativos a la investigación realizada en el presente trabajo.

### **ARTÍCULOS PUBLICADOS**

- FONT, R., ARACIL, I., FULLANA, A., MARTIN-GULLON, I., CONESA, J.A., 2003. Semivolatile Compounds in Pyrolysis of Polyethylene. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 68-69, 599-611.
- FONT, R., ARACIL, I., FULLANA, A., CONESA, J.A., **2004**. Semivolatile and Volatile Compounds in Combustion of Polyethylene. *Chemosphere*, 57 (7), 615-627.
- ARACIL, I., FULLANA, A., CONESA, J.A., SIDHU, S.S., 2005. Influence of Chlorine and Oxygen on the Formation of Chlorobenzenes during PVC Thermal Decomposition. *Organohalogen Compd.*, 67, 2208-2212.
- ARACIL, I., FONT, R., CONESA, J.A., **2005**. Thermo-oxidative Decomposition of Polyvinyl Chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74 (1-2), 215-223.
- ARACIL, I., FONT, R., CONESA, J.A., 2005. Semivolatile and Volatile Compounds from the Pyrolysis and Combustion of Polyvinyl Chloride. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 74 (1-2), 465-478.
- ARACIL, I., FONT, R., CONESA, J.A., FULLANA, A., 2007. TG-MS Analysis of the Thermo-Oxidative Decomposition of Polychloroprene. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 79 (1-2), 327-336.

#### **COMUNICACIONES A CONGRESOS**

- FONT, R., ARACIL, I., FULLANA, A., MARTÍN-GULLÓN, I., CONESA, J.A., 2002. Semivolatile Compounds in Pyrolysis of Polyethylene. 15<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis. Leoben (Austria).
- FONT, R., ARACIL, I., FULLANA, A., CONESA, J.A., 2002. Semivolatile and Volatile Compounds in Combustion of Polyethylene. 9<sup>th</sup> Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona.
- ARACIL, I., FONT, R., FULLANA, A., CONESA, J.A., 2003. Behavior of Deuterated Naphthalene in Pyrolysis of Polyethylene. 4<sup>th</sup> European Congress in Chemical Engineering. Granada.
- ARACIL, I., FONT, R., CONESA, J.A., 2004. Semivolatile and Volatile Compounds from the Pyrolysis and Combustión of Polyvinyl Chloride. 16<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis. Alicante.

- ARACIL, I., FONT, R., CONESA, J.A., 2004. Thermo-oxidative Decomposition of Polyvinyl Chloride. 16<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis. Alicante.
- ARACIL, I., FULLANA, A., CONESA, J.A, SIDHU, S.S., 2005. Influence of Chlorine and Oxygen on the Formation of Chlorobenzenes during PVC Thermal Decomposition. Dioxin 2005 - 25<sup>th</sup> International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. Toronto (Canadá).
- ARACIL, I., FULLANA, A., CONESA, J.A, SIDHU, S.S., 2005. Presencia de Cloro y Oxígeno durante la Descomposición Térmica del PVC. *VIII reunión del Grupo Español del Carbón*. Baeza.
- ARACIL, I., FONT, R., CONESA, J.A, 2005. TG-MS Study of the Retention of HCl by Calcium Sorbents during PVC Thermal Decomposition. 10<sup>th</sup> Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona.
- ARACIL, I., FULLANA, A., CONESA, J.A., FONT, R., GÁLVEZ, A., 2006. TG Analysis of the Thermo-Oxidative Decomposition of Polychloroprene. 17<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis. Budapest (Hungría).
- ARACIL, I., FULLANA, A., CONESA, J.A., FONT, R., 2007. Análisis de PAHs y Compuestos Clorados en la Pirólisis y Combustión de Policloropreno. *IX Reunión del Grupo Español del Carbón*. Teruel.

