

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERIA DE MATERIALES  
AVANZADOS

# TRABAJO FIN DE MÁSTER

## *PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> MEDIANTE PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRA*



Estudiante: <GONZALEZ ARCOS, JEAN PAUL>

Directora: <CABALLERO IGLESIAS, BLANCA M.ª>

Curso: <2023-2024>

Fecha: <BILBAO, 01, 03, 2024>

## INDICE

RESUMEN.....	I
ABSTRACT .....	II
LABURPENA .....	III
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. MATERIALES COMPUESTOS .....	2
1.1.1. COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA (CMPS).....	2
1.1.2. PROPIEDADES DE LOS REFUERZOS .....	4
1.1.3. MERCADO DE MATERIALES COMPUESTOS.....	5
1.1.4. SITUACIÓN ACTUAL DE LOS RESIDUOS DE MATERIALES COMPUESTOS.....	6
1.1.5. ECONOMÍA CIRCULAR .....	6
1.2. ALTERNATIVAS ACTUALES .....	8
1.3. RECICLADO MECANICO.....	9
1.4. RECICLADO QUIMICO.....	10
1.4.1. MÉTODO DE FLUIDOS SUPER/SUBCRÍTICOS.....	10
1.4.2. MÉTODO DE SOLVENTE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA .....	10
1.4.3. MÉTODO DE ORGANOBASE/ORGANOSOLVENTE .....	11
1.5. RECICLADO TERMICO.....	11
1.5.1. MÉTODO DE LECHO FLUIDIZADO .....	11
1.5.2. MÉTODO DE GASIFICACIÓN Y PIRÓLISIS .....	12
1.5.3. TIPOS DE PIROLISIS .....	12
1.5.4. INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS OPERACIÓN .....	14
2. OBJETIVOS.....	18
3. BENEFICIOS MEDIOAMBIENTALES.....	19
4. ANÁLISIS DE RIESGOS.....	20
5. PLANIFICACIÓN .....	23
5.1. DIAGRAMA DE GANTT .....	24
6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	27
6.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS .....	27
6.1.1. ANÁLISIS INMEDIATO (termogravimetría, TGA) .....	28
6.1.2. ANÁLISIS ELEMENTAL (CHN, S).....	28
6.1.3. PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS).....	30

6.1.4. ANÁLISIS DE HALOGENOS Y S.....	31
6.1.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (MICRO TGA).....	31
6.2. INSTALACIÓN DE PIRÓLISIS.....	32
6.3. TRATAMIENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DE LOS VAPORES DE PIRÓLISIS .....	33
6.4. CARACTERIZACIÓN DEL RELLENO DEL REACTOR TUBULAR .....	35
6.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	36
6.4.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	36
6.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS .....	37
6.5.1. ANÁLISIS DE GASES .....	37
6.5.2. ANÁLISIS DE LÍQUIDOS .....	39
6.5.3. ANÁLISIS DE SÓLIDOS.....	40
7. RESULTADOS.....	41
7.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA PREPREG ESTUDIADA .....	41
7.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (MICROTGA).....	41
7.1.2. ANALISIS COMPOSICIONAL Y PCS.....	42
7.2. CARACTERIZACIÓN DEL RELLENO DEL REACTOR TUBULAR .....	43
7.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	43
7.2.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX) .....	44
7.3. COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR CRG-LH .....	45
7.4. ENSAYOS DE PIRÓLISIS PREPREG .....	45
7.4.1. RENDIMIENTOS .....	45
7.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS GASES PREPREG .....	46
7.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS PREPREG .....	48
7.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIQUIDOS PREPREG .....	49
7.8. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA POLIAMIDA .....	53
7.8.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (MICROTGA).....	53
7.8.2. ANÁLISIS COMPOSICIPNAL Y PCS .....	54
7.9. ENSAYOS DE PIRÓLISIS POLIAMIDA.....	55
7.9.1 RENDIMIENTOS.....	55
7.10. CARACTERIZACIÓN DE LOS GASES POLIAMIDA .....	56
7.11. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS POLIAMIDA.....	57
7.12. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS POLIAMIDA.....	59
8. CONCLUSIONES.....	62
9. BIBLIOGRAFIA.....	64
ANEXOS .....	i

<b>ANEXO 1. PLANTA DE PIRÓLISIS .....</b>	<b>i</b>
<b>ANEXO 2. RECURSOS MATERIALES .....</b>	<b>iii</b>
<b>ANEXO 3. FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS Y REACTIVOS .....</b>	<b>v</b>
<b>ANEXO 4. TABLAS RECOPIACION DE DATOS.....</b>	<b>xvii</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) [3].	1
Figura 2.Demanda promedio de CFRP mundial [22].	5
Figura 3.Volumen de producción de GFRP en Europa hasta el año 2020 [23].	5
Figura 4.Eschema Economía Circular [26].	7
Figura 5.Eschema del ciclo de vida de materiales GFRP y CFRP [25].	7
Figura 6.Jerarquía para un modelo más sostenible [26].	8
Figura 7.Diagrama de Gantt	24
Figura 8.Muestra de prepreg.	27
Figura 9.Muestra de poliamida.	27
Figura 10.Diagrama de flujo de la instalación de pirólisis utilizada y del tratamiento de vapores de pirólisis.	32
Figura 11.Fotografías de la instalación de pirólisis y controladores de temperaturas....	32
Figura 12.Manómetros para controlar el caudal de gases	33
Figura 13.Adsorbente de H <sub>2</sub> S (0,42-0,5 mm).	34
Figura 14.Catalizador CRG-LH (0,42-0,5 mm).	34
Figura 15.Distribución de temperatura y disposición de las distintas capas en el reactor tubular, sin y con torre de carbón activo.	35
Figura 16.Difracción de rayos X sobre planos cristalinos [39].	36
Figura 17.Diagrama esquemático de un equipo de análisis de WDXRF [40].	37
Figura 18.Comportamiento termogravimétrico de la muestra prepreg.	41
Figura 19.Difractograma e identificación de fases presentes en el ladrillo refractario utilizado.	44
Figura 20. Fracción sólida obtenida.	48
Figura 21.Líquidos de pirólisis obtenidos. a) sin tratamiento de volátiles; b) con tratamiento de volátiles.	50
Figura 22.Fases separadas en los líquidos de pirólisis sin tratamiento de volátiles.	50
Figura 23.Comportamiento termogravimétrico de la muestra Poliamida.	54
Figura 24.Fracción sólido obtenido.	57
Figura 25.Líquidos de pirólisis obtenidos. a) sin tratamiento de volátiles; b) con tratamiento de volátiles.	59

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.Matriz de probabilidad-impacto. ....	22
Tabla 2.Planificación de ensayos para la muestra de PRE-PREG y configuraciones....	23
Tabla 3.Planificación de ensayos para la muestra de poliamida y configuraciones.....	24
Tabla 4.Resumen de actividades. ....	25
Tabla 5.Especificaciones del analizador termogravimétrico LECO TGA-500.....	28
Tabla 6.Especificaciones del analizador elemental CHNS. ....	29
Tabla 7.Especificaciones del calorímetro automático. ....	30
Tabla 8.Especificaciones del cromatógrafo iónico Dionex IC 3000. ....	31
Tabla 9.Propiedades del catalizador CRG-LH. ....	34
Tabla 10.especificaciones del cromatógrafo Agilent 7890A.....	38
Tabla 11.Composición de la mezcla patrón de gases (% volumen). ....	38
Tabla 12.Especificaciones del cromatógrafo de gases Agilent 6890 y del detector de masas Agilent 5973. ....	39
Tabla 13.Análisis inmediato, elemental y poder calorífico de la muestra prepreg. ....	42
Tabla 14.Composición del relleno (% en peso de óxidos). ....	44
Tabla 15.Rendimientos de pirólisis obtenidos.....	45
Tabla 16.Rendimientos de pirólisis obtenidos con desviación estandar relativa .....	46
Tabla 17.Composición (% volumen) de los gases obtenidos. ....	46
Tabla 18. Poder Calorífico Superior e Inferior (PCS y PCI) de los gases obtenidos. ....	47
Tabla 19.Análisis inmediato y elemental del sólido obtenido (% peso) con y sin tratamiento. ....	48
Tabla 20.Análisis elemental (% peso) de los líquidos obtenidos sin tratamiento de volátiles.....	50
Tabla 21.Composición y fracciones de interés de los líquidos de pirólisis.....	51
Tabla 22.Composición de los líquidos de pirólisis con tratamiento de volátiles. ....	52
Tabla 23.Análisis inmediato, elemental y poder calorífico de la muestra de poliamida.	54
Tabla 24 Rendimientos de pirólisis obtenidos en las diferentes configuraciones. ....	55
Tabla 25.Rendimientos de pirólisis obtenidos con desviación estándar relativa. ....	56
Tabla 26.Composición (% volumen) de los gases obtenidos con y sin tratamiento térmico de los vapores. ....	56

Tabla 27.Poder Calorífico Superior e Inferior (PCS y PCI) de los gases obtenidos con y sin tratamiento térmico de los vapores. ....	57
Tabla 28.Análisis inmediato y elemental del sólido obtenido (% peso) con y sin tratamiento. ....	57
Tabla 29.Análisis elemental (% peso) y PCS (kJ/kg) de los líquidos obtenidos con y sin tratamiento de volátiles. ....	59
Tabla 30.Composición de los líquidos con y sin tratamiento térmico. ....	60

## RESUMEN

En la actualidad, existe una problemática global en lo que respecta al medioambiente. Por ello, en la búsqueda de posibles soluciones se han desarrollado alternativas tales como la economía circular, con la que se pretende gestionar los residuos producidos, de tal manera que puedan reutilizarse como materias primas en los mismos o en otros procesos, alargando así la vida útil de los recursos disponibles en la actualidad y disminuyendo la contaminación medioambiental.

El objetivo de este trabajo se ha centrado en valorizar unos residuos, concretamente de materiales compuestos de pre impregnado caducado de resina epoxi reforzado, material termoestable, con fibra de carbono cuyo destino es mayoritariamente el depósito en vertedero o incineración; adicionalmente se estudia la valorización de otro material compuesto sintetizado de un material termoplástico, poliamida reforzada con fibra de vidrio.

A lo largo del estudio se ha utilizado el proceso de pirólisis, que es un proceso termoquímico que permite tratar corrientes complejas como las estudiadas en este trabajo, con objeto de recuperar fracciones que permitan su reincorporación en la industria química o como combustibles. Se prepararon muestras representativas de dichos materiales prepreg y poliamida con fibras para realizar los diferentes ensayos en una instalación a escala de laboratorio, donde, se empleó un reactor discontinuo sin agitación, un tren de condensación y bolsas de plástico Tedlar para recoger los gases. En algunos de los ensayos se incorporó un segundo reactor de tipo tubular para tratar térmica-catalíticamente los vapores de pirólisis con el fin de aumentar su tiempo de residencia y así conseguir un mayor rendimiento en la producción de gases con más contenido en  $H_2$ , el vector energético del futuro.

El estudio se realizó mediante pirólisis convencional sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico, tratamiento térmico con un adsorbente específico de compuestos de S, tratamiento térmico con un catalizador habitual en las reacciones de reformado, tratamiento térmico con adsorbente y catalizador y tratamiento térmico con una columna de carbón activo. Estas variaciones se realizaron con el fin de recuperar una fracción de gases de mayor calidad y potencial para su empleo en el sector energético. En el reactor tubular se empleó un relleno de ladrillo refractario, temperaturas de tratamiento de vapores a 900 °C, el catalizador CRG-LH y un adsorbente de S en forma de  $H_2S$ .

Palabras clave: Pirólisis, tratamiento térmico, materiales compuestos, fibra de vidrio, fibra de carbono, recuperación de  $H_2$

## ABSTRACT

Currently, there is a global problem with regard to the environment. Therefore, in the search for possible solutions, alternatives have been developed such as the circular economy, which aims to manage the waste produced in such a way that it can be reused as raw materials in the same or other processes, thus extending the useful life of the resources currently available and reducing environmental pollution.

The aim of this work has been focused on the valorization of waste, specifically composite materials made of outdated pre-impregnated reinforced epoxy resin, a thermosetting material, with carbon fibre whose destination is mainly landfill or incineration; additionally, the valorization of another composite material synthesised from a thermoplastic material, polyamide reinforced with glass fibre, is studied.

Throughout the study, the pyrolysis process has been used, which is a thermochemical process that allows the treatment of complex streams such as those studied in this work, with the aim of recovering fractions that allow their reincorporation in the chemical industry or as fuels. Representative samples of these prepreg and polyamide materials with fibres were prepared to carry out the different tests in a laboratory-scale installation, where a batch reactor without agitation, a condensation train and Tedlar plastic bags to collect the gases were used. In some of the tests, a second tubular reactor was incorporated to thermo-catalytically treat the pyrolysis vapours in order to increase their residence time and thus achieve greater performance in the production of gases with a higher H<sub>2</sub> content, the energy vector of the future.

The study was carried out using conventional pyrolysis without heat treatment, with heat treatment, heat treatment with a specific adsorbent for S compounds, heat treatment with a catalyst commonly used in reforming reactions, heat treatment with adsorbent and catalyst and heat treatment with an activated carbon column. These variations were carried out in order to recover a fraction of gases of higher quality and potential for use in the energy sector. In the tubular reactor, a refractory brick backfill, vapour treatment temperatures at 900 °C, the CRG-LH catalyst and a S adsorbent in the form of H<sub>2</sub>S.

Keywords: Pyrolysis, thermal-treatment, composites ,glass fiber , carbon fiber, H<sub>2</sub> recovery

## LABURPENA

Gaur egun, arazo global bat dago ingurumenari dagokionez. Hori dela eta, irtenbide posibleak bilatzeko, ekonomia zirkularra bezalako alternatibak garatu dira. Ekonomia horren bidez, sortutako hondakinak kudeatu nahi dira, prozesu horietan edo beste batzuetan lehengai gisa berrerabili ahal izateko. Horrela, gaur egun eskura dauden baliabideen bizitza erabilgarria luzatu eta ingurumen-kutsadura murriztu egingo da.

Lan honen helburua hondakin batzuk balorizatzea izan da, zehazki, epoxi erretxina sendotuz iraungitako aurrez inpregnatutako materialez, material termoeonkorrez eta karbono-zuntzez egindako material konposatuez osatutakoa, hauen helmuga zabartegian uztea edo errausketa izan ohi da. Horrez gain, material termoplastikoz sintetizatutako beste material konposatu baten balorizazioa aztertzen da, beira-zuntzez indartutako poliamidarena.

Azterketan zehar, pirolisiprosesua erabili da. Prozesu termokimikoa da, eta lan honetan aztertutako korrante konplexuak tratatzeko aukera ematen du, industria kimikoan edo erregai gisa berriro sartzeko aukera ematen duten frakzioak berreskuratzeko. Material horien (pregreg eta poliamida) lagin adierazgarri batzuk prestatu ziren, laborategiko eskalan saiakuntzak egiteko. Instalazio horretan, irabiatzerik gabeko errektore etena, kondentsazio-trena eta Tedlar plastikozko poltsak erabili ziren gasak biltzeko. Saiakuntza batzuetan, beste errektore tubular bat gehitu zen pirolisi-lurrunak termikoki-katalitikoki tratatzeko, haien egoitza-denbora handitzeko eta, hartara, H<sub>2</sub> eduki handiagoa duten gasen produkzioaren errendimendua handitzeko.

Azterketa honako hauen bidez egin zen: tratamendu termikorik gabeko pirolisi konbentzionala, tratamendu termikoarekin, tratamendu termikoa S konposatuen adsorbente espezifikoko batekin, tratamendu termikoa erreformatze-erreakzioetan ohikoa den katalizatzaile batekin, tratamendu termikoa adsorbente eta katalizatzailearekin, eta tratamendu termikoa ikatz aktiboko zutabe batekin. Aldaketa hauek energia-sektorean erabiltzeko kalitate eta ahalmen handiagoko gas-frakzio bat berreskuratzeko egin ziren. Errektore tubularrean adreilu erregogorrezko betegarri bat, lurrunak 900 °C-an tratatzeko tenperaturak, CRG-LH katalizatzailea eta H<sub>2</sub>S formako adsorbatzaile bat erabili ziren.

Hitz gakoak: Pirolisia, tratamendu termikoa, material konposatuak, beira-zuntza, karbono zuntza, H<sub>2</sub>-aren berreskuratzea

## 1. INTRODUCCIÓN

Una de las consecuencias de la evolución del ser humano es el uso excesivo de algunas materias primas, lo que trae consigo un efecto negativo sobre el medio ambiente; por ello, la contaminación ambiental es considerada actualmente como uno de los problemas más importantes en el mundo, por lo que es necesario potenciar una concienciación social en el sentido de reducir dicho impacto y buscar alternativas para solucionarlo [1]. Gran parte de la población urbana mundial respira un aire con concentraciones de contaminantes por encima de lo que recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Cabe destacar que, con el ritmo de actividad desarrollada por el ser humano en la actualidad, esto podría incluso agravarse en mayor medida. Además de esto, también es preciso mencionar que el desarrollo de ciertos países es un factor determinante, tanto por los recursos energéticos utilizados como por las políticas medioambientales establecidas por los mismos [2].

Por otra parte, según la Organización de Naciones Unidas (ONU) la tendencia al consumo de energía conlleva un uso desmedido de los combustibles denominados fósiles, de los cuales existen reservas limitadas. Por ello, existe una tendencia actual a motivar la búsqueda de fuentes de energía más sustentables, impulsando así el desarrollo de las llamadas energías renovables [3]. Como alternativas propuestas, en 2015 todos los estados miembros de las Naciones Unidas aprobaron una serie de objetivos recogidos en la Agenda 2030 para alcanzar un Desarrollo Sostenible. En la Figura 1 se pueden ver los objetivos de Desarrollo Sostenible propuestos.



Figura 1. Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) [3].

Sin embargo, en la actualidad estas medidas no avanzan según las necesidades existentes, aunque cabe mencionar que si se está llevando a cabo un gran esfuerzo político en acelerar este proceso para alcanzar los objetivos propuestos [4].

Durante los últimos años, la cantidad de materias primas empleadas a nivel mundial en procesos de producción ha aumentado significativamente, llegando a triplicarse desde la década de 1970. Además, en el año 2019 la cantidad de recursos extraídos para satisfacer la demanda de consumo era del orden de los 95900 millones de toneladas [5]. En cuanto a los combustibles, las subvenciones para los de origen fósil han perjudicado a los combustibles alternativos, menos contaminantes, debido al aumento de los precios. Además, se espera que la crisis energética generada por la invasión de Rusia a Ucrania genere un aumento de subvenciones a los combustibles de origen fósil, por lo que se busca

tomar medidas a largo plazo diversificando el suministro de petróleo y gas y acelerar determinados cambios estructurales.

En los últimos años la Unión Europea (UE) y otros países se están esforzando en apoyar el cambio hacia un consumo y producción más sostenibles, con un mayor compromiso hacia el medioambiente, el clima, la contaminación, los residuos y sectores de alto impacto, de modo que, en 2022 la comunidad internacional acordó el Plan de Implementación de Sharm el-Sheikh, el Marco Mundial para la Biodiversidad de Kunming-Montreal y la resolución 5/14 de la Asamblea de las Naciones Unidas para el medioambiente sobre la contaminación generada por los plásticos usados, con el fin de tener un enfoque más circular del consumo y producción [5]. El avance hacia prácticas más sostenibles en diferentes sectores trae consigo el empleo de diferentes materiales, como pueden ser los materiales compuestos, que ofrecen una mejor oportunidad para las energías asequibles y no contaminantes, puesto que colaboran en el desarrollo de estructuras más ligeras y eficientes además de permitir el avance en aplicaciones de tecnologías innovadoras y una obtención de productos más duraderos con menor huella ambiental. No obstante, cuando estos materiales se convierten en residuos porque han llegado a su fin de vida útil, su último destino suele ser los vertederos, contribuyendo así a aumentar el problema ambiental actual [6].

## 1.1 MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos están conformados por dos o más constituyentes que presentan propiedades físicas o químicas significativamente diferentes a las de los constituyentes por separado; éstos pueden estar combinados en diversas configuraciones con el fin de proporcionar una respuesta específica para la aplicación deseada [7]. Generalmente, los materiales compuestos son clasificados según la geometría de una unidad representativa de refuerzo, que puede estar en forma de fibras o partículas. Los compuestos rellenos de partículas presentan una fase continua de matriz, mientras que el refuerzo forma una fase discontinua. Los compuestos reforzados con fibras consisten en una distribución bidimensional con fibras cortadas aleatoriamente como fase discontinua [8]. Se sabe que, los materiales compuestos han sido utilizados desde tiempos muy antiguos en aplicaciones en las que se pretendía aumentar las propiedades mecánicas [7]. Y con el paso del tiempo, la adaptación de estos materiales ha permitido su uso en diferentes sectores como en la industria aeroespacial, automotriz, naval, construcción y deportiva, entre otras.

Actualmente, los polímeros reforzados con fibras o PRF son los compuestos que más se utilizan en aplicaciones estructurales livianas; por lo general, están conformados por una matriz de polímero que mantiene la orientación del refuerzo, y un refuerzo de fibras continuas rígidas y fuertes que soportan las cargas. Cuando sus aplicaciones requieren de mayor resistencia y rigidez, se fabrican compuestos con varias capas unidireccionales.

### 1.1.1 COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA (CMPS)

Los compuestos de matriz polimérica (CMPS) son materiales ingenieriles ampliamente utilizados, compuestos por una matriz que puede ser biodegradable o no biodegradable, y por un refuerzo que puede contener fibras naturales o fibras sintéticas. Las fibras naturales ofrecen una gran cantidad de opciones y sus diámetros son mucho mayores (lino 40-600  $\mu\text{m}$ , fibra de coco 100-450  $\mu\text{m}$ ) comparados con las fibras sintéticas (fibra de

carbono 5-8  $\mu\text{m}$ , fibra de vidrio 8-15  $\mu\text{m}$ ). A su vez, la fase de refuerzo puede estar disponible en diferentes formas como hilos, whiskers, filamentos, etc.

Los CMPs son los materiales que mayor popularidad han adquirido comparados con el resto de materiales compuestos, debido a que son una buena alternativa para minimizar el peso de los componentes y maximizar la resistencia mecánica [9]. Además, estos materiales destacan por su alta resistencia específica y módulo, así como por su anisotropía controlada debido a sus propiedades direccionales. Como materiales estructurales presentan gran interés por su capacidad de adaptar sus propiedades, son materiales ligeros con elevada rigidez, tienen una buena resistencia a la corrosión, resistencia al impacto y a la fatiga, estabilidad térmica, resistencia química, buenas propiedades eléctricas y flexibilidad en el diseño. Sin embargo, resultan ser materiales frágiles y presentan curvas de esfuerzo-deformación linealmente elásticas hasta el punto de falla por ruptura. Su uso se extiende en diferentes sectores como el aeroespacial, automotriz, marina, artículos deportivos, construcción, petróleo, gas, electrónica, etc. [8].

Existen matrices poliméricas que pueden ser tanto termoestables, tipo resinas epoxi, de poliéster insaturado, fenólicas, etc., como termoplásticas, tales como policloruro de vinilo (PVC), propileno (PP), poliestireno (PE), polietilentereftalato (PET), poliamida (PA), entre otras; de forma que sus propiedades mecánicas dependen de sus características químicas, físicas, así como de los procesos de fabricación. Comúnmente las resinas **termoestables**, materiales con muy buenas propiedades mecánicas, tienen un mayor uso, por lo general son moléculas de peso molecular pequeño y se caracterizan porque cuando se aplican altas temperaturas no funden, no reblandecen, siendo materiales duros y rígidos, ya que presentan una estructura tridimensional de entrecruzamiento muy estable [9]. Por el contrario, las matrices **termoplásticas** se caracterizan porque al calentarlas se reblandecen y funden, pero cuando el material se enfría vuelve a su estado sólido y se endurece [10], debido a que en este caso las cadenas poliméricas están unidas entre sí mediante fuerzas intermoleculares o de Van der Waals que forman largas cadenas lineales o ramificadas, creándose y consolidándose en poco tiempo, del orden de minutos, por lo que se pueden fundir y resolidificar varias veces. Por todo esto, los termoplásticos son muy apropiados para diferentes técnicas de procesamiento, como moldeo por compresión e inyección; y también aportan una resistencia superior, así como una larga vida útil, capacidad de reciclaje y una resistencia química adecuada [11]. A su vez, las matrices **termoplásticas** pueden ser amorfas, cristalinas o semi cristalinas en cuanto a su morfología; estas dos últimas pueden verse influenciadas por el refuerzo que es capaz de actuar como agente de nucleación.

Las resinas termoestables más ampliamente empleadas en los materiales compuestos avanzados son la resina epoxi y la de poliéster insaturado. Por su parte, las resinas termoplásticas que presentan un mayor interés actualmente como composites avanzados incluyen las poliamida-imidas, poli éter, cetona, polisulfonas de éter y sulfuros de polifenileno [8]. Ambos tipos de polímeros son aptos para producir PRF de alta gama en aplicaciones estructurales en las que se precisa rigidez y resistencia [12].

La matriz en los materiales compuestos reforzados con fibra se utiliza para [8]:

- Unir el refuerzo y las fibras en el compuesto.
- Proporcionar forma y acabado superficial al producto compuesto.
- Transferir esfuerzos entre las fibras.
- Servir como barrera contra un entorno adverso.

- Proteger la superficie de las fibras contra la abrasión mecánica.
- Impartir rigidez al compuesto.
- Proporcionar una superficie para la unión adhesiva o fijación mecánica.
- Proporcionar una superficie mecanizable.

### 1.1.2 PROPIEDADES DE LOS REFUERZOS

Con el refuerzo se busca mejorar las propiedades del material puro. Dentro de los materiales de refuerzo más empleados se encuentran la fibra de vidrio, fibra de carbono y fibra kevlar, entre otras. En este caso, la cohesión entre el refuerzo y la matriz debe ser muy buena y debe proporcionar al material una mayor resistencia; factores como el material, la orientación y la geometría de las fibras afectan a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos [8].

Las fibras de carbono (FC) se utilizan en gran medida debido a su baja densidad y elevada resistencia mecánica, y además poseen buenas propiedades como módulo de elasticidad y resistencia a la deformación [9], siendo las FC las que ofrecen unas mejores propiedades específicas entre todas las fibras [13]. Las FC se fabrican a partir de diversos precursores, como fibras de poliacrilonitrilo (PAN), brea mesofásica o fibras de rayón; además, pueden ser de diferentes tipos dependiendo de su aplicación y requerimientos [8]. No obstante, en cuanto a su producción, las FC resultan más caras, y además precisan de mayores requisitos energéticos y generan un mayor impacto ambiental [14].

Por ello, las fibras de vidrio (FV) son el refuerzo predominante para los materiales compuestos; superan en volumen con gran diferencia a las FC y llevan en el mercado desde hace más de 80 años [15]. Este tipo de fibras presentan una buena resistencia al impacto, transparencia electromagnética, aislamiento térmico, buena procesabilidad [8], resultan más económicas que las FC [16] y conforman la base de una industria de materiales compuestos de bajo peso y alto rendimiento para reducir la huella de carbono. No obstante, el componente más crítico en su fabricación es el recubrimiento de las fibras [17].

En este trabajo se van a estudiar dos tipos de materiales compuestos: una matriz de resina epoxi reforzada con fibra de carbono y una matriz de poliamida reforzada con fibra de vidrio, y así se puede comparar el comportamiento de una resina termoestable y una matriz termoplástica, respectivamente.

La resina epoxi reforzada con fibra de carbono es un material que proporciona una adherencia adecuada, elevada resistencia a la corrosión, poco encogimiento y buena versatilidad en procesamiento. Sin embargo, presenta un elevado costo económico y energético, fundamentalmente por la fibra de carbono, como se ha dicho anteriormente [10]. No obstante, es un material de gran uso comercial y muy investigado en la actualidad en cuanto a la reducción de sus macromoléculas a oligómeros, con el fin de entender mejor sus propiedades y su reciclaje [18,19].

Los estudios sobre los compuestos de matrices de poliamida reforzada con fibra de vidrio se centran en aplicaciones en las que la flexibilidad de diseño, la resistencia continua a elevadas temperaturas y la resistencia a la degradación térmica son críticas. En cuanto a propiedades, las poliamidas presentan una rigidez, tenacidad, resistencia al desgaste, etc., que ayudan a mejorar la seguridad y comodidad en muchas aplicaciones.

### 1.1.3. MERCADO DE MATERIALES COMPUESTOS

Actualmente, la mayoría de los composites reforzados con fibra utilizados en el mercado presentan fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras naturales, fibras de aramida y fibras de basalto, como se ha dicho anteriormente.

En el año 2021 la producción de plásticos reforzados con FC (del inglés CFRP) fue aproximadamente de 52000 toneladas, mientras que con las fibras naturales se alcanzó una producción de más de 92000 toneladas; y en el caso de materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio (del inglés GFRP) se fabricaron casi 3000000 millones de toneladas [a nivel mundial, referencia]. Otros tipos de fibras presentan volúmenes de producción más bajos, debido a que sus aplicaciones son mucho más específicas.

Además, cabe mencionar que la tasa de crecimiento mundial de materiales compuestos se incrementó un 8% en los últimos años y que el volumen de producción en Europa aumento en 2021 un 18,3%, llegando a niveles similares previos a la pandemia [20,21]. En la Figura 2 se puede observar la demanda de CFRP en los últimos años.

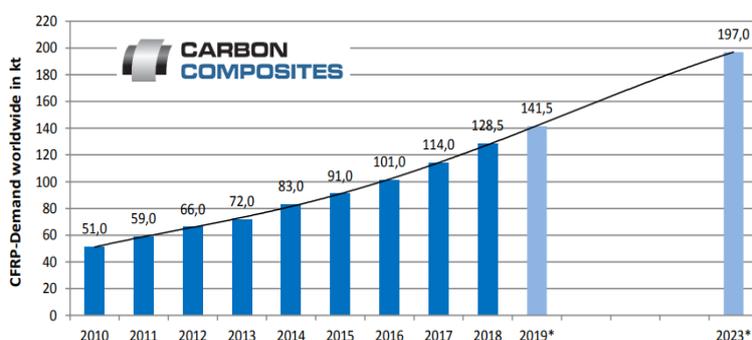


Figura 2. Demanda promedio de CFRP mundial [22].

Así, se observa que la demanda de CFRP alcanzó las 101000 toneladas en 2016 y 128500 toneladas en 2018. En 2019 la demanda global estimada se situaba entre próxima a 141500 toneladas y se prevé una demanda promedio de 197000 toneladas para 2023 [22]. El mercado global de CFRP crecerá hasta los 31,5 mil millones (USD) en 2025, con una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR) del 12,4% entre 2020 y 2025 [24].

Por otro lado, en la Figura 3 se puede ver el volumen de producción de GFRP en Europa hasta el año 2020.



Figura 3. Volumen de producción de GFRP en Europa [23].

Tal como se observa, en los últimos años la producción volumétrica de GFRP en Europa presentan tendencias poco uniformes, para el año 2019 el volumen de producción

alcanzado fue de 1,14 millones de toneladas. Aunque la tendencia ha fluctuado durante los últimos años su volumen de producción sigue siendo elevado [23].

#### **1.1.4. SITUACIÓN ACTUAL DE LOS RESIDUOS DE MATERIALES COMPUESTOS**

Los residuos generados por el fin de vida útil de los materiales compuestos pueden dividirse principalmente en tres grupos: 1) un grupo formado por pequeños componentes de equipos deportivos, productos de diseño, y consumibles, que no se recogen de manera sistemática a nivel europeo; su clasificación a partir de residuos municipales mixtos no se lleva a cabo por problemas técnicos y económicos y como consecuencia deriva en una pérdida de materiales compuestos de valor económico. 2) un segundo grupo constituido por grandes infraestructuras como son las palas de aerogeneradores, barcos, estructuras de construcción, y vehículos, entre otros; la producción de las palas de turbinas eólicas está actualmente en aumento, y por tanto se prevé en un futuro no muy lejano la generación de cantidades significativas de estos residuos [24], considerándose que entre 2020 y 2030, muchas de las turbinas eólicas instaladas en la década de los 2000 alcanzarán el final de su vida útil. Cabe mencionar que cada año, aproximadamente el 2,4% de las palas de turbinas eólicas se deben reemplazar; así se estima que se alcanzará la generación de 30000 toneladas/año de este tipo de residuos en Europa para 2026 y que seguirá en aumento hasta alcanzar las 50000 toneladas/año para 2030 pero, sin embargo, está previsto que entre 2029 y 2033, el material reciclado de las palas utilizado será de 400000 toneladas/año y que para 2050, se incrementará a 800000 toneladas/año. 3) por último, un tercer grupo de corrientes de residuos de composites que se encuentra formados por residuos de producción; la clasificación y recuperación de este tipo de materiales son un problema en menor medida comparado con los productos al final de su vida útil, ya que, en este caso, es posible conocer la composición y ubicación del material, aunque, no obstante, como un gran desafío se encuentra su clasificación como residuos y su gestión como tales [20].

En Europa y Estados Unidos la eliminación de residuos de los materiales compuestos poliméricos que se envía a vertederos tiene un costo de unos 90 millones al año (USD) [9]. Alrededor del 30% de las FC producidas terminan en vertedero y se espera que aproximadamente 80000 toneladas/año de CFRPs se reciclen en Europa debida a las nuevas y exigentes regulaciones medioambientales [24]. Sin embargo, es bien conocido que el vertedero es considerado como la alternativa menos deseable en comparación con las demás opciones; en su caso, Alemania ha prohibido la consideración de esta alternativa. La incineración de estos residuos, otra de las opciones utilizadas, genera cenizas que deben gestionarse ya sea en vertederos o como materiales de construcción, aunque este último uso se encuentra bastante limitado o incluso prohibido.

#### **1.1.5. ECONOMÍA CIRCULAR**

El termino de Economía Circular fue introducido por Pearce y Turner, en 1989, quienes resaltaron las limitaciones del sistema “tomar, hacer, desechar”. Ambos propusieron un nuevo concepto de ciclo cerrado en el que las fracciones de productos al final de su vida útil tuviesen una reincorporación como materias primas o recursos para nuevas aplicaciones, con el objetivo de reducir la cantidad de residuos y mejorar procesos que fuesen respetuosos con el medioambiente. Dicho sistema debe garantizar la sostenibilidad tanto ambiental como la económica. La Figura 4 recoge un esquema del concepto de Economía Circular.

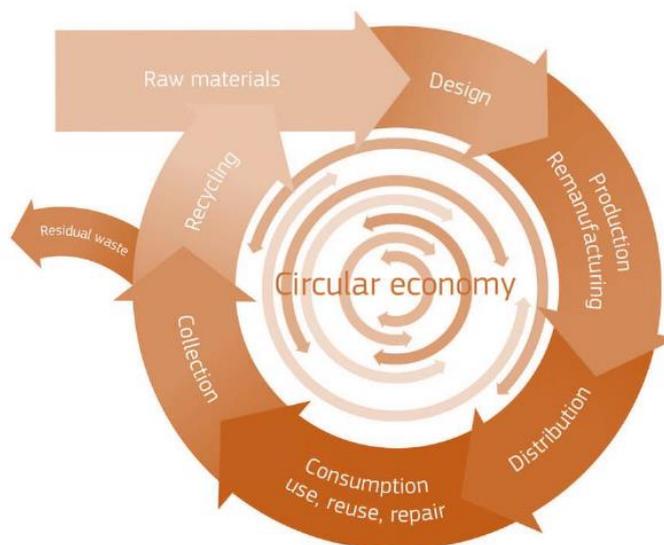


Figura 4. Esquema Economía Circular [26].

La Economía Circular tiene por tanto tres pilares fundamentales:

- Preservar y mejorar el capital natural
- Optimizar los rendimientos de los recursos
- Fomentar la efectividad de los sistemas

Los materiales compuestos reforzados con FC y FV han implicado un gran avance en diferentes sectores manufactureros de gran relevancia en la actualidad. Por tanto, es necesario desarrollar soluciones sostenibles de Economía Circular para la gestión de los residuos de composites una vez cumplida su función principal, pues representan un desafío clave para la industria manufacturera actual y su avance sostenible. En la Figura 5 se puede ver una representación esquemática del ciclo de vida de los materiales compuestos.

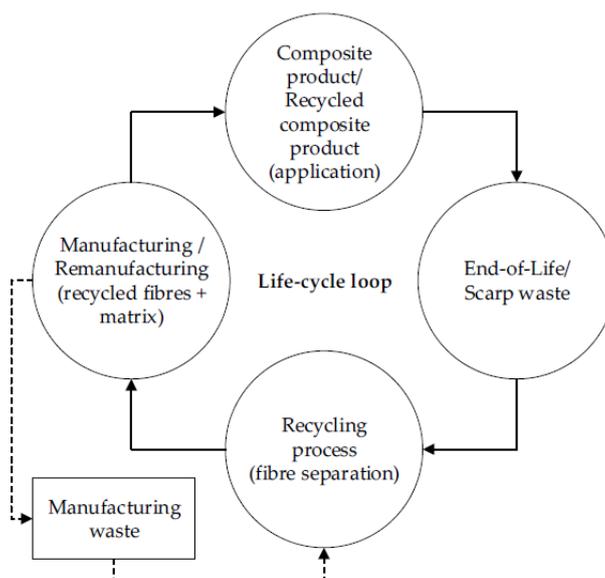
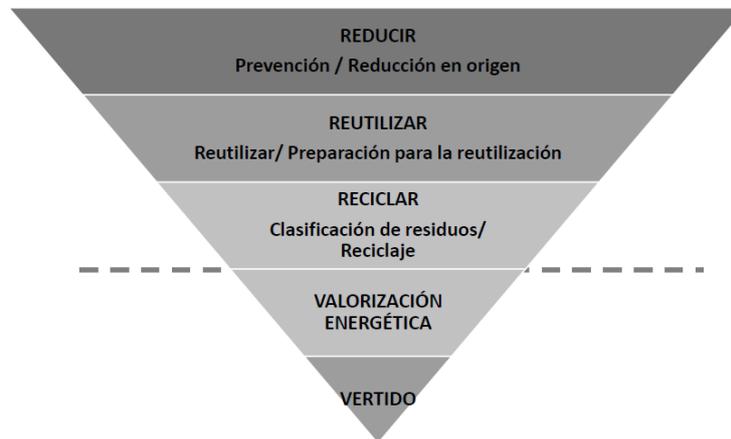


Figura 5. Esquema del ciclo de vida de materiales GFRP y CFRP [25].

A nivel práctico, se han desarrollado diferentes opciones de este modelo para recuperar y reutilizar el material después de su uso principal. En la Directiva Marco de Residuos de la Unión Europea 2008/98/CE se establece una jerarquía en forma de pirámide donde se da preferencia a distintas vías para un modelo más sostenible, y en el que la eliminación o depósito en vertedero debe evitarse siempre que sea posible [20]. En la Figura 6 se puede ver el esquema de pirámide invertida propuesto.



*Figura 6. Jerarquía para un modelo más sostenible [26].*

La jerarquía Multi-R, reducir, reciclar, reutilizar se integra en la jerarquía de cinco niveles; y en la práctica se debe respetar dicha jerarquía. En el sector de reciclado, se ha de favorecer el tipo de reciclaje consistente en reutilizar y recuperar el material frente a otras formas de utilización de materiales recuperados que limiten su reciclaje posterior. Siempre que sea posible la fase de reciclaje debería permitir generar un producto de mayor calidad o mayor valor ambiental que el original [26].

## 1.2 ALTERNATIVAS ACTUALES

Durante la década de 1960 la FC se empezó a implementar de forma significativa en el sector militar, y a partir de ahí se fue extendiendo hacia otros sectores de manera gradual en aplicaciones civiles. No obstante, como la vida útil de los CFRP es de aproximadamente 20 años, durante la década de 1990 comenzó a surgir una problemática en cuanto a los residuos generados, y como consecuencia se impulsó la investigación para el reciclado de estos compuestos [27]. En general, los residuos de materiales poliméricos representan en la actualidad un problema en cuanto a su gestión y tratamiento, puesto que, la tasa de generación de residuos de CFRP se ha llegado a duplicar durante los últimos 10 años, mientras que para los residuos generados de GFRP se espera que se dupliquen para el año 2034. La problemática que plantea su tratamiento como residuos se debe, por un lado, a que las matrices plásticas en su mayoría son resinas termoestables lo cual impide su reciclaje mecánico basado en la fusión y remodelado; y, por otro lado, a que el material de refuerzo incorporado puede dificultar el proceso de reciclaje en las aplicaciones que requieren de termoplásticos. Además, la legislación actual todavía no exige un reciclaje de estos residuos, por lo cual, su destino final más habitual es el vertedero, incineración, como se ha comentado anteriormente o co-incineración en plantas de cemento [28]. Posteriormente, se han desarrollado diversos métodos térmicos, sobre todo la tecnología de lecho fluidizado, en el cual se consiguió un nivel mayor de

separación de FC y resina en el caso de los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono. Además, con los avances tecnológicos se han comenzado a aplicar condiciones supercríticas y subcríticas a altas temperaturas y presiones acompañadas de solventes químicos, desarrollándose así métodos de reciclaje por degradación con solventes químicos [29].

Debido a que es necesario impulsar el modelo de economía circular para el reciclado de este tipo de materiales, aparte del reciclado mecánico, se opta por dos estrategias principales: pirólisis y solvolisis, pues en ambas se consigue recuperar las fibras, que mantienen su forma original. En el caso del proceso de pirólisis se tiene un mayor desarrollo tecnológico y resulta ser una solución con mayor versatilidad para reciclar los residuos de estos materiales, puesto que puede manejar una elevada variabilidad en composición y materiales típica de los residuos al final de su vida útil. Sin embargo, en el caso de la recuperación de FV no resulta tan rentable debido al bajo coste de la fibra de vidrio virgen (1-2 €/kg) [28].

### 1.3 RECICLADO MECANICO

Mediante este proceso, los residuos de CFRP se trituran y seguidamente, mediante un clasificador de aire se separan las fibras de la resina. El rendimiento de la separación obtenida depende de la eficacia de los procesos de trituración y separación que pueden variar de forma significativa.

Generalmente, los CFRP se trituran en productos primarios de tamaño entre 50-100 mm en condiciones de baja velocidad, para seguidamente someterse a una trituración adicional y obtener partículas más pequeñas (< 10 mm) a alta velocidad. Las partículas se envían al clasificador de aire donde se separan y se obtiene así un material grueso enriquecido de FC y de material pulverizado rico en resina. Estudios realizados mediante simulación centrados en el consumo de energía para un proceso de reciclado mecánico, revelaron que para una capacidad de reciclaje de CFRP de 10 kg/h el consumo energético era de 2,03 MJ/kg mientras que si aumentaban la capacidad de reciclaje el consumo energético se veía reducido [24].

El proceso de reciclaje mecánico resulta simple y relativamente de bajo coste, pero la separación de los componentes no es completa y por tanto se obtiene una pureza baja y una longitud de fibra de carbono corta, por lo que sus aplicaciones se ven limitadas; además el proceso genera elevadas cantidades de polvo de resina que resulta contaminante para el medioambiente y representa un riesgo elevado para la salud de los operadores. Así, se perdería el alto costo de producción, en términos económicos, ambientales y el valor añadido de las fibras de carbono. Este tipo de proceso es más aplicable a compuestos reforzados con FV, aunque las fibras de longitud larga no pueden ser recuperadas debido a que se dañan durante el proceso de recuperación [24,18].

En la actualidad la investigación en este campo se encuentra estancada; sin embargo, se continúan encontrando aplicaciones enfocadas a la trituración de CFRP para producir partículas que se utilizan en la fabricación de placas prensadas térmicamente de resina o refuerzos para compuestos utilizados en la industria del cemento [29].

## 1.4. RECICLADO QUIMICO

Esta metodología, en cuanto a tratamientos químicos, implica la acción sinérgica de solventes químicos y un calentamiento a elevada temperatura, a veces elevada presión, para degradar la resina dentro del solvente permitiendo la filtración y recuperación de las fibras. Se distinguen principalmente los métodos de fluidos super/subcríticos, métodos de solventes atmosféricos y métodos de solventes orgánicos/ base orgánica [29].

Se trata de métodos de reciclaje costosos y difíciles de operar. Dentro de estos métodos se distinguen algunos como el método de fluidos super/subcríticos, método de solvente a presión atmosférica y método organobase/organosolvente. No obstante, mediante los procesos químicos, se tiene una baja escalabilidad industrial, debido a elevados impactos y riesgos ambientales, además de altos costos operativos [24].

### 1.4.1 MÉTODO DE FLUIDOS SUPER/SUBCRÍTICOS

Bajo condiciones super/subcríticas, disolventes como el agua y los alcoholes presentan propiedades características tanto de los gases como de los líquidos, exhibiendo compresibilidad, fluidez, baja viscosidad y alta difusividad. En este método, se usan este tipo de soluciones para degradar la resina y recuperar las FC. El estado super/subcrítico se alcanza cuando la temperatura y la presión alcanzan sus valores críticos intrínsecos. Por su parte, el agua presenta una temperatura crítica de 373°C y una presión crítica de 22,06 MPa mientras que para los alcoholes la temperatura crítica alcanza los 240°C y la presión crítica presenta un rango de 5-8 MPa. En investigaciones encontradas en la literatura sobre la influencia de diferentes parámetros como temperatura, relación de residuos/agua, presión y tiempo de reacción se descubrió que para una mayor eficiencia la temperatura y la presión son los factores que presentaban una mayor influencia [29].

El uso de agua o alcoholes para la recuperación de CFRP no produce una significativa degradación de la resina. Además, en diversas investigaciones se proponen condiciones auxiliares como la introducción de gases y adición de catalizadores que faciliten la degradación de resina. La eficiencia conseguida mediante este método es relativamente alta. No obstante, dentro de las desventajas a señalar, las condiciones exigidas requieren unos requisitos rigurosos para la calidad del equipo de recuperación, dificultando escalar este proceso y generando un consumo sustancial de energía. Por otro lado, los productos de degradación de la resina resultan diversos con bajo peso molecular y bajo condiciones super/subcríticas las FC recuperadas sufren daños significativos.

### 1.4.2 MÉTODO DE SOLVENTE A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Como resultado de los retos presentados por las condiciones super/subcríticas, los diversos estudios de investigación ponen el enfoque en la degradación de resinas y recuperación de FC bajo presión atmosférica, teniendo en cuenta los efectos sinérgicos de elevadas temperaturas con solventes y corriente eléctrica con solventes.

En diferentes estudios se han empleado solventes y condiciones como HNO<sub>3</sub>, NaOH fundido, mezclas de catalizadores y solventes orgánicos solubles, evitando el uso de solventes altamente oxidantes y corrosivos, ya que pueden presentar riesgos para los operadores y requieren de estrictas medidas de seguridad. También destaca el uso de métodos electroquímicos, como efecto sinérgico de corriente y soluciones alcalinas, para

la recuperación de CFRP, donde destaca la importancia de mantener condiciones de corriente-voltaje moderadas para evitar degradaciones significativas.

Este método resulta ser una opción eficaz, que no requiere de altas presiones, con temperaturas que no exceden los 300°C, obteniéndose unas fibras de carbono recuperadas (rFC) aceptables, destacando el papel catalítico de álcalis como el KOH en la degradación de resinas.

### **1.4.3 MÉTODO DE ORGANOBASE/ORGANOSOLVENTE**

En este método se emplean bases orgánicas fuertes y solventes orgánicos altamente solubles, entre ellas, el N-metil-4-piperidinol, N-metil-2-pirrolidona, aminoetanol (MEA), diésteres (TBD). En investigación se ha conseguido una tasa de degradación de casi el 100% a temperaturas por debajo de 200°C. El método consigue oligómeros con pesos moléculas que permiten su reutilización en fabricación de nuevas resinas, representando un avance significativo en la tecnología de recuperación. Este enfoque resulta específico para un solo tipo de resina, y además presenta desafíos en cuando a salud y medioambiente, así como un costo de las bases orgánicas/solventes orgánicos altos. No obstante, este método permite comprender y mejorar los mecanismos de degradación de resinas [29].

## **1.5 RECICLADO TERMICO**

Mediante este método los residuos son sometidos a elevadas temperaturas [24]. Se distinguen tres tipos de procesos: 1) combustión con atmosfera oxidante, O<sub>2</sub> en exceso; 2) gasificación con O<sub>2</sub> en déficit estequiométrico; 3) pirólisis en atmosfera reductora, sin O<sub>2</sub>. Además, la facilidad de aplicación a gran escala ha permitido que sea la tecnología que más ha avanzado a nivel de uso comercial [29].

### **1.5.1 MÉTODO DE LECHO FLUIDIZADO**

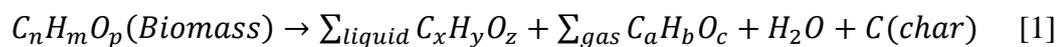
Mediante esta tecnología los CFRP y GFRP se trituran en partículas, y posteriormente se colocan en un lecho fluidizado. En el medio en movimiento, la resina sufre la descomposición térmica y con ayuda de un ventilador se separan las FC/FV y la resina en forma de gas o partículas en polvo; la resina generalmente se incinera directamente para su eliminación y las FC/FV recogidas. Mediante algunas investigaciones se determinó que cuanto mayor eran las dimensiones de las FC sometidas al lecho fluidizado, mayor resulta la longitud dañada durante el proceso de reciclaje, y que comparando las rFC con fibras vírgenes se encontraron valores de los módulos de Young similares, pero con una disminución en su resistencia a la tracción.

Para este método se utilizan temperaturas inferiores a 500°C, por lo que es considerada como una tecnología de reciclaje térmico de baja temperatura en sus primeras etapas de desarrollo [29]. Tras realizar estudios de investigación, se concluyó que a 450°C la pérdida de la resistencia en el caso de la FV es de un 50%. Para las FC, durante el proceso de reciclaje, los grupos hidroxilo de la superficie se oxidan a grupos carbonilo y carboxílico, lo que no afecta a la resistencia al corte interfacial y a la relación global de O/C [18]. Sin embargo, la temperatura incorrecta puede generar formación de coque (char) en la superficie de la fibra o una reducción del diámetro de las fibras recuperadas.

## 1.5.2 MÉTODO DE GASIFICACIÓN Y PIRÓLISIS

Mediante la gasificación de residuos, se consigue recuperar un gas sintético conformado en parte por H<sub>2</sub> y CO, de tal modo, que dicho gas se puede emplear en turbinas de gas de elevada eficiencia, en producción de hidrogeno y como materia prima de diversos productos químicos [27].

El producto inicial obtenido del proceso de pirólisis son gases y vapores y sólido (char). Los primeros pueden separarse en gases permanentes, entre los que se encuentran el CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> e hidrocarburos cortos (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), y compuestos líquidos. Esta descomposición tiene lugar parcialmente a través de reacciones homogéneas en la fase gas y parcialmente a través de reacciones heterogéneas térmicas en la fase gas-sólido. En las reacciones en fase gas, el vapor condensable es craqueado en moléculas pequeñas permanentes de gases no condensables tales como CO y CO<sub>2</sub>. A modo genérico, el proceso de pirólisis puede representarse según la reacción:



Tal como se ve en la ecuación [1], a partir del proceso de pirólisis se obtienen tres fracciones bien diferenciadas:

- Fracción sólida (char o coque), principalmente carbono (aproximadamente 85%), pero que puede contener también algo de oxígeno, hidrogeno y otros elementos.
- Fracción líquida o aceites (tar, hidrocarburos pesados y agua), se trata de un fluido alquitranado negruzco con un contenido en agua superior al 20%, constituido principalmente por compuestos orgánicos oxigenados, nitrogenados, en función de la muestra pirolizada.
- Fracción gaseosa (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, etc.), la descomposición primaria produce gases condensables (vapores) y no condensables (gases primarios). Los vapores, formados por moléculas más pesadas, se condensan y forman parte de la fracción líquida. Los gases no condensables contienen una mezcla de gases de bajo peso molecular como CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Además, también se generan los llamados gases secundarios, obtenidos mediante el craqueo secundario de los vapores.

Las cantidades obtenidas para cada una de las fracciones dependen de factores como el tipo de muestra, temperatura final alcanzada, rampa de calentamiento, tiempo de operación, presión y el uso y tipo de catalizador, entre otros [30]. Investigaciones recientes en las que se realizaron pirólisis de materiales prepreg en atmósferas de nitrógeno a temperaturas entre 480-560°C, consiguieron la descomposición térmica de la resina en aproximadamente 2 horas; sin embargo, las FC obtenidas se encontraban fragmentadas y mostraban una superficie densa en las partículas de resina. Para compensar esto, las fibras recuperadas fueron oxidadas en atmósfera de oxígeno, consiguiendo así eliminar cualquier resina residual y depósitos de carbono [29].

## 1.5.3. TIPOS DE PIROLISIS

El proceso de pirólisis se puede clasificar en pirólisis lenta (slow pirólisis) /convencional, cuando el tiempo de calentamiento es superior al tiempo de reacción, pirólisis rápida o fast pirólisis y pirólisis flash cuando el tiempo de calentamiento es inferior al tiempo de reacción. Dadas, unas condiciones de operación, cada proceso tiene sus productos y

aplicaciones características. Además, existe un tercer método dependiente de la atmósfera o el medio en el que se lleva a cabo que se conoce como hidropirólisis, que puede darse en presencia de  $H_2O$  o  $H_2$  y son usados principalmente en la producción de materias primas líquidas.

## **PIRÓLISIS LENTA**

En la pirólisis lenta el tiempo de residencia del vapor en la zona de pirólisis son del orden de minutos o incluso más tiempo. Este proceso es usado primordialmente para la producción de char y se reconocen dos tipos: carbonización y convencional.

La carbonización es el nombre que recibe el proceso de pirólisis lenta en el que la producción de char o charcoal es el objetivo fundamental. Es la vía más antigua de pirólisis. En este proceso, la corriente de residuos es calentada lentamente en ausencia de oxígeno a una temperatura relativamente baja, aproximadamente  $400^{\circ}C$ , en un periodo relativamente alto de tiempo en el que se puede mantener durante días para maximizar la formación del producto sólido char.

En la pirólisis convencional se generan tres tipos de productos gases, líquidos y char. En este proceso se calienta el residuo según una rampa de calentamiento moderada a una temperatura moderada y durante un tiempo de residencia del orden de minutos.

## **PIRÓLISIS RÁPIDA**

En este proceso se busca maximizar la producción de líquidos o aceites. La corriente de alimentación se calienta rápidamente hasta alcanzar un pico de temperatura antes de su descomposición, que es del orden de  $1000^{\circ}C$  si la producción de gas es el interés principal. Por ejemplo, el lecho fluidizado puede usarse para el proceso de pirólisis rápida. A la hora de aumentar el rendimiento de la fracción líquida se ha de tener en cuenta que las velocidades de calentamiento deben ser altas, y que la temperatura de reacción sea de  $425^{\circ}C$  a  $600^{\circ}C$ . El producto, constituido por vapores condensables y no condensables, deja de pirólizarse en un tiempo corto de residencia, 30 a 1500 milisegundos. Sobre su enfriamiento, el vapor condensable se convierte en hidrocarburos líquidos conocidos como aceites.

## **PIRÓLISIS ULTRA- RÁPIDA**

Involucra una mezcla muy rápida de la corriente de alimentación con un sólido portador de calor, dando lugar a una velocidad de transferencia de calor muy elevada, y por consiguiente una velocidad de calentamiento muy rápida. Seguidamente, se da lugar a un enfriamiento rápido del producto primario en el reactor. Se separan los sólidos portadores de calor de los vapores y gases no condensables. Seguidamente, se calientan en un quemador por separado y un gas no oxidante transporta los sólidos calientes de nuevo al mezclador. El tiempo de residencia ha de ser uniforme, corto y controlado. La temperatura alcanzada en este método es de  $1000^{\circ}C$  para el gas y  $650^{\circ}C$  para el líquido, con el objetivo de maximizar los rendimientos.

## **PIRÓLISIS EN PRESENCIA DE UN MEDIO**

En el proceso de hidropirólisis, la descomposición térmica tiene lugar en una atmosfera de hidrogeno y presión elevada; en este caso se puede aumentar el rendimiento de gases y la proporción de hidrocarburos más pequeños.

En cuanto a la pirólisis en medio acuoso, el craqueo térmico se da en agua a elevada temperatura. Changing World Technology [30] emplea una metodología en la que se distinguen dos etapas: en la primera se tiene agua bajo presión, a temperaturas comprendidas entre 200-300°C; en la segunda, el hidrocarburo generado se craquea en hidrocarburos más ligeros a una temperatura de aproximadamente 500°C. En este caso, el elevado contenido de oxígeno en los líquidos es un inconveniente para comercializar los aceites, debido a su alta corrosividad y acidez, pero mediante diferentes tratamientos se puede llegar a reducir su contenido en oxígeno.

## **PIRÓLISIS POR MICROONDAS**

En la pirólisis por microondas, la matriz de resina se descompone en presencia de una radiación mediante microondas; presenta un menor consumo de energía y un tiempo de procesamiento más corto comparado con otros métodos de reciclaje térmico. Con este proceso se pueden recuperar tanto los GFRP como los CFRP con unas propiedades similares a las de los productos virgen.

Este método se ha desarrollado basado en la pirólisis en fase gaseosa. Por su parte, mediante la pirólisis convencional se realiza un calentamiento de manera gradual desde la superficie exterior hacia el interior, resultando un calentamiento no uniforme, mientras que la pirólisis por microondas implica que el material absorbe energía de microondas y se calienta de forma rápida y uniforme. La ventaja que ofrece este método radica en la velocidad de calentamiento, permitiendo así una recuperación de las FC en un periodo corto de tiempo. No obstante, dentro de sus desventajas se encuentra la acumulación sustancial de depósitos de carbono en la superficie de las FC pirolizadas, siendo necesario un tratamiento adicional de oxidación a elevadas temperaturas.

En la actualidad, no existe mucha información sobre este método. En tareas de investigación se utiliza este método como técnica auxiliar para reciclar FC, empleándolo para calentar soluciones de reacción y facilitar la transferencia de soluciones dentro de la resina [29].

### **1.5.4 INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS OPERACIÓN**

Tal como se ha dicho anteriormente, los rendimientos y características de los productos obtenidos mediante el proceso de pirólisis varían según el diseño, las características de la corriente de alimentación y parámetros de operación tales como la rampa de calentamiento, temperatura final, tiempo de residencia, entre otros. Además, otros factores como la presión, la composición del gas ambiente o la presencia de catalizadores también afectan a la formación de subproductos o generación de alquitranes.

## **EFEECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL RESIDUO**

La relación H/C influye en el rendimiento del proceso. Dependiendo del residuo, cada componente presenta un rango de temperatura en el que se descompone, sea por una mayor presencia de aromáticos o por una mayor contribución de materias volátiles [30].

## **EFEECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA**

Al igual que la composición, el tamaño, forma y estructura física del residuo también ejercen cierta influencia en el proceso, puesto que pueden tener un efecto en la rampa de calentamiento. Aquellas partículas más finas proporcionan menor resistencia a la liberación de gases condensables, que pueden salir fácilmente al entorno antes de un craqueo secundario, y como consecuencia se obtienen rendimientos mayores en la fracción líquida o aceites. De manera contraria, con partículas más grandes se facilita el craqueo secundario por la mayor resistencia a la liberación de productos primarios, favoreciéndose la formación de gases.

## **EFEECTO DE LA TEMPERATURA DE PIRÓLISIS**

En el proceso de pirólisis, el material es calentado en una rampa definida desde temperatura ambiente hasta la máxima temperatura, temperatura conocida como temperatura de pirólisis, y puede afectar tanto a la composición como al rendimiento de los productos; temperaturas más bajas pueden dar lugar a mayores resultados de coque o char y viceversa. El aumento de la temperatura proporciona una mayor energía para la pirólisis, liberando más material volátil e implicando una proporción O/C y H/C más baja. [31]. Por tanto, la temperatura es un factor determinante con respecto a los rendimientos durante el proceso de pirólisis. Por un lado, la formación de líquidos aumenta de manera gradual hasta alcanzar su punto máximo a temperaturas entre los 500 y 550°C; a temperaturas más elevadas, la producción de líquidos se ve reducida. Por su parte, el producto sólido presenta un mayor rendimiento a temperaturas más bajas, a unos 350°C; a mayores temperaturas su rendimiento se ve reducido; y finalmente, los productos gaseosos aumentan su rendimiento conforme aumenta la temperatura [32,33]. La relación entre la temperatura y los rendimientos se puede explicar mediante los dos tipos de reacciones que se dan durante la pirólisis, distinguiendo entre reacciones primarias y reacciones secundarias. Las reacciones primarias, que generan gases y productos condensables, son predominantes a bajas temperaturas mientras que, las reacciones secundarias, que contribuyen a incrementar la cantidad de productos gaseosos, influyen de manera más significativa conforme aumenta la temperatura [34].

## **EFEECTO DE LA RAMPA DE CALENTAMIENTO**

La velocidad a la que se calienta el residuo es condicionante en cuanto a su influencia en el rendimiento y composición de las fracciones obtenidas. Un calentamiento rápido a temperatura moderada produce mayor contenido en volátiles, es decir, mayor cantidad de líquido o aceites. Por el contrario, con un calentamiento más lento se genera una mayor cantidad de fracción sólida.

No obstante, para definir el producto a optimizar es también fundamental la variable de tiempo de residencia del producto en el reactor.

Para la optimización de productos obtenidos mediante este proceso se han de tener en cuenta los parámetros operativos siguientes [30]:

- Para un mayor rendimiento en la fracción sólida, es más favorable una rampa de calentamiento baja ( $<0,2^{\circ}\text{C/s}$ ), una temperatura final baja y un tiempo de residencia del gas largo.
- Para un mayor rendimiento en la fracción líquida, es favorable una rampa de calentamiento elevada, una temperatura final moderada ( $450\text{-}600^{\circ}\text{C}$ ) y un tiempo de residencia del gas corto.
- Para un mayor rendimiento de la fracción gas, resulta favorable una rampa de calentamiento lenta, una temperatura final elevada ( $700\text{-}900^{\circ}\text{C}$ ) y un tiempo de residencia del gas largo.

## **EFEECTO DE FLUJO DE $\text{N}_2$**

El flujo continuo de gas  $\text{N}_2$  inerte en el reactor tiene la intención de desplazar los componentes volátiles presentes en el reactor y los que se forman al comienzo de la pirólisis con el fin de inertizar la atmósfera. Utilizando un flujo de gas bajo, el tiempo de residencia de los vapores aumenta y como consecuencia aumenta la probabilidad de que tengan lugar reacciones secundarias, lo que resulta en un mayor rendimiento de productos gaseosos [34].

## **EFEECTO DE LA PRESENCIA DE CATALIZADOR**

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de un catalizador y el tipo de catalizador influye en los rendimientos de pirólisis y en la calidad de los productos obtenidos. En la pirólisis de residuos como biomasa y plásticos, se ha comprobado que el empleo de un catalizador ácido tiene un efecto significativo tanto en los rendimientos como en la composición de las tres fracciones producidas, permitiendo mejorar la viabilidad mediante la adición de un determinado catalizador. El uso de catalizador modifica la composición del producto, puesto que la actividad de los catalizadores provoca posibles reacciones de craqueo, isomerización, alquilación y aromatización de los productos primarios de pirólisis. El uso de catalizador puede mejorar el rendimiento de olefinas a gases, reducir el peso molecular de la fracción líquida y craquear el alquitrán; la selectividad del catalizador también puede favorecer la generación de compuestos y poli aromáticos en la fracción líquida, además de implicar una reducción en la formación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en los gases generados. En concreto, el catalizador de zeolita HZSM-5, uno de los catalizadores habitualmente utilizados por el equipo investigador con el que se realiza el presente TFM, resulta ser adecuado para obtener líquidos con alta fracción de componentes ligeros que destilan por debajo de los  $200^{\circ}\text{C}$ , por lo que se puede mejorar la calidad de los mismos y utilizarlos como combustible con un tratamiento de hidrocrqueo suave. [35]

Aunque se han desarrollado gran cantidad de catalizadores para el proceso de mejora, incluyendo zeolitas ácidas que funcionan como catalizadores de craqueo eficientes, éstas pueden llegar a sufrir una desactivación muy rápida. También existen materiales meso porosos, que son menos susceptibles a la desactivación ya que poseen sitios ácidos más débiles, aunque resultan tener menor actividad. Por otro lado, los catalizadores basados en metales nobles como Pd y catalizadores de hidrotreatmento basados en metales de transición como Ni, Co, pueden aumentar el contenido en aromáticos, limitar la formación de agua y promover la transferencia de hidrógeno y reacciones de reformado. A pesar de

ello, debido a su alta reactividad, la fracción líquida o aceites puede verse reducida debido a la generación de una mayor cantidad de gases. Así, generalmente, los óxidos ácidos pueden promover la formación de ácidos carboxílicos, componentes aromáticos y furanos, además de mejorar la generación de alquitrans, que es menor con el uso de óxidos básicos; este tipo de óxidos básicos estimulan la formación de la fracción gaseosa y pueden llegar a inhibir la formación de fenoles, compuestos muy habituales en los líquidos de pirólisis.

Comercialmente la utilización de catalizadores está muy limitada por su estabilidad en las condiciones de reacción utilizadas. Durante los últimos años, las investigaciones se han centrado en resolver estos problemas de estabilidad, que principalmente tratan sobre la formación de coque (char), sinterizado, inestabilidad hidrotérmica e intoxicación, generando la desactivación del catalizador durante el proceso de pirólisis. La deposición de carbono (char) puede implicar el taponamiento de poros, la formación de carbono filamentosos y el deterioro de la estructura del catalizador.

El tratamiento térmico del catalizador, como el que tiene lugar en el proceso de pirólisis, puede deteriorar su estructura, lo cual se puede relacionar con el sinterizado de granos del soporte, transformación de fase o formación de nuevos compuestos en la superficie del catalizador, disminuyendo así la superficie específica, colapsando la estructura porosa o cambiando la composición química de la fase activa. La degradación de la estructura del catalizador se puede limitar mediante la selección de materiales estables en las condiciones de reacción o con la adición de promotores que aumenten la estabilidad del catalizador.

Durante la reacción catalítica, la presencia de impurezas de naturaleza inorgánica puede transferirse a la superficie del catalizador y, según diferentes factores, como la naturaleza de la impureza, tiempo de contacto y condiciones de reacción, pueden provocar una disminución perjudicial en la vida útil del catalizador o incluso la inhibición completa de su actividad [36].

El alquitrán podría desactivar los catalizadores en el proceso de refinación. Así, la eliminación eficiente de los alquitrans mediante adsorción y reformado a gas de síntesis debería ser indispensable para comercializar la tecnología de pirólisis. Como método para la eliminación del alquitrán se encuentra el reformado catalítico, considerado como el más prometedor para aplicaciones a gran escala por su elevada tasa de reacción, confiabilidad y mejora en la cantidad de gases utilizables.

También, en cuanto a tipo de catalizadores, se ha comprobado que el filtro de carbono como catalizador es rentable, y que además presenta un buen rendimiento para la eliminación de alquitrans, así como un funcionamiento eficiente como adsorbente. En general, la eliminación de alquitrans utilizando adsorbentes/catalizadores a base de carbono incluye principalmente la adsorción física, craqueo/transformación.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo se basa en la valorización de residuos de materiales compuestos reforzados, estudiando, por un lado, un prepreg caducado procedente del propio proceso de fabricación, resina epoxi, representante de polímeros termoestables, reforzada con fibra de carbono, y, por otro lado, un ejemplo tipo de materiales termoplásticos, poliamida reforzada en este caso con fibra de vidrio.

En ambos casos se evalúa la capacidad para obtener gases de alto valor con gran contenido de  $H_2$  mediante diferentes configuraciones de pirólisis, utilizando diferentes tratamientos térmicos a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  para los vapores de pirólisis generados. En el caso del prepreg se estudia también la influencia de un adsorbente específico en el tratamiento térmico para eliminar los compuestos de S en forma de  $H_2S$  procedentes de la resina epoxi, y así reducir en su caso el envenenamiento de un posible catalizador; también se estudia el comportamiento de un catalizador de reformado de alto contenido en Ni (CRG-LH) utilizado con o sin adsorbente, y la influencia de una torre de carbón activo. Adicionalmente se caracterizan las otras dos fracciones obtenidas en la pirolisis de las dos muestras estudiadas, los aceites o líquidos y la fracción sólida, buscando darles una utilidad.

### 3. BENEFICIOS MEDIOAMBIENTALES

Uno de los principales motivos por los que se lleva a cabo este trabajo es por los beneficios medioambientales que supone. En apartados anteriores, se ha mencionado el hecho de que es necesario gestionar los residuos de materiales compuestos de fin de vida útil, puesto que sus principales destinos terminan siendo vertederos o incineración [6,28].

Por un lado, el reciclaje de materiales compuestos constituye un papel fundamental dentro de la autonomía de un país, permitiendo la reutilización del material recuperado en otros procesos como materia prima, así como la generación de energía, sin necesidad de recurrir a materias primas vírgenes de origen fósil, es decir, impulsar el desarrollo de la estrategia denominada economía circular.

En este trabajo, se pretende mediante el proceso de pirólisis recuperar gases con alto contenido de  $H_2$  con el fin de aprovechar los residuos de materiales compuestos, que en este caso son termoestables, resina epoxi reforzada con fibra de carbono; y termoplásticos, poliamida, reforzada con fibra de vidrio. Además, de contribuir con prácticas sostenibles en la gestión de materiales, reducción de huella de carbono y complementar la investigación [6,28] y desarrollo de tecnologías más sostenibles de valorización energética mediante la contribución al desarrollo de la jerarquía de tratamiento de residuos presentada en la Figura 6, vista en el apartado 1.1.5.

Tal como se indica previamente, este trabajo se relaciona con cuatro de los objetivos de desarrollo sostenible, de manera que, la adopción de tecnologías de reciclaje y valorización de compuestos contribuye al desarrollo de infraestructuras sostenibles y promueve la innovación en el sector industrial. Asimismo, se alinea con la meta de reducir la generación de residuos y fomentar prácticas de producción y consumo más sostenible, reduce emisiones de  $CO_2$  y su gestión contribuye a mitigar el cambio climático; Por último, el desarrollo en el sector energético sostenible en el que el  $H_2$  se ha visto impulsado con el fin de generar combustibles alternativos que colaboren con la disminución de combustibles fósiles y continuando con la tendencia de emisiones cero que se ha propuesto a nivel mundial para el año 2050.

#### 4. ANÁLISIS DE RIESGOS

El presente trabajo experimental implica una serie de problemas desde el punto de vista de la seguridad y salud, que requieren de un análisis de riesgos asociados a este trabajo de laboratorio. Asimismo, se incluyen consejos/sugerencias para reducir los impactos que se pueden generar, tanto en la salud personal como en el entorno.

- **Riesgos medioambientales:** puesto que en el proceso de pirólisis llevado a cabo se alcanzan temperaturas elevadas, se pueden generar gases debido a la descomposición térmica de la matriz plástica por posibles fugas en la instalación. También cabe recordar que los líquidos resultantes del tratamiento térmico aplicado a las resinas son considerados residuos peligrosos, según la Lista Europea de Residuos (LER). Estos últimos han de almacenarse en bidones adecuados para ser gestionados posteriormente.
- **Riesgos que se pueden dar en la metodología de trabajo:** para este trabajo se ha de tener en cuenta tanto el uso de reactivos que pueden conllevar riesgos como la inhalación de vapores tóxicos o contacto físico con sustancias corrosivas que provoquen irritaciones cutáneas u oculares, corrosión de las vías respiratorias, toxicidad específica del órgano blanco, quemaduras graves de la piel, carcinogenicidad, etc.
- **Riesgos de contaminación de las muestras:** tanto en la realización de ensayos como en el análisis de resultados, se utilizan diferentes equipos e instrumentos del laboratorio, los cuales, se ensucian o son usados por más personal del laboratorio. Una mala limpieza puede implicar la contaminación de muestras y la alteración de resultados.
- **Riesgos de planificación:** tales como retrasos en el proyecto, que podrían darse por el deterioro o falta de materiales en equipos necesarios para la obtención de resultados, ya sea porque se encuentra fuera de servicio o porque al ser equipos utilizados por varias personas sea necesario llegar a un acuerdo para su uso. Esta situación, además de generar retrasos en el desarrollo del trabajo, también implica un coste económico añadido.
- **Riesgos de retraso en la entrega de material:** el trabajo de laboratorio supone un gasto notorio tanto de materiales como de reactivos. Un uso inadecuado o desmedido de estos supone que se agoten y como consecuencia es necesario reponerlos lo antes posible; si no se reponen con suficiente antelación, pueden llegar provocar la paralización de proyectos hasta su llegada.
- **Riesgos con relación a la calidad de los resultados:** cabe la posibilidad de que los resultados obtenidos en los ensayos sean erróneos, porque presentan una desviación estándar alta; aunque, se suele llevar un control de las diferentes condiciones de los ensayos, puede llegar a surgir algún ensayo fallido, lo cual afectaría también a la planificación del proyecto.

Como medidas a adoptar en relación con los riesgos descritos cabe mencionar:

- **Generales:** dentro del laboratorio está prohibido comer, fumar, beber, mascar chicle y usar auriculares. En cuanto a accesorios, las muñequeras, collares, entre otros no pueden estar a la vista, ya que pueden quedarse enganchados en cualquier lugar. En los laboratorios debe haber duchas y fuentes lavaojos.
- **Equipo personal de protección (EPI):** en el laboratorio se ha de usar pantalón largo y llevar la bata completamente atada. El uso de guantes, gafas en caso necesario, y mascarilla de protección para proteger la piel y el sistema respiratorio

de los productos potencialmente nocivos también es de carácter obligatorio. En caso de pelo largo, éste se ha de llevar recogido o cubierto con un gorro, de forma que los pelos no contaminen los reactivos y productos.

- **Contaminación:** dentro del laboratorio, se tienen medidores de algunos contaminantes que pueden resultar nocivos tales como CO, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, entre otros, y se encuentran ubicados en diferentes puntos de la instalación. Cuando la concentración de estos compuestos se eleva por encima de un valor de seguridad, los medidores emiten una alarma indicando la necesidad de ventilar el laboratorio y de desalojar el lugar. En caso de otro tipo de contaminantes de contacto directo con ropa y manos, se ha de tener una precaución especial. En caso de guantes contaminados, se debe desechar y evitar cualquier contacto con la piel.
- **Botellas de gases a presión:** en caso de apertura de alguna botella, está prohibido posicionarse directamente frente al regulador de presión a medida que se extiende la botella, cualquier fallo puede haber impacto contra la persona. Además, las botellas no pueden desplazarse de un lado a otro si el regulador de presión está conectado. Si la botella de gas se acaba, se debe informar al técnico de laboratorio correspondiente para la situación de ésta.
- **Fugas:** se han de hacer revisiones periódicas y un mantenimiento adecuado de las instalaciones de gas. El personal de las instalaciones ha de seguir unos protocolos de seguridad para uso y manejo. En el caso de la botella de H<sub>2</sub>, utilizadas para la activación del catalizador, se requiere una revisión inicial antes de comenzar con la activación.
- **Incendios:** la manipulación de cualquier producto que pueda arder se ha de realizar obligatoriamente en las campanas de extracción.
- **Fichas de seguridad:** previo al uso de cualquier reactivo es altamente recomendable consultar las fichas de seguridad (Ver Anexo 3)
- **Actuación en caso de accidente:** los accidentes más frecuentes son las quemaduras, que pueden ser y hay que actuar:
  - o **Combustiones térmicas:** mantener durante 10 minutos la zona afectada bajo agua, y después aplicar la pomada correspondiente. En este grupo se incluye las combustiones de nitrógeno.
  - o **Combustiones químicas:** causadas por ácidos y bases. Se recomienda usar pomadas y cremas específicas. En caso de que los ojos se vean afectados, es necesario hacer uso de lavajos los cuales se encuentran en los botiquines.

Este trabajo puede conllevar una serie de riesgos de mayor o menor magnitud. Por ello, es importante tener en cuenta la probabilidad en la que puede haber riesgos y las consecuencias o el impacto del daño que puede llegar a tener. En la Tabla 1 se plantea una matriz de probabilidad-impacto que se tendrá en cuenta para valorar los riesgos en este trabajo. Así, en caso de existir un riesgo se establece una jerarquía a la hora de abordarlos.

*Tabla 1. Matriz de probabilidad-impacto.*

		Impacto				
		Muy bajo	Bajo	Moderado	Alto	Muy alto
Probabilidad	Baja probabilidad	C				
	Poco probable					
	Posible					
	Probable		B			
	Muy probable					A

En caso de existir los riesgos A, B y C según la como se muestra en la matriz probabilidad-impacto, se daría prioridad al peligro A, seguidamente se resolvería el peligro B y por último el peligro C.

## 5. PLANIFICACIÓN

A continuación, en las Tablas 2 y 3 se presenta un resumen de los ensayos llevados a cabo durante este trabajo, indicando las condiciones de operación utilizadas en cada uno de ellos, tanto las del proceso de pirólisis como las de tratamiento de los vapores de pirólisis en su caso, con sus respectivas configuraciones, para la muestra de prepreg con fibra de carbono y para la muestra de poliamida con fibra de vidrio. En la última columna se define la forma en la que se van a denominar para poder identificarlos en el capítulo de los resultados.

*Tabla 2. Planificación de ensayos para la muestra de pre-preg y configuraciones.*

Residuo prepreg						
Ensayos						
	Condiciones pirólisis	Condiciones tratamiento de vapores				
Nombre ensayo	Columna carbón activo	T reactor tubular (°C)	Relleno	Catalizador	Adsorbente	Agrupación
E19	NO	NO				SIN TT
E20	NO	NO				
RT-E28	NO	900	Ladrillo	NO	NO	TT
RT-E29	NO	900	Ladrillo	NO	NO	
RT-E30	NO	900	Ladrillo	NO	SÍ	TT, ADS
RT-E31	NO	900	Ladrillo	NO	SÍ	
RT-E32	NO	900	Ladrillo	SÍ	NO	TT, CAT
RT-E33	NO	900	Ladrillo	SÍ	NO	
RT-E34	NO	900	Ladrillo	SÍ	SÍ	TT, ADS+CAT
RT-E35	NO	900	Ladrillo	SÍ	SÍ	
RT-E36	SÍ	900	Ladrillo	NO	NO	TT, CA
RT-E37	SÍ	900	Ladrillo	NO	NO	
RT-E39	SI	900	Ladrillo	NO	NO	

### Notas

- SIN TT; sin tratamiento térmico.
- TT; con tratamiento térmico.
- TT, ADS; con tratamiento térmico y adsorbente de H<sub>2</sub>S.
- TT, CAT; con tratamiento térmico y catalizador CRG-LH.
- TT, ADS+CAT; con tratamiento térmico, adsorbente H<sub>2</sub>S y catalizador CRG-LH.
- TT, CA; con tratamiento térmico y columna de carbón activo.

Tabla 3. Planificación de ensayos para la muestra de poliamida y configuraciones.

Poliamida					
Ensayos					
Condiciones de pirólisis/Condiciones tratamiento de vapores					
Nombre ensayo	T reactor tubular (°C)	Relleno	Catalizador	Adsorbente	Agrupación
E17	NO				SIN TT
E18	NO				
RT-E27	900	Ladrillo	NO	NO	TT
RT-E38	900	Ladrillo	NO	NO	

**Notas**

- SIN TT; sin tratamiento térmico.
- TT; con tratamiento térmico.

Cabe destacar que en los ensayos de ambas muestras se han utilizado 100 g de muestra y unas condiciones de pirólisis, sin purga de N<sub>2</sub>, a una temperatura de pirólisis de 500°C y una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

**5.1. DIAGRAMA DE GANTT**

En este apartado se presenta el diagrama de Gantt a modo complementario para visualizar la distribución temporal; en el diagrama se representa gráficamente el tiempo en el que se ha llevado a cabo este trabajo, teniendo en cuenta desde la búsqueda bibliográfica hasta la redacción del mismo. El proyecto comenzó el 15 de septiembre de 2023 y tiene como fecha final el 1 de marzo de 2024. A continuación, en la Figura 7 se presenta el diagrama de Gantt del proyecto que ha tenido lugar en un total de 167 días.

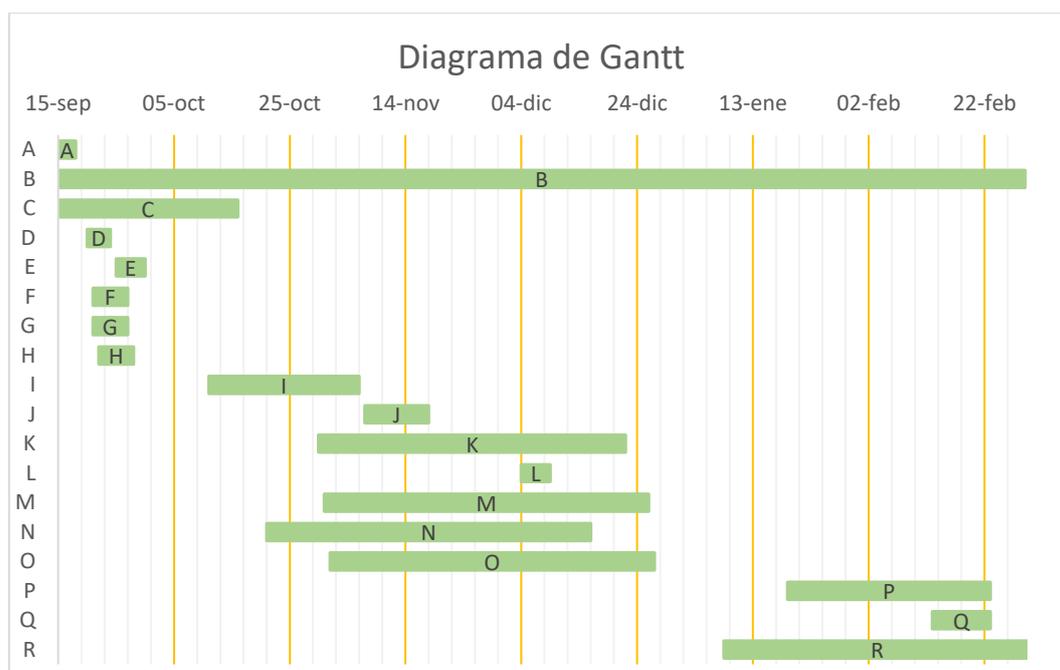


Figura 7. Diagrama de Gantt.

Por otro lado, la descripción de las actividades realizadas durante el proyecto se resume en la tabla 4 a continuación.

*Tabla 4. Resumen de actividades.*

<b>Actividad</b>	<b>Nombre de la actividad</b>	<b>Descripción de la actividad</b>
<b>A</b>	Definición del proyecto	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La directora define el proyecto y los objetivos.</li> <li>- Se presenta el lugar de trabajo y los equipos que se utilizan.</li> <li>- Se presenta el personal y se indican las responsabilidades de cada componente del grupo de investigación.</li> </ul>
<b>B</b>	Seguridad y salud	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se describen las normas dentro de las instalaciones.</li> <li>- Se describen los equipos y se aconseja sobre su correcto uso.</li> <li>- Se describen los equipos de seguridad y su modo de uso.</li> <li>- Se proporcionan los EPI.</li> </ul>
<b>C</b>	Curso: Buenas prácticas en el laboratorio (I): Prevención de riesgos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Curso de buenas prácticas en el laboratorio</li> </ul>
<b>D</b>	Preparación de la muestra de poliamida y montaje de planta piloto en laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Separación de la muestra para cada ensayo, según apartado 6.1.</li> <li>- Se realiza el montaje (Figura 10).</li> </ul>
<b>E</b>	Caracterización muestra poliamida	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se caracteriza la muestra de poliamida, según lo descrito en el apartado 6.1.</li> </ul>
<b>F</b>	ensayos poliamida	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se realizan los ensayos de pirólisis.</li> </ul>
<b>G</b>	Búsqueda bibliográfica poliamida	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se realiza la búsqueda bibliográfica del material de poliamida.</li> </ul>
<b>H</b>	Limpieza de reactores	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se realiza la limpieza de reactores.</li> <li>- Se regenera el relleno del reactor tubular.</li> </ul>
<b>I</b>	Análisis de productos de poliamida	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se caracterizan los productos obtenidos a partir de la pirólisis del material de poliamida, descrito en el apartado 6.5.</li> </ul>

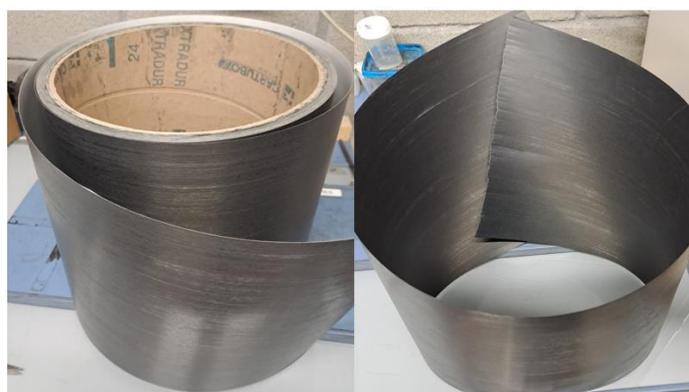
<b>J</b>	Preparación del relleno de reactor tubular, catalizador y adsorbente	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se prepara el adsorbente de H<sub>2</sub>S.</li> <li>- Se prepara el catalizador CRG-LH.</li> <li>- Se prepara el relleno refractario, según en los apartados 6.3 y 6.4.</li> </ul>
<b>K</b>	Preparación de la muestra de prepeg y montaje de planta piloto en laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se prepara la muestra del prepeg, según lo descrito en el apartado 6.1.</li> <li>- Se monta la planta piloto, según la figura 10.</li> </ul>
<b>L</b>	Caracterización muestra prepeg	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se caracteriza la muestra de prepeg, según el apartado 6.1.</li> </ul>
<b>M</b>	Ensayos prepeg	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se realizan los ensayos de pirólisis para el material de prepeg.</li> </ul>
<b>N</b>	Búsqueda bibliográfica prepeg	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se realiza la búsqueda bibliográfica del material de prepeg.</li> </ul>
<b>O</b>	Limpieza de reactores	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se limpian los reactores.</li> <li>- Se regenera el relleno del reactor tubular.</li> <li>- Se regenera el carbón activo.</li> </ul>
<b>P</b>	Análisis de productos de prepeg	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se caracterizan los productos obtenidos a partir de la pirólisis del material de prepeg, según el apartado 6.5.</li> </ul>
<b>Q</b>	Recopilación e interpretación de datos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se Recopilan los datos, mediante plantillas (Anexo 4) para su interpretación.</li> </ul>
<b>R</b>	Redacción del trabajo	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se redacta el proyecto.</li> </ul>

## 6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 6.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Como se ha indicado previamente, para este trabajo se han utilizado dos muestras: 1) un residuo de prepreg (residuo del propio proceso de fabricación) caducado de resina epoxi con un contenido en fibra de carbono unidireccional de 66%, procedente de Airbus Operations SLU, siendo Hexcel (Parla, España) la empresa fabricante de la resina, empresa dedicada a la fabricación de materiales estructurales de aplicación en el sector aeronáutico; 2) un composite de matriz de poliamida y fibra de vidrio en proporción 27%, conformada a través de moldeo por compresión (GMT) y suministrado por la Universidad de Mondragón (Gipuzkoa), y diseñado para uso en automoción.

En el caso del prepreg, se ha suministrado en forma de rollo de 30 cm de ancho, y en cada ensayo se han utilizado unos 100 g en forma de tira de 1 m de largo y 7 cm de ancho. En la Figura 8 se puede observar el aspecto del residuo suministrado.



*Figura 8. Muestra de prepreg.*

En cuanto al composite de poliamida con refuerzo de fibra de vidrio, se ha suministrado en forma de residuo monolítico y también se ha separado en diferentes lotes de 100 g para realizar los ensayos. En la Figura 9 se presenta un ejemplo de esta muestra.



*Figura 9. Muestra de poliamida.*

Con el objetivo de caracterizar ambas muestras, se llevaron a cabo los siguientes análisis:

- Análisis inmediato (mediante termogravimetría TGA)
- Análisis elemental (CHN)

- Determinación del Poder Calorífico Superior (PCS)
- Análisis de halógenos y S
- Respuesta termogravimétrica (microTGA)

### 6.1.1. ANÁLISIS INMEDIATO (termogravimetría, TGA)

El análisis inmediato de la muestra permite obtener los valores de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo. Este análisis puede ofrecer una idea aproximada de los rendimientos de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis, siendo los porcentajes de gases y líquidos la suma de la materia volátil y la humedad, y la fracción del sólido a la suma de las cenizas y carbono fijo.

Para este análisis se empleó una balanza termogravimétrica “LECO TGA 500”, y se basó en la norma la ASTM D7582-10. Durante el análisis la muestra se calienta en una atmosfera predeterminada de nitrógeno y oxígeno dependiendo de la etapa de medida. En la Tabla 5 se indican las especificaciones del analizador termogravimétrico utilizado. Durante el análisis se registra la pérdida de peso en función de la temperatura y se determinan los siguientes parámetros:

- Humedad: con una temperatura de unos 105°C, el agua se evapora por completo, y se mide la pérdida de peso de la muestra con respecto al peso inicial.
- Materia volátil: se mide en un intervalo de temperatura desde 105°C hasta los 900°C en una atmosfera inerte de nitrógeno. La pérdida de peso de la muestra se debe a la descomposición térmica y representa la cantidad de compuestos volátiles liberados.
- Cenizas: se analizan a 700°C en una atmosfera oxidante de oxígeno, y representa la masa de materia inorgánica que permanece después de la combustión.
- Carbono fijo: se determina a partir de la diferencia entre peso inicial de la muestra y la suma de los anteriores parámetros.

*Tabla 5. Especificaciones del analizador termogravimétrico LECO TGA-500.*

<b>Tamaño de muestra</b>	0,5 a 5 g
<b>Rango</b>	0 a 100%
<b>Exactitud</b>	±0,5%
<b>Precisión</b>	±0,5%
<b>Resolución</b>	0,05% para 1 g de muestra

### 6.1.2 ANÁLISIS ELEMENTAL (CHN, S)

Mediante este análisis se obtienen resultados en cuanto al contenido total de carbono, hidrogeno y nitrógeno contenido en muestras orgánicas. El equipo utilizado es un analizador automático Leco TruSpec CHNS con detector infrarrojos, y se siguió la norma ASTM D573.

Esta técnica tiene como base la volatilización de la muestra por combustión en una atmosfera de oxígeno. Para el análisis de los productos derivados de la combustión se emplea la espectrofotometría de absorción infrarroja que mide la cantidad de óxidos de

carbono (CO<sub>2</sub>), de hidrógeno (H<sub>2</sub>O) y de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Las muestras son encapsuladas en estaño e introducidas en la cámara de combustión donde se queman a temperaturas de 950 °C para el CHN. En el caso de los óxidos de nitrógeno, estos son reducidos a N<sub>2</sub>, y determinados por diferencia de la conductividad térmica en una celda que contiene un puente Wheatstone. Los gases de combustión producidos son analizados en un detector de infrarrojos, donde cada uno absorbe en una longitud de onda diferente, tomándose como referencia el valor del oxígeno puro.

Para llevar a cabo este análisis, se requiere de una calibración previa para que el equipo disponga de una referencia a partir de la cual comience el análisis. Por este motivo, se realizan una serie de 10 “blancos” en los que no se introduce muestra, sólo el aire ambiental; se tienen en cuenta 3 de ellos que presenten una desviación estándar menor a 0,003 en los niveles de N, H y C. Seguidamente, se utiliza un patrón con valores conocidos de C, H y N, en este caso ácido etilendiaminoacético (EDTA), para lo que se pesan 0,09 g en una serie de 3 ensayos, de tal manera que una vez obtenidos los resultados se observe que la desviación se encuentre en un intervalo entre 0,75 y 1,25. En el caso del contenido en S, se realiza una serie de 5 “blancos” introduciendo en el equipo un crisol sin muestra a una temperatura de 1350°C, de forma que la desviación estándar también debe ser menor a 0,003.

Una vez realizada la calibración, se procede a introducir la muestra a analizar; en el caso de los sólidos se introducen 0,06 g en capsulas de aluminio y se introducen 3 muestras de cada uno de los sólidos a analizar. En el caso del contenido en S, se introducen 0,06 g de muestra en cada crisol, y se realiza una serie de ensayos por cada sólido.

El equipo utilizado en este trabajo ha sido el analizador automático Leco TruSpec CHNS, con detector de infrarrojos, ajustándose a la norma ASTM D573-16 de análisis elemental de combustibles. Los parámetros del equipo se especifican en la Tabla 6:

*Tabla 6. Especificaciones del analizador elemental CHNS.*

<b>Tamaño mínimo de muestra</b>		8 mg	
<b>Tiempo de análisis CHN</b>		10 minutos	
<b>Horno de combustión</b>		De resistencia	
	<b>Carbono</b>	<b>Hidrógeno</b>	<b>Nitrógeno</b>
<b>Precisión</b>	0,5% RSD (25 ppm)	1,0 RSD (100 ppm)	0,5 RSD (40 ppm)
<b>Rango</b>	0,005-50% (50 ppm)	0,02-50% (200 ppm)	0,08-100% (80 ppm)
<b>Temperatura de combustión primaria y secundaria</b>			
	<b>CHN</b>	950°C	
<b>Gases requeridos</b>			
	<b>Gas portador</b>	He (99,9 % pureza)	
	<b>Gas para la combustión</b>	O <sub>2</sub> (99,9% pureza)	
	<b>Gas neumático</b>	Aire comprimido	

### 6.1.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)

El poder calorífico superior (PCS) mide la cantidad total de energía que se libera durante la combustión completa de una unidad de masa, es decir, la máxima cantidad de calor que se puede conseguir, asumiendo que todo el vapor de agua generado durante la combustión se condensa y que se recupera el calor de condensación. En este ensayo, tanto para las muestras estudiadas como para los productos de pirólisis generados se ha utilizado un calorimétrico automático LECO AC-500, que se ajusta a la norma ASTM D3286-96. Las especificaciones del calorímetro se indican en la Tabla 7:

*Tabla 7. Especificaciones del calorímetro automático.*

<b>Método</b>	Method 1
<b>Tamaño de muestra</b>	0,5-1,0 g
<b>Rango</b>	6000 a 15000 BTU/lb (para muestra de 1 g)
<b>Precisión</b>	0,05% RSD (1g de ácido benzoico)
<b>Resolución</b>	1 BTU/lb = 1 J/g
<b>Tiempo de análisis</b>	
<b>Modo precisión</b>	8 minutos
<b>Modo predictivo</b>	4,5-7,5 minutos
<b>Temperatura</b>	
<b>Resolución de las medidas</b>	0,00025 °C
<b>Temperatura ambiente</b>	13-23 °C
<b>Gas requerido</b>	Oxígeno (99,99% pureza)
<b>Agua requerida</b>	16 L agua destilada

En el calorímetro se utiliza una bomba de combustión que transfiere la temperatura al agua que la rodea y que debido al aumento de temperatura generado durante la combustión de la muestra aumenta significativamente; la temperatura se mide con un termopar que está en contacto con la bomba calorimétrica.

Para el ensayo, se realiza una comprobación previa para asegurar el correcto funcionamiento del equipo, de manera que, se introduce una muestra de 0,5 g de un patrón (gasóleo) cuyo PCS es conocido (4500 kJ/kg) en un crisol metálico, el cual va sujeto a la tapa de la bomba calorimétrica; en la tapa se ajusta un alambre conductor a través del cual se transfiere la temperatura cuando se produce la chispa durante la combustión, la bomba se cierra y se llena de oxígeno hasta una presión de aproximadamente 20 bares para asegurar la combustión de la muestra. Una vez obtenido el PCS del gasóleo y comprobar que funciona correctamente, se procede a realizar el mismo procedimiento para las muestras a analizar.

### 6.1.4 ANÁLISIS DE HALOGENOS Y S

Puesto que existe una posible presencia de halógenos como el Cl, Br, F y de contaminantes como el S (especialmente en la muestra de prepreg), es necesario realizar un análisis de los gases de combustión de las muestras estudiadas.

El análisis consiste en la identificación de los gases generados durante el ensayo de PCS en la bomba calorimétrica. Para ello, se introduce en la bomba una disolución básica (0,25 M de NaOH) que absorbe los halogenuros y los sulfatos que se generan en la combustión. Esta disolución se analiza posteriormente en un cromatógrafo iónico Dionex ICS 3000. Para cada uno de estos ensayos se utilizan 5 mL de disolución, que se introducen en diferentes viales.

El equipo se calibra mediante un patrón de Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en un rango desde los 2,5 ppm hasta 2500 ppm. A su vez, se hace una comprobación del rendimiento del equipo mediante el uso de dos patrones, derivados de petróleo con una cantidad de Cl, Br y F del 1 %. Estos patrones, al igual que se hace con las muestras, se meten en la bomba calorimétrica y se queman. Los gases liberados son absorbidos en la disolución básica, y al igual que en las muestras se analiza también en el cromatógrafo iónico. En la siguiente Tabla 8 se muestran las especificaciones correspondientes al cromatógrafo iónico.

*Tabla 8. Especificaciones del cromatógrafo iónico Dionex IC 3000.*

<b>Detector</b>	Thermal conductivity detector (TCD)
<b>Temperatura del detector</b>	35 °C
<b>Precolumna</b>	Ion Pac AG19 (4x50 mm)
<b>Columna</b>	Ion Pac AS19 (4x250 mm)
<b>Eluente</b>	20 nM NaOH
<b>Supresor</b>	Thermo Scientific Dionex AERS 500e (50 mA)

### 6.1.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (MICRO TGA)

Mediante este análisis se pueden determinar las temperaturas en las que la muestra pierde peso (curva TG). Así, se obtiene una curva según la primera derivada de la pérdida de masa (DTG) que, gracias a los picos obtenidos, permite determinar las temperaturas a las que se genera pérdida de masa.

Los perfiles termogravimétricos de las muestras analizadas se obtienen en una termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA851. Se introducen 0,001g de muestra a analizar en un crisol y se analiza en un intervalo de temperaturas desde 30°C hasta 900°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min, con una atmosfera inerte de nitrógeno con un caudal de 50 cm<sup>3</sup>/min.

## 6.2 INSTALACIÓN DE PIRÓLISIS

Para la realización de los ensayos de pirólisis se ha utilizado una planta piloto a escala de laboratorio, cuyo diagrama de flujo y fotografías parciales de la instalación se recogen en las Figuras 10 y 11, respectivamente.

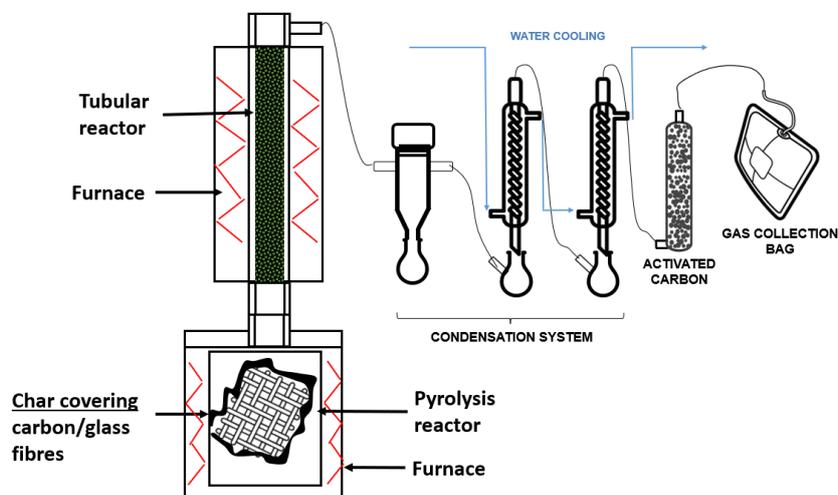


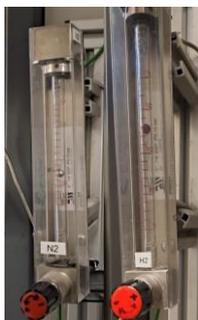
Figura 10. Diagrama de flujo de la instalación de pirólisis utilizada y del tratamiento de vapores de pirólisis.



Figura 11. Fotografías de la instalación de pirólisis y controladores de temperaturas.

Tal y como se puede observar en el diagrama, la planta de pirólisis consta de dos unidades unidas entre sí en serie. La primera se compone de un horno y un reactor de pirólisis de lecho fijo de 3,5 L, donde tiene lugar la reacción de pirólisis propiamente dicha, y donde queda almacenado el char (residuo sólido) generado en el proceso. La segunda consta de otro horno y un reactor tubular de tratamiento de vapores conectado en serie al primer reactor, donde llegan los vapores y gases generados en el proceso de pirólisis para ser tratados térmica y/o catalíticamente, con el fin de alargar el tiempo de residencia de los vapores para que se fraccionen en moléculas más pequeñas, y así evitar la formación de aceites y aumentar el rendimiento de los gases, de acuerdo con uno de los objetivos del presente trabajo. La instalación se completa con una unidad de condensación y separación de los vapores de pirólisis generados; finalmente los vapores no condensados o gases se recogen en bolsas Tedlar para ser analizados inmediatamente mediante GC. En los ensayos en que se utiliza carbón activo, se incorpora a la salida de los gases una torre rellena de carbón activo con el fin de adsorber y retener los contaminantes ( $H_2S$  en el caso de la muestra de prepeg).

En los casos en los que se utiliza catalizador (muestra prepreg), previo a su uso en cada ensayo, se ha de activar in situ, para lo cual se hace pasar una mezcla en una conexión “T” de un flujo de 150 mL/min H<sub>2</sub> (10% volumen) y otro de 1000 mL/min N<sub>2</sub> (90 % volumen), midiéndose sus caudales con los manómetros correspondientes (Figura 12). La mezcla se hace pasar por el reactor tubular en el tiempo que comprende la subida de temperatura desde temperatura ambiente hasta 900°C, utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min, y manteniéndose durante 1 hora a 900°C.



*Figura 12. Manómetros para controlar el caudal de gases*

En este trabajo se pirolizaron 100 g de muestra (poliamida con fibra de vidrio y prepreg caducado con fibra de carbono) en el primer reactor a 500 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y un tiempo de residencia a la temperatura de reacción correspondiente de 30 min y sin aporte de N<sub>2</sub>. Estas condiciones de operación fueron seleccionadas en base a otros trabajos de investigación realizados por el equipo de investigación del que forma parte la directora de este trabajo, en la misma instalación [37, 38].

### **6.3 TRATAMIENTO TÉRMICO-CATALÍTICO DE LOS VAPORES DE PIRÓLISIS**

Los vapores de pirólisis producidos con las dos muestras estudiadas fueron, como se ha dicho anteriormente, en algunos ensayos tratados térmicamente a 900 °C en el reactor tubular (segundo reactor), en base a estudios previos realizados por el equipo investigador de la directora del TFM [6,27,37,38], en el que se introdujo un lecho sólido de ladrillo refractario con alto contenido en corindón Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ortorrómbico de 0,5-1 mm de tamaño de partícula, el cual se regenera al finalizar cada ensayo a 900°C en una mufla durante 8 horas. En algunos de los ensayos realizados con la muestra prepreg se utilizó un adsorbente de contaminantes (H<sub>2</sub>S) proporcionado por la empresa ALBEMARLE CATALYSTS COMPANY BV (Países Bajos), en otros ensayos se empleó un catalizador de reformado previamente utilizado por el equipo investigador (CRG-LH), con y sin el adsorbente de H<sub>2</sub>S, y finalmente también se estudió la influencia de la incorporación de una torre de carbón activo en la zona de condensación de vapores, previo a la recogida de los gases sin la presencia de catalizador y/o adsorbente.

En cuanto al adsorbente de H<sub>2</sub>S, se presenta en forma de pellets, y para el experimento se tamizó, obteniéndose un tamaño de partícula entre 0,42 y 0,5 mm. La cantidad utilizada para cada ensayo ha sido 5,6 g. En la Figura 13 se puede apreciar el color y aspecto de dicho adsorbente.

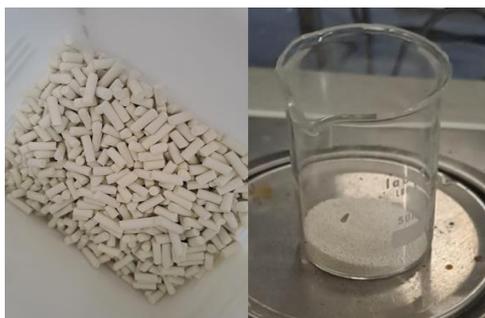


Figura 13. Adsorbente de  $H_2S$  (0,42-0,5 mm).

El catalizador CRG-LH se presenta en forma de pellets, por lo que se procedió a su triturado y machaque en un mortero cerámico, seguido de un tamizado, para conseguir un tamaño de partícula igual al del adsorbente entre 0,42 y 0,5 mm. La cantidad utilizada en cada ensayo ha sido 3 g. En la Figura 14 se observa el aspecto del catalizador en su forma original y triturado preparado para los ensayos.



Figura 14. Catalizador CRG-LH (0,42-0,5 mm).

En cuanto a sus propiedades y composición, se trata de un catalizador de reformado de Ni con soporte de óxido de calcio y alúmina ( $CaO/Al_2O_3$ ), presentándose dichos datos en las Tabla 9, respectivamente.

Tabla 9. Propiedades del catalizador CRG-LH.

Propiedades físicas	
<b>Forma</b>	Pellets cilíndricos
<b>Diámetro, mm</b>	3,4
<b>Longitud, mm</b>	3,6
<b>Densidad, kg/m<sup>3</sup></b>	1450
<b>Resistencia promedio a compresión gradual, kg</b>	>16
Composición química, % peso	
<b>Ni</b>	39-44
<b>SiO</b>	4,7
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,7
<b>CaO</b>	8,7
<b>Balance</b>	alúmina/promotores

Además, en los ensayos realizados con adsorbente y/o catalizador se ha formado un lecho formado por distintas capas, separadas a su vez por una fina capa de carburo de silicio (CSi) con un tamaño de partícula también de 0,42-5 mm. El CSi fue utilizado por su alta conductividad térmica y alta resistencia mecánica, para, por un lado, mejorar la transferencia de calor entre las paredes del reactor y el catalizador en su caso, asegurando que no haya gradientes de temperatura, y, por otro lado, para facilitar el contacto fase vapor-catalizador y así maximizar las reacciones de reformado y otros procesos catalíticos. En este caso se utilizó una relación CSi/catalizador 1:1.

En la Figura 15 se observa la distribución de temperaturas y el montaje de las distintas capas en cada caso, aspecto importante, puesto que tanto el catalizador como el adsorbente se sitúan a una altura del reactor tubular en la que la temperatura alcanza aproximadamente los 600°C.

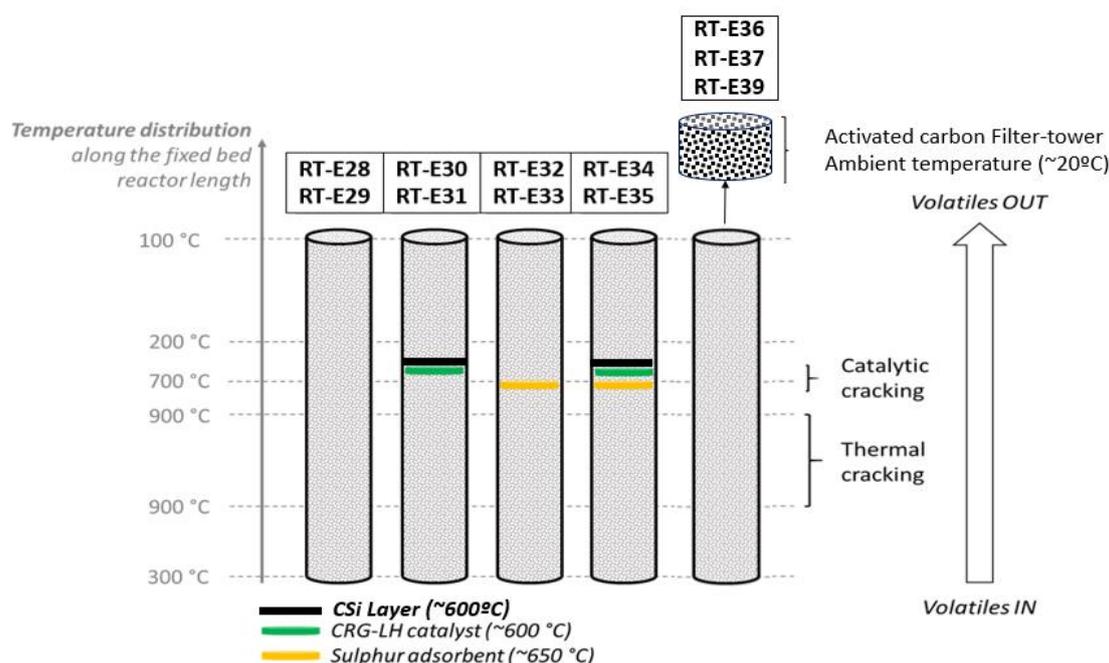


Figura 15. Distribución de temperaturas y disposición de las distintas capas en el reactor tubular, sin y con torre de carbón activo.

El modo de preparación del reactor tubular para los ensayos con catalizador consiste en posicionar una malla a la salida de los volátiles seguida de un monolito; a continuación, se introduce el relleno de refractario hasta alcanzar la altura establecida para una temperatura próxima a los 600°C, se añade una pequeña capa de lana de cuarzo seguida del catalizador con CSi. Posteriormente, se introduce el adsorbente de H<sub>2</sub>S seguido de otra fina capa de lana de cuarzo, y el relleno refractario. Finalmente, se incorpora un segundo monolito en la entrada de volátiles seguido de una segunda malla.

#### 6.4 CARACTERIZACIÓN DEL RELLENO DEL REACTOR TUBULAR

Con el fin de comprender las propiedades y la composición del ladrillo refractario empleado como relleno del reactor tubular se han empleado dos técnicas analíticas:

- Difracción de rayos X (DRX)
- Fluorescencia de rayos X (FRX)

## 6.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 16 se puede ver un esquema de la DRX sobre planos cristalinos.

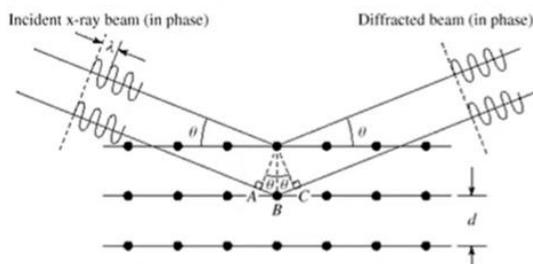


Figura 16. Difracción de rayos X sobre planos cristalinos [39].

Se trata de una técnica de caracterización no destructiva y que permite precisar la composición del material que se va a estudiar. Apoyándose en la ley de Bragg, se pueden determinar diferentes propiedades de las muestras que se estudian; esta aproximación propone los cristales como elementos situados en capas o planos y que actúan como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos X son reflejados fuera del plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, y el resto son transmitidos para ser reflejados con éxito por los sucesivos planos. La ley de Bragg proporciona las direcciones de los haces reflejados que interfieren de manera constructiva según la expresión:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [2]$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $n$  es cualquier número entero y  $d$  es la distancia existente entre los diferentes planos. Si se representa la intensidad del haz difractado en función del ángulo  $2\theta$ , se obtiene un difractograma de rayos X, en el cual, la posición de las señales de difracción es representativa de la estructura cristalina de la muestra, y permite su identificación específica [39].

Una porción de la muestra (molida) se ha analizado mediante DRX de polvo, en un difractómetro PANalytical Xpert PRO, equipado con tubo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha_{media}}=1,5418\text{Å}$ ,  $\lambda_{CuK\alpha_1}=1,54060\text{Å}$  y  $\lambda_{CuK\alpha_2}=1,54439\text{Å}$ ), goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario y detector PixCel. Las condiciones de medida han sido 40 KV y 40 mA, con un barrido comprendido entre 5 y  $80^\circ 2\theta$ . Para el tratamiento informático del difractograma obtenido e identificación de las fases presentes se ha empleado el *software* específico PANalytical X'pert HighScore, en combinación con la base de datos PDF2 del ICDD. El procedimiento de este ensayo ha sido realizado en el servicio SGIker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

## 6.4.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La fluorescencia de rayos X se trata de una técnica analítica empleada principalmente para determinar y cuantificar los elementos presentes en una muestra sólida. Esta técnica se basa en la fluorescencia de rayos X que genera una muestra al ser irradiada con rayos X para identificar los elementos presentes en la muestra y establecer su concentración. El fenómeno tiene lugar debido a la ionización de los átomos en el material. Los rayos X pueden tener la energía suficiente para expulsar un electrón de un orbital interno de un

átomo; y la eliminación de ese electrón hace que la estructura electrónica del átomo sea inestable, de modo que, otro electrón en un orbital superior pueda caer al orbital inferior para llenar el hueco. Al caer, el electrón libera un fotón con una energía que iguala la diferencia de energía de los dos orbitales, y como consecuencia, el material emite radiación con energía específicas que son características de los elementos presentes. [40] La Figura 17 muestra el diagrama esquemático con los componentes principales de un espectrómetro WDXRF.

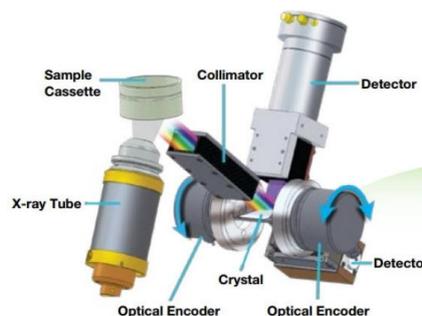


Figura 17. Diagrama esquemático de un equipo de análisis de WDXRF [40].

Para llevar a cabo el análisis, a partir de la muestra en polvo, se ha preparado un perla de vidrio borado mediante fusión en un microhorno de inducción, mezclando el fundente Spectromelt A12 de la casa Merck (ref. nº 11802) y la muestra en proporciones aproximadas de 20:1.

El análisis químico de la perla se ha realizado en atmósfera de vacío, empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF), de la marca PANalytical, modelo AXIOS, dotado con un tubo de Rh, y tres detectores (flujo gaseoso, centelleo y sellado de Xe). Para la confección de las rectas de calibrado se han utilizado patrones internacionales bien caracterizados de rocas y minerales. Además, se ha calculado la pérdida por calcinación (LOI: *Loss On Ignition*) sometiendo una porción alícuota de la muestra a 1050°C durante 1 hora en un horno-mufla. El procedimiento de este ensayo ha sido realizado en el servicio SGiker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

## 6.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

Una vez realizados los ensayos de pirólisis se ha procedido a caracterizar las fracciones obtenidas (gaseosa, líquida o aceites y sólido o char).

### 6.5.1. ANÁLISIS DE GASES

Uno de los objetivos del trabajo consiste en la obtención de gases con alto contenido en H<sub>2</sub>.

Para el análisis de gases, se utilizó un cromatógrafo de gases GC Agilent 7890 A, con dos detectores, uno de conductividad térmica (TCD) que permite la detección de gases inorgánicos H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y otro de ionización de llama (FID) para los hidrocarburos CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> además de otros hidrocarburos de C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>.

Las condiciones de operación programadas para este cromatógrafo se recogen en la Tabla 10.

*Tabla 10. especificaciones del cromatógrafo Agilent 7890A.*

<b>Programación del horno</b>	40 °C durante 9,5 minutos
	20 °C/min hasta alcanzar los 100 °C durante 2,5 min
	10°C/min hasta alcanzar los 180 °C durante 0 min
	20 °C/min hasta alcanzar los 200 °C durante 4 minutos
<b>Tiempo de ejecución</b>	28 minutos
<b>Gas portador</b>	He (99,99 % pureza)
	Presión 0,390 MPa
	Temperatura 150 °C
	Caudal 30 mL/min
<b>Columna</b>	HP-PLOT/QHP-PLOT-Q
	60 m x 320 um x 0 um
<b>Detectores</b>	
<b>FID</b>	Temperatura 300 °C
	Caudal H <sub>2</sub> 45 mL/min
	Caudal aire 350 mL/min
	Caudal N <sub>2</sub> 5 mL/min
<b>TCD</b>	Temperatura 250 °C
	Caudal de referencia 10 mL/min
	Caudal N <sub>2</sub> 5 mL/min

Antes de la realización de cualquier análisis, es necesario realizar una calibración del GC a partir de una mezcla patrón de concentración conocida, similar a la composición de los gases obtenidos en este estudio (Tabla 11).

*Tabla 11. Composición de la mezcla patrón de gases (% volumen).*

Componente	Concentración, % volumen	Incertidumbre relativa, %
CO <sub>2</sub>	15	2
CO	25	2
CH <sub>4</sub>	10	2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2	2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2	2

<b>N<sub>2</sub></b>	2	2
<b>H<sub>2</sub></b>	44	2

Además, es necesario realizar una comprobación previa, de manera que, sin inyectar ninguna sustancia se hace un “blanco”. Seguidamente, se conecta la bolsa de gases recogidos y se pincha en el cromatógrafo. El área ocupada por cada componente de la fracción gaseosa y el volumen del gas inyectado define la concentración de cada componente.

El poder calorífico superior (PCS) de los gases se obtiene de forma teórica a partir de las entalpías de combustión de cada gas identificado y cuantificado durante su determinación.

Finalmente, el rendimiento en gases de pirólisis se calculó por diferencia a 100 respecto a la muestra inicial pirolizada y el rendimiento en peso del sólido y de los líquidos obtenidos.

### 6.5.2. ANÁLISIS DE LÍQUIDOS

En las condiciones de trabajo utilizadas y con las dos muestras estudiadas se obtiene una fracción líquida o aceites con un alto contenido en agua, al menos en el caso del residuo prepreg; mientras que, en el caso de la poliamida se obtiene una fracción líquida con una fase orgánica bien diferenciada.

Para comenzar, al igual que con las muestras iniciales, se realizó una caracterización elemental de los líquidos (C, H, N, S), incluyendo también el contenido en halógenos, a lo que se ha sumado una caracterización por medio de cromatografía gaseosa (GC) mediante un cromatógrafo Agilent 6890 acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973 (MS).

La preparación de las muestras de la fracción líquida se realizó diluyendo 0,1 g de líquidos de pirólisis en 10 mL de tetrahidrofurano (THF) para cromatografía (pureza 99,99 %); se encapsuló una pequeña cantidad de los líquidos en un vial y se cerraron con un tapón con septum, que permite la toma de muestras mediante la aguja del cromatógrafo sin dejar que el líquido se desgaste. En el caso del residuo de prepreg con tratamiento de volátiles, las muestras no se diluyeron, introduciéndose una pequeña cantidad de la muestra directamente en el vial y se cerró con tapón con septum. En la Tabla 12 vienen dadas las especificaciones del método utilizado en el GC-MS.

*Tabla 12. Especificaciones del cromatógrafo de gases Agilent 6890 y del detector de masas Agilent 5973.*

<b>Columna</b>	Agilent 123-3262
<b>Gas de arrastre</b>	He
<b>Flujo del gas de arrastre</b>	2,3 mL/min
<b>Temperatura de inyección</b>	250 °C
<b>Volumen de inyección</b>	20,5 uL (Split 75:1)
<b>T<sup>a</sup> del detector (Source/Quad)</b>	230°C/150 °C

<b>Modo de adquisición</b>	Scan
<b>Método</b>	PIRO-THF
<b>Programación del horno</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 40°C durante 5 min</li> <li>• 8°C/min hasta 150 °C &amp; 5 minutos a 150 °C</li> <li>• 8°C/min hasta 240 °C &amp; 10 minutos a 240 °C</li> </ul>
<b>Tiempo de análisis</b>	45 minutos
<b>Parámetros de escaneo</b>	
<b>Tiempo de inicio/ masa</b>	0 min /10-120 u.m.a.
<b>Min.-Max</b>	10 min/50-350 u.m.a.

### 6.5.3. ANÁLISIS DE SÓLIDOS

En cuanto al sólido o char generado, éste fue recogido en el reactor de pirólisis; se ha pesado y calculado su rendimiento en % peso, teniendo en cuenta el peso de muestra inicial de residuo y el peso de producto sólido obtenido.

La caracterización del char ha seguido la misma metodología que las muestras, por lo que los métodos y equipos utilizados son los mismos descritos anteriormente en los apartados 5.1.2-5.1.5.

## 7. RESULTADOS

En el presente trabajo se lleva a cabo un estudio experimental mediante pirólisis sin y con diferentes tratamientos térmicos y/o térmicos-catalíticos de los vapores de pirólisis con el objetivo, por un lado, de generar  $H_2$  a partir de un composite de poliamida reforzada con fibra de vidrio y de residuos de un prepreg caducado reforzado con fibra de carbono, y, por otro lado, de evaluar la eliminación de compuestos de S en forma de  $H_2S$  en el residuo de prepreg para reducir el posible envenenamiento que puede tener lugar en el caso de utilizar catalizadores. Se incluyen las características de los gases de pirólisis generados, de cara a poder utilizarlos como combustibles, pudiendo incluso autoabastecer el propio proceso de pirólisis, o como fuentes de componentes valiosos como el  $H_2$ , llamado vector energético del futuro, o gas de síntesis ( $CO+H_2$ ), ampliamente utilizado como combustible y/o materia prima para la síntesis de distintos productos químicos. También se caracterizan los líquidos o aceites de pirólisis obtenidos para valorar su utilidad bien como posibles combustibles o como materias primas en la industria petroquímica. Asimismo, los sólidos o char también son analizados para estudiar fundamentalmente los posibles usos de las fibras recuperadas.

Así, en este apartado se presentan los resultados obtenidos tanto con la muestra de prepreg caducado como con la muestra de poliamida reforzada. Primero, se muestra la caracterización del relleno utilizado en el reactor tubular (tratamiento de vapores) llevada a cabo mediante dos técnicas, DRX y FRX. Seguidamente, se presentan y se discuten los rendimientos obtenidos tras los diferentes ensayos de pirólisis, y se analizan los diferentes productos obtenidos (gases, aceites y sólidos) en los ensayos de pirólisis realizados para ambas muestras.

### 7.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA PREPREG ESTUDIADA

#### 7.1.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (MICROTGA)

En la Figura 18 se puede observar el comportamiento termogravimétrico de la muestra prepreg caducada de resina epoxi y fibra de carbono estudiada. La curva TG permite ver la pérdida de peso de la muestra cuando se calienta desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ C$  en presencia de  $N_2$ , mientras que la curva DTG representa la primera derivada de la curva TG, y permite determinar la temperatura a la que tiene lugar la mayor velocidad de pérdida de peso.

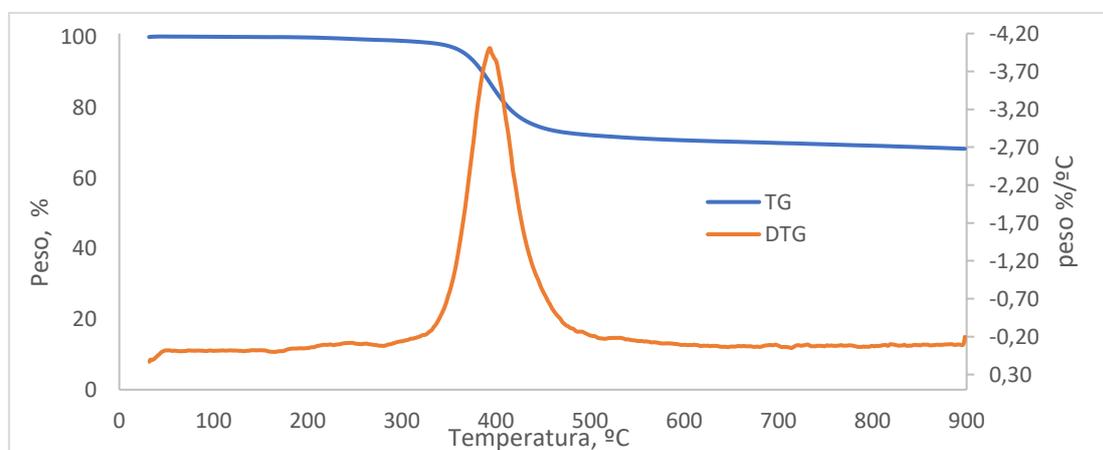


Figura 18. Comportamiento termogravimétrico de la muestra prepreg.

En la curva DTG se puede observar que entre las temperaturas 180°C y 780°C se descompone la práctica totalidad de la resina epoxi; además, la máxima velocidad de degradación se da entre los 350°C y los 490°C, que corresponde principalmente a la ruptura de enlaces C-C y C-H de los hidrocarburos componentes de la resina, generando así los monómeros originales y nuevos hidrocarburos. Este rango de temperaturas coincide con la información publicada respecto al comportamiento de las fibras de carbono que contienen los compuestos de resina epoxi M21 [41]. Por tanto, se pueden diferenciar tres etapas: 1) una primera etapa en la que se distingue una pérdida de masa poco significativa desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 300°C, que podría atribuirse a la pérdida de gases de bajo peso molecular, y a la evaporación de agua; 2) en una segunda parte se observa la mayor degradación de la resina epoxi; y 3) en una tercera parte se vuelve a distinguir una degradación insignificante que puede deberse a una etapa en la que se completa el proceso de pirólisis [42].

La curva TG muestra también que la pérdida de peso entre 500 °C a 900 °C es muy baja y puede considerarse despreciable desde un punto de vista práctico, lo que justifica que no sean necesarias temperaturas superiores a 500 °C para conseguir una descomposición térmica total de este tipo de muestras. El peso restante de la muestra tras calentarla hasta 900 °C es del 85% en peso, un valor superior al contenido en fibra del material compuesto (66 %). Dicha diferencia de peso se explica por la formación de un producto carbonoso, denominado char, que tiene lugar durante la descomposición de la resina polimérica al calentarla en atmósfera inerte.

### 7.1.2 ANALISIS COMPOSICIONAL Y PCS

A continuación, en la Tabla 13 se presentan los resultados de los análisis inmediato y elemental de la muestra de prepreg estudiada, según la norma ASTM D3171, así como el valor de su poder calorífico superior (PCS).

*Tabla 13. Análisis inmediato, elemental y poder calorífico de la muestra prepreg.*

<b>Muestra, tal como se recibe</b>		
<b>Análisis inmediato, % peso</b>		
	promedio	desviación estándar
<b>Humedad</b>	0,3	0,1
<b>Volátiles</b>	29,7	0,5
<b>Cenizas</b>	0,6	0,1
<b>Carbono fijo*</b>	69,4	0,7
<b>Análisis elemental, % peso</b>		
	promedio	desviación estándar
<b>C</b>	84,2	0,19
<b>H</b>	1,7	0,2
<b>N</b>	4,3	0,1
<b>Otros*</b>	7,4	
<b>Halógenos, ppm</b>		
	promedio	desviación estándar
<b>F</b>	16,5	1,4
<b>Cl</b>	518,9	83,0
<b>Br</b>	-	-

<b>S</b>	3565,5	102,6
<b>PCS, KJ/kg</b>		
	promedio	desviación estándar
<b>PCS</b>	31600	57,49

*\*Calculado por diferencia*

Como puede observarse, el residuo está compuesto principalmente de carbono fijo (69,4%), contenido atribuido principalmente a la fibra de carbono, y de materia volátil (29,7%), constituida mayoritariamente por la resina, ya que la fibra de carbono es un material muy carbonizado con muy poco contenido en materia volátil; presenta cantidades muy bajas de humedad (0,6%).

En cuanto al análisis elemental, la Tabla 13 muestra que el carbono es el elemento principal de la matriz polimérica, así como el nitrógeno, con escasas cantidades de hidrógeno. La presencia predominante de carbono (84,2%) se explica por la naturaleza polimérica de la muestra, formada por fibra de carbono y una resina de polímero orgánico. Las cantidades significativas de nitrógeno (4,3%), se deben al aportado por la fibra restos del proceso de fabricación del acrilonitrilo y la composición de la resina polimérica, en la que pueden existir amidas y aminas. Hay que mencionar que, el contenido de “otros” (7,4%), indica que hay presencia de compuestos oxigenados en la resina, así como de grupos funcionales que pueden contener oxígeno en la superficie de las fibras. En el análisis de halógenos se ha detectado principalmente S (3565,5 ppm) que puede estar relacionado con compuestos tipo sulfonas utilizados en la formulación de la resina epoxi. También se puede ver en menor medida la presencia de Cl (518,9 ppm) y F (16,5 ppm).

Por último, su PCS (31600 kJ/kg) resulta tener valores típicos para este tipo de muestras compuestas por carbono e hidrogeno.

## **7.2 CARACTERIZACIÓN DEL RELLENO DEL REACTOR TUBULAR**

Tal y como se ha comentado anteriormente, en el caso de los ensayos en los que se utiliza el reactor tubular de tratamiento de vapores, éste se ha llenado con un material de relleno refractario rico en  $Al_2O_3$  de grano fino y color blanco. Dicho relleno ha sido caracterizado mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX) en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker).

### **7.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

En la Figura 19 se presenta el difractograma obtenido en el análisis DRX de la muestra de ladrillo refractario utilizado como relleno del reactor tubular.

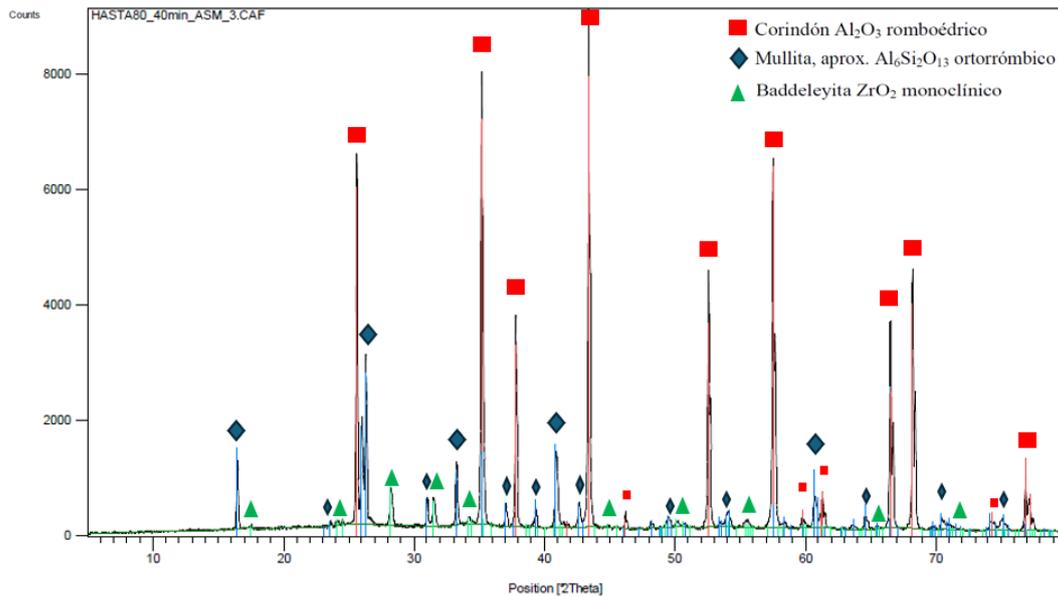


Figura 19. Difractograma e identificación de fases presentes en el ladrillo refractario utilizado.

Tal como se observa en dicha Figura, se identifican las siguientes fases: 1) corindón  $\text{Al}_2\text{O}_3$  romboédrico, como fase mayoritaria; 2) mullita  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  ortorrómbico; 3) baddeleyita  $\text{ZrO}_2$  monoclinico.

Las fases identificadas explican la práctica totalidad de los picos o máximos de difracción del diagrama obtenido. No obstante, no puede descartarse la presencia de muy pequeñas cantidades de alguna fase adicional que no haya podido ser identificada, por quedar oculta/solapada por los picos de los minerales identificados, e incluso de algo de material amorfo (vítreo) que no daría lugar a máximos de difracción y solo contribuiría a elevar el fondo del diagrama.

### 7.2.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

En la Tabla 14, se presenta el análisis FRX obtenido para la muestra de ladrillo refractario utilizada en los ensayos de tratamiento de vapores.

Tabla 14. Composición del relleno (% en peso de óxidos).

Muestra	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ t	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{ZrO}_2$	LOI*
	7,52	85,37	0,06	0,01	0,33	0,11	0,02	0,01	0,03	LD	2,11	0,86

\*LOI: pérdida por calcinación

#### Notas

- El contenido en hierro se ha expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  total.
- LD: Límite de detección.
- En la calcinación la muestra pierde 0,86% de su masa (columna LOI).

Tal como se observa, el ladrillo presenta un mayor contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  seguido de  $\text{SiO}_2$ .

### 7.3 COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR CRG-LH

Con el objeto de fomentar las reacciones de craqueo de los vapores y así aumentar el rendimiento de los gases y optimizarlos para obtener una mayor producción de H<sub>2</sub>, se ha utilizado un catalizador comercial prereducido de Ni, que contiene un 44% peso de Ni, 4,7% en peso de SiO<sub>2</sub> y 1,7% en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soportado sobre óxido de calcio y alúmina (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se trata de un catalizador ampliamente utilizado en la industria para el reformado de corrientes pesadas, previamente utilizado en investigación para eliminar alquitrans y promover la generación de H<sub>2</sub> en pirólisis de diferentes residuos [43,44].

### 7.4. ENSAYOS DE PIRÓLISIS PREPREG

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la influencia del tratamiento térmico de los vapores de pirólisis con lecho de alúmina, adsorbente de H<sub>2</sub>S y/o catalizador de Ni y de la inclusión de una torre de carbón activo previo a la recogida de los gases de pirólisis en el rendimiento y composición de los gases, líquidos y sólidos producidos en la pirólisis de la muestra de prepreg caducado con fibra de carbono.

#### 7.4.1 RENDIMIENTOS

A continuación, se presentan los rendimientos obtenidos, con sus respectivas desviaciones estándar, en los ensayos de pirólisis realizados (Tabla 15). Se han realizado diversos ensayos, sin y con tratamiento térmico (TT) de los vapores de pirólisis, con adsorbente de H<sub>2</sub>S (ADS), con el catalizador LRG-LH (CAT), adsorbente y catalizador (ADS+CAT), y finalmente con la incorporación de una torre de carbón activo (CA), utilizando en todos los casos relleno de ladrillo refractario rico en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las condiciones de operación utilizadas se han comentado en el apartado 5.

*Tabla 15. Rendimientos de pirólisis obtenidos.*

Rendimientos, % peso						
	SIN TT	TT	TT, ADS	TT, CAT	TT, ADS+CAT	TT, CA
<b>SOLIDOS</b>	84,6±2,0	87,4±0	93,7±0,4	87,3±0,5	86,7±0,6	87,2±2,1
<b>LIQUIDOS</b>	11,0±0,4	5,9±0,5	2,3±0,6	3,1±0,8	2,9±1,2	5,4±1,5
<b>GASES*</b>	4,5±2,7	6,8±0,5	4,1±0,1	9,6±0,3	10,4±1,9	7,3±1,7

*\*Calculado por diferencia*

Al comparar los resultados presentados en la Tabla 15, se puede observar que los rendimientos obtenidos para las diferentes configuraciones en cuanto a la fracción sólida son similares en todos los casos estudiados (>84%), lo cual es lógico ya que el tratamiento térmico-catalítico, o con la torre de carbón activo se lleva a cabo en el segundo reactor, y los vapores no interactúan con el sólido o char obtenido. Se puede apreciar que el uso de adsorbente sin acompañar de catalizador presenta un mayor rendimiento en sólidos (93,7%) en comparación con el resto de las configuraciones. Con respecto a los líquidos, se puede ver una disminución (desde ≈11% hasta ≈2-3%) en los ensayos en los que se ha empleado catalizador, con y sin adsorbente; es importante destacar que la mayoría de esta fracción líquida es agua. Esta disminución de los líquidos o aceites en los tratamientos catalíticos implica un aumento en los rendimientos de los gases, alcanzándose valores hasta del orden del 10%. Esto es debido a que la adición del catalizador y de la combinación adsorbente-catalizador favorece el craqueo de moléculas volátiles (vapores)

produciéndose moléculas más pequeñas y aumentando por tanto la generación de gases. También se ha calculado la desviación estándar relativa y se ha incluido en la Tabla 16.

*Tabla 16. Rendimientos de pirólisis obtenidos con desviación estandar relativa.*

	<b>Rendimientos, % peso</b>					
	<b>SIN TT</b>	<b>TT</b>	<b>TT, ADS</b>	<b>TT, CAT</b>	<b>TT, ADS+CAT</b>	<b>TT, CA</b>
<b>SOLIDOS</b>	84,6±2,0	87,4±0	93,7±0,5	87,3±0,6	86,7±0,7	87,2±2,4
<b>LIQUIDOS</b>	11,0±0,4	5,9±7,9	2,3±24,9	3,1±26,0	2,9±42,1	5,4±27,6
<b>GASES*</b>	4,5±2,7	6,8±6,7	4,1±3,2	9,6±2,9	10,4±17,7	7,3±23,7

*\*Calculado por diferencia*

## 7.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS GASES PREPREG

A continuación, se presenta en la Tabla 17 la composición de los gases de pirólisis obtenidos en todos los casos estudiados.

*Tabla 17. Composición (%volumen) de los gases obtenidos.*

<b>Compuesto</b>	<b>Composición, % volumen</b>					
	<b>SIN TT</b>	<b>TT</b>	<b>TT, ADS</b>	<b>TT, CAT</b>	<b>TT, ADS+CAT</b>	<b>TT, CA</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	17,7±1,1	9,2±0,4	18,4±2,5	11,5±0,5	9,7±0,9	2,2±1,8
<b>H<sub>2</sub>S</b>	17,4±2,4	2,8±0,5	-	2,6±0,2	1,3±0,4	-
<b>H<sub>2</sub></b>	13,3±0,7	34,6±2,7	48,4±0,3	57,7±1,9	58,5±0,3	63,4±5,3
<b>CO</b>	17,6±0,3	14,9±0,1	11,6±1,9	16,3±1,3	18,2±0,2	20,1±2,9
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	4,2±0,4	6,0±0,3	1,3±0,1	0,2±0	0,4±0,1	-
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	5,1±0,4	3,0±0,6	0,1±0	-	0,1±0	-
<b>CH<sub>4</sub></b>	20,5±1,5	20,7±0,8	20,1±0,8	11,7±0,9	11,9±0,7	14,4±4,2
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	2,3±0,2	3,9±0,4	-	-	-	-
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	1±0	1,5±0,7	-	-	-	-
<b>C<sub>4</sub></b>	0,8±0,1	2,6±0,6	-	-	-	-
<b>C<sub>5</sub></b>	0,1±0	0,8±0,2	-	-	-	-

Como se puede observar, en todos los ensayos realizados los componentes mayoritarios en los gases obtenidos son CO<sub>2</sub> y CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, generándose también H<sub>2</sub>S procedente del S contenido en el prepeg, excepto en los casos en los que se utiliza adsorbente y carbón activo.

A la vista de los resultados obtenidos se observa que, con los tratamientos térmicos y catalíticos de los volátiles, se generan elevados contenidos de gas de síntesis (H<sub>2</sub>+CO) (>≈50%), destacando el alto porcentaje obtenido en el caso de utilizar la torre de carbón activo (83%). El H<sub>2</sub> es producido por reacciones de deshidrogenación tanto del char como de los aceites producidos en la pirólisis, tales como aromatización, condensación y formación de alquenos u olefinas.

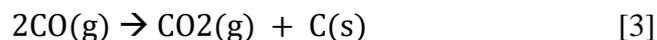
A su vez, se detecta una pequeña cantidad de hidrocarburos ligeros (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) obteniéndose sin embargo cantidades significativas de CH<sub>4</sub>, aunque en menor medida en los casos de tratamiento catalítico (11-12%). Estos resultados son consistentes con los resultados

obtenidos en investigaciones previas basadas en pirólisis de resina epoxi con una configuración experimental de pirólisis y tratamiento térmico similares ensayadas por el equipo investigador de la directora del presente trabajo [6]. Hay que mencionar que, los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> solo están presentes en los ensayos con y sin tratamiento térmico de los vapores, no detectándose en los otros ensayos realizados, lo que se debe al craqueo de los vapores favorecido por el adsorbente, el catalizador y el carbón activo. La presencia de CH<sub>4</sub>, gas de alto poder calorífico y de valor añadido, disminuye en el caso de la utilización del adsorbente y catalizador, por separado y combinados (≈11-12%).

Finalmente, los porcentajes de CO y CO<sub>2</sub> son bastante significativas en todos los casos (>22 %), más concretamente cuando los vapores no se tratan, siendo ambos óxidos posiblemente producidos por el craqueo de heterociclos de oxígeno y enlaces éter existentes en la resina epoxi. El CO<sub>2</sub> está presente en muy pequeño porcentaje (≈2%) cuando se utiliza carbón activo, caso en el que el contenido de H<sub>2</sub> conseguido es el más alto (≈63%) y los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> minoritarios.

Como resumen, los gases obtenidos destacan sobre todo por la alta cantidad de H<sub>2</sub> producida, uno de los objetivos del presente trabajo, la cual aumenta en los ensayos en los que se utiliza adsorbente, con y sin catalizador y carbón activo (>48%) llegándose a superar el 56% cuando se utiliza el catalizador CRG-LH con y sin adsorbente y especialmente en el caso de la torre de carbón activo (≈63%). Con estos datos, el H<sub>2</sub> podría separarse del resto de los componentes de la mezcla de gases y purificarse, utilizando por ejemplo membranas selectivas tipo *Pressure Swing Adsorption* (PSA) [44], que son caras pero que su empleo podría ser rentable en el caso de porcentajes >50% de H<sub>2</sub>, permitiendo obtener H<sub>2</sub> prácticamente puro. También se podrían emplear otras tecnologías con distintas membranas poliméricas en las que los gases con más alta permeabilidad (en este caso H<sub>2</sub>) atraviesan las membranas con mayor rapidez. El H<sub>2</sub> es un gas de alto valor añadido en la industria, además de un combustible limpio sin emisiones de CO<sub>2</sub>, que se ha postulado como el vector energético del futuro.

En cuanto a la eliminación del H<sub>2</sub>S generado como consecuencia del S presente en el prepreg, con el uso del adsorbente únicamente y el carbón activo, se consigue eliminar totalmente dicho gas contaminante, por lo que se puede concluir que ambos casos son adecuados en cuanto a otro de los objetivos planteados en este trabajo [45]. Hay que mencionar que, tal como se aprecia en los resultados el uso de adsorbente sin catalizador parece promover la reacción propuesta por Octave Boudouard [46].



Por tanto, se puede ver una mayor formación de CO<sub>2</sub> y coque, lo que podría justificar el aumento en los rendimientos de sólidos obtenidos; por otro lado, en el uso conjunto de adsorbente y catalizador, parece predominar el efecto del catalizador por lo que no se observa tal efecto

A continuación, en la Tabla 18 se presentan los poderes caloríficos, PCS y PCI, de los gases obtenidos en los diferentes ensayos.

*Tabla 18. Poder Calorífico Superior e Inferior (PCS y PCI) de los gases obtenidos.*

	SIN TT	TT	TT, ADS	TT, CAT	TT, ADS+CAT	TT, CA
<b>PCS, MJ/Nm<sup>3</sup></b>	22,49±0,7	25,77±2,1	13,83±0,5	12,40±0,3	12,60±0,2	14,76±1,2

<b>PCI, MJ/Nm<sup>3</sup></b>	20,81±0,7	23,74±2	12,43±0,5	11,12±0,3	11,31±0,2	13,30±1,1
-------------------------------	-----------	---------	-----------	-----------	-----------	-----------

Como se puede apreciar, existe una clara disminución en el PCS y PCI, en el caso de los tratamientos con adsorbente y catalizador bien por separado o bien combinados; en estos casos se obtienen unos resultados similares a los obtenidos en estudios con resina epoxi (15,5 MJ/Nm<sup>3</sup>) [6] y superiores a los obtenidos en procesos de gasificación con aire de residuos plásticos (8MJ/Nm<sup>3</sup>),[28], si bien son valores relativamente bajos si se compara con el PCS del gas natural ( $\approx 37$  MJ/Nm<sup>3</sup>).

## 7.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS PREPREG

En la Figura 20 se puede observar el aspecto que presenta el sólido obtenido en los ensayos de pirólisis realizados con el prepreg estudiado en este trabajo. Básicamente dicho sólido está formado por las fibras de carbono recubiertas de un producto carbonizado de la descomposición de la resina generado en el proceso de pirólisis, char, que también incluye alguna carga inorgánica que pueda estar presente en la muestra original.



*Figura 20. Fracción sólida obtenida.*

A continuación, en la Tabla 19 se presentan el análisis inmediato obtenido en los ensayos con y sin tratamiento térmico de los vapores. Además, se presenta un el análisis elemental de los sólidos obtenidos en dichos ensayos. No se presentan los análisis del resto de los ensayos con adsorbente y/o catalizador y con carbón activo, ya que las características del char no se van a ver modificadas, al no variar las condiciones de operación del reactor de pirólisis, donde se recoge el char formado.

*Tabla 19. Análisis inmediato y elemental del sólido obtenido (% peso) con y sin tratamiento.*

<b>Análisis inmediato, % peso</b>		
	SIN TT	CON TT
<b>Humedad</b>	1±0,2	0,3±0,3
<b>Materia Volátil</b>	5,8±1,2	5,4±0,1
<b>Ceniza</b>	0,1±0,02	0,3±0,01
<b>Carbono fijo*</b>	93,1±1,4	94,1±0,3
<b>Análisis elemental, % peso</b>		
	SIN TT	TT
<b>C</b>	93,1±0	88,8±5,1
<b>H</b>	0,1±0,1	0,1±0,1
<b>N</b>	3,6±0,3	3,8±0,1
<b>Otros*</b>	2,9±0,1	7,2±5,0

<b>Halógenos, ppm</b>	
<b>F</b>	42,15±59,6
<b>Cl</b>	135,4±59,4
<b>Br</b>	-
<b>S</b>	451,5±48,4

*\*Calculado por diferencia*

El proceso de pirólisis en este tipo de residuos implica una pérdida de materia volátil, aunque sigue habiendo pequeñas cantidades en los sólidos pirolizados (desde ≈29,7% en la muestra original hasta ≈5-6% en el char), permaneciendo básicamente como carbono fijo (93-94%), siendo rangos similares a los obtenidos en estudios realizados previamente [6]. Al tratarse de una resina reforzada con fibra de carbono, en el aspecto, tal y como se aprecia en la Figura 20 no se distinguen las fibras y el coque o char generado.

Se puede observar que la composición de los sólidos pirolizados apenas varía, resultados que son esperados, ya que las condiciones de pirolisis en el primer reactor se han mantenido iguales en todos los casos. Estos sólidos o char están constituidos mayoritariamente por carbono (≈ 89-93%), un pequeño contenido en nitrógeno (≈4%), probablemente debido al acrilonitrilo, materia prima utilizada en la fabricación de la fibra [47]. En cuanto a “otros”, fundamentalmente se refiere al oxígeno, que se atribuye a un gran número de grupos oxigenados presentes en la resina epoxi. Cabe destacar que la cantidad de grupos con oxígeno podría aumentar potencialmente las propiedades superficiales de las fibras de carbono y mejorar la unión interfacial en un composite que emplee fibras recuperadas [48]. En lo que se refiere al contenido en halógenos y azufre, se detecta un mayor contenido en Cl (135,4 ppm) y S (451,5 ppm), lo cual era de esperar, dadas las cantidades presentes en la muestra de prepreg original, lo que indican que estos elementos quedan retenidos en el sólido.

Cabe destacar que las fibras de carbono recuperadas podrían ser utilizadas como refuerzo en otros materiales compuestos para aplicaciones no demasiado exigentes, pero que en todo caso sería necesario hacer un estudio de sus propiedades mecánicas y compararlas con las propiedades de una fibra virgen.

## **7.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIQUIDOS PREPREG**

A continuación, en la Figura 21 se presenta el aspecto de los aceites obtenidos en el proceso de pirólisis en los ensayos tanto sin tratamiento de volátiles como con tratamiento de volátiles.

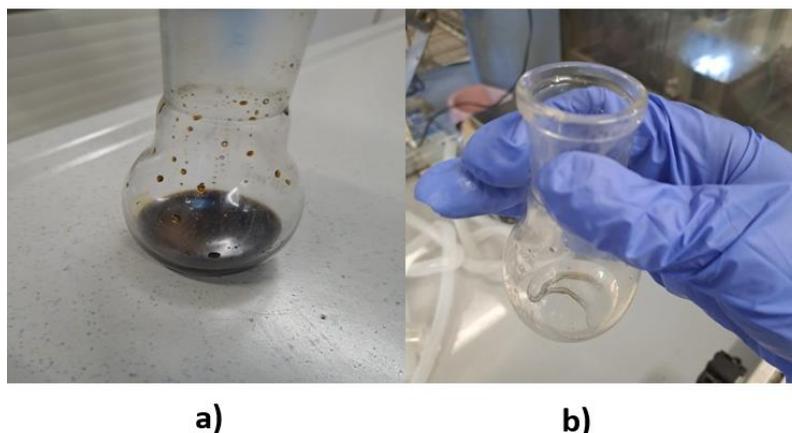


Figura 21 . Líquidos de pirólisis obtenidos. a) sin tratamiento de volátiles; b) con tratamiento de volátiles.

Según se distingue, con tratamiento térmico se obtiene una cantidad residual de fracción líquida, fundamentalmente una fase acuosa. Por el contrario, cuando los líquidos no se tratan térmicamente se obtienen unos líquidos de color oscuro, alquitranosos de naturaleza orgánica y una fase acuosa. Estos líquidos son centrifugados, separándose dos fases bien diferenciadas, tal y como se observa en la Figura 22; así, se separan dos fases, una acuosa que constituye el 47,4% del líquido total obtenido; y otra fase más pesada, orgánica que conforma el 52,6% del líquido total. En la Tabla 20 se muestra el análisis elemental de estas dos fases.

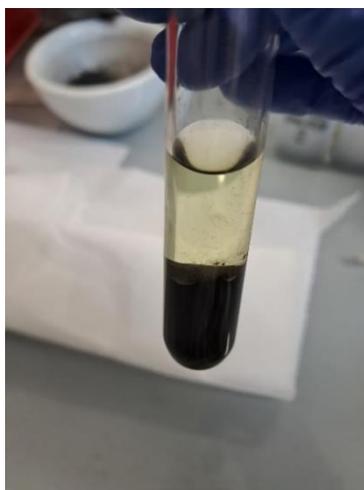


Figura 22. Fases separadas en los líquidos de pirólisis sin tratamiento de volátiles.

Tabla 20. Análisis elemental (% peso) de los líquidos obtenidos sin tratamiento de volátiles.

Composición, % peso		
	Fase acuosa	Fase orgánica
<b>C</b>	4,6±0,4	72,4±0,2
<b>H</b>	13,3±1,9	8,9±0,1
<b>N</b>	2,4±1,5	6,6±0,1

<b>Otros*</b>	80,2±1,4	12,2±0,3
<b>Halógenos, ppm</b>		
<b>F</b>	258,7±16,2	
<b>Cl</b>	302,6±13,3	
<b>Br</b>	-	
<b>S</b>	-	

\*Calculado por diferencia

Se puede observar como la fase orgánica está compuesta mayoritariamente por carbono e hidrógeno ( $\approx 81\%$ ) con un porcentaje significativo de “otros” (12,2%), atribuida en gran medida al oxígeno, como corresponde a la ruptura térmica de la resina epoxi (hidrocarburo oxigenado); en cuanto al nitrógeno hay un porcentaje del 6,6%, relacionado con la presencia de compuestos nitrogenados en la estructura original de la resina (por ejemplo, endurecedores a base de aminas).

En cuanto a la fase acuosa, el contenido en carbono es muy bajo (4,6%) y el hidrógeno es del 13%; el nitrógeno está en una proporción pequeña (2,4%), destacando significativamente el alto contenido de “otros” (80,2%), principalmente asociado al oxígeno.

En el análisis de halógenos se ha detectado la presencia significativa de F (258,7 ppm) y de Cl (302,6 ppm) en la fase orgánica. En cuanto al PCS, se ha obtenido que para la fase orgánica tiene un valor de 32210 kJ/kg, mientras que la fase acuosa no combustiona.

Los líquidos generados con y sin tratamiento térmico se analizaron mediante cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (GC-MS). La identificación de los compuestos se realizó en base a la comparación de los espectros de masas obtenidos con los que recoge la biblioteca del propio software y su porcentaje se da en área. Bajo la etiqueta de “no identificado” se presentan los compuestos que ofrecen un porcentaje de coincidencia menor al 85 % con los compuestos que ofrece la librería del equipo.

En la Tabla 21 se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la composición de los aceites, en los ensayos no térmicos.

Tabla 21. Composición y fracciones de interés de los líquidos de pirólisis.

Fase	Compuesto	% área
Acuosa	2-propanona	2,34
	Etanol	0,37
	Acetonitrilo	1,69
	Propanonitrilo	0,18
	Bencenotiol	22,93
	Anilina	18,38
	Fenol	24,96
	Fenol, 4-metil	2,21
	Caprolactama	10,82
	2,4-Imidazolidinediona, 5,5-dimetil	3,51
	n.i.*	12,62

<b>Orgánica</b>	Hexano	0,1
	Acetona	0,3
	Benzofurano	1,0
	Dimetilanilina	0,3
	N-metilanilina	1,6
	Anilina	16,1
	Aminobenceno, 4-metil	0,4
	Fenil, 2,4-dimetil	0,7
	Isoquinolina	3,0
	Fenol	23,6
	Fenil eter	11,7
	Fenol, 2-etil	0,8
	Fenol, 4-metil	7,0
	Caprolactama	3,9
	Dibenzofurano	0,7
	Sulfuro de difenilo	1,1
	1H-Indol, 3-metil	0,7
	Indol, 2,3-dimetil	0,3
	Bencenamina, N-fenilo	0,7
	Difenil disulfuro	0,9
o-Bencilfenol	0,3	
n.i.*	24,8	

*\*n.i.: no identificados*

En general, los aceites de pirólisis obtenidos sin tratamiento térmico son principalmente de naturaleza aromática y oxigenados, tipo fenol y derivados, nitrogenados (anilina), y azufrados (bencenotiol) lo cual está de acuerdo tanto con los resultados esperados por los resultados previos del análisis de la muestra como con los resultados obtenidos por otros investigadores que trabajan en el reciclado de materiales compuestos de base epoxi reforzados con fibra de vidrio y carbono [49,50]

En cuanto a los líquidos obtenidos con tratamientos térmicos, como ya se ha comentado anteriormente, presentan una única fase acuosa, mucho menos compleja en cuanto a composición. En la Tabla 22 se presentan los resultados obtenidos, en base libre de agua, en los diferentes ensayos térmicos que se han llevado a cabo.

*Tabla 22. Composición de los líquidos de pirólisis con tratamiento de volátiles.*

compuesto	% área
<b>TT</b>	
<b>2-propenonitrilo</b>	1,63
<b>Bencenotiol</b>	2,34
<b>Anilina</b>	2,21
<b>Fenol</b>	1,31
<b>Caprolactama</b>	2,69
<b>2,4-Imidazolidinadiona, 5,5-dimetil</b>	7,01
<b>Ftalimida</b>	16,36
<b>n.i.*</b>	66,45

<b>TT, ADS</b>	
<b>Fenol</b>	3,31
<b>2,4-Imidazolidinadiona, 5,5-dimetil</b>	29,80
<b>Ftalimida</b>	60,98
<b>n.i.*</b>	5,91
<b>TT, CAT</b>	
<b>Fenol</b>	3,84
<b>2,4-Imidazolidinadiona, 5,5-dimetil</b>	36,07
<b>Ftalimida</b>	58,04
<b>n.i.*</b>	2,05
<b>TT, ADS + CAT</b>	
<b>Anilina</b>	34,32
<b>Fenol</b>	2,92
<b>2,4-Imidazolidinadiona, 5,5-dimetil</b>	22,01
<b>Ftalimida</b>	39,51
<b>n.i.*</b>	1,25
<b>TT, CA</b>	
<b>1,2-bencenodiol</b>	6,13
<b>Anilina</b>	3,82
<b>Fenol</b>	1,56
<b>Acido benzoico</b>	38,14
<b>2,4-Imidazolidinadiona, 5,5-dimetil</b>	11,63
<b>Ftalimida</b>	34,21
<b>n.i.*</b>	4,51

*\*n.i.: no identificados*

En general, los líquidos obtenidos una vez aplicados diferentes tratamientos térmicos de los vapores de pirólisis presentan en su mayoría gran contenido en compuestos de naturaleza aromática y oxigenado, como fenol, por lo que, al igual que en el caso estudiado sin tratamiento de volátiles también concuerda con los resultados obtenidos por otros investigadores [49,50]. Cabe mencionar que una vez añadido el adsorbente en el proceso, compuestos azufrados como el bencenotil no se detectan en los líquidos resultantes.

## **7.8. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA POLIAMIDA**

### **7.8.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (MICROTGA)**

A continuación, en la Figura 23 se presenta el comportamiento termogravimétrico de la muestra de poliamida reforzada con fibra de vidrio. La curva TG permite ver la pérdida de peso de la muestra cuando se calienta desde temperatura ambiente hasta 900°C, mientras que la curva DTG se refiere a la primera derivada de la curva TG, la cual permite determinar la temperatura a la que se produce la mayor velocidad de pérdida de peso, y consecuentemente la temperatura de pirólisis.

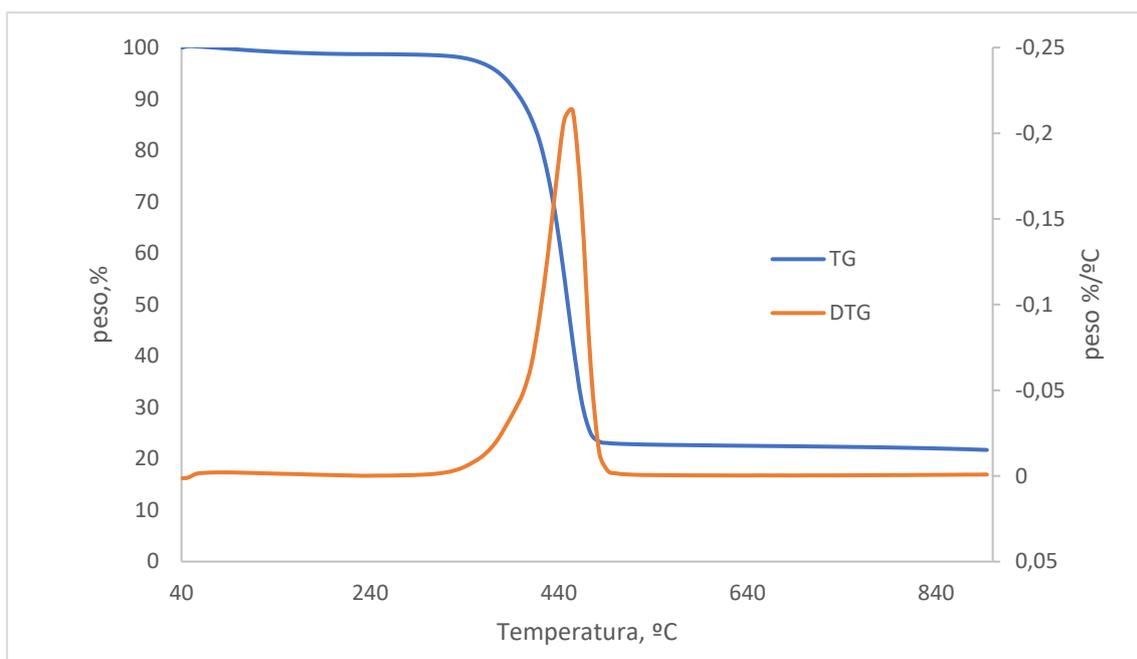


Figura 23. Comportamiento termogravimétrico de la muestra poliamida.

A la vista de los resultados obtenidos, se observa que entre las temperaturas 139°C y 839°C se descompone la práctica totalidad de la resina de poliamida; y según la curva DTG, la mayor velocidad de la descomposición tiene lugar entre los 322°C y los 500°C. Al igual que con la muestra prepreg, estos resultados nos permiten definir la temperatura de reacción a 500°C, a partir de la cual casi prácticamente no hay pérdida de peso. Asimismo, se observa una pequeña pérdida de masa en una primera parte de la curva TG que posiblemente sea debida al agua físicamente unida como vapor en la matriz polimérica; además, la ruptura homolítica o radicalaria de los enlaces alquilamida da lugar a la generación de compuestos vinílicos terminales. Finalmente, tal como se observa, permanece aproximadamente un 22 % de la muestra sin descomponerse, que es un valor ligeramente superior al contenido de fibra de vidrio de la muestra (27%) [51], debido a posibles compuestos de naturaleza inorgánica presentes en la muestra inicial.

### 7.8.2. ANÁLISIS COMPOSICIONAL Y PCS

Por su parte, en la Tabla 23 se presentan los resultados de los análisis inmediato y elemental de la muestra tal como se recibe, y el PCS.

Tabla 23. Análisis inmediato, elemental y poder calorífico de la muestra de poliamida.

<b>Muestra, tal como se recibe</b>		
<b>Análisis inmediato, % peso</b>		
	promedio	desviación estándar
<b>Humedad</b>	2,3	0,01
<b>Volátiles</b>	69,3	1,0
<b>Cenizas</b>	27	1,3
<b>Carbono fijo*</b>	1,4	0,2
<b>Análisis elemental, % peso</b>		
	promedio	desviación estándar

<b>C</b>	42,9	2,8
<b>H</b>	6,7	0,4
<b>N</b>	8,4	0,1
<b>Otros*</b>	15	-
<b>PCS, KJ/kg</b>		
	promedio	desviación estándar
<b>PCS</b>	22046	335,3

*\*Calculado por diferencia*

En el análisis inmediato se puede ver que la muestra inicial se constituye principalmente de materia volátil (69,3%), con un bajo contenido en humedad (2,3%) y carbono fijo (1,4%), lo cual se corresponde con la naturaleza polimérica de la muestra estudiada de poliamida. Además, la muestra estudiada contiene cantidades significativas de cenizas (27%) que se puede traducir en la presencia de carga inorgánica (fibra de vidrio).

Con respecto al análisis elemental, se puede apreciar que la muestra presenta un contenido significativo de carbono, hidrogeno y nitrógeno, además de una nula presencia de azufre que concuerda con la naturaleza polimérica de la poliamida. Por último, se puede observar que hay un contenido significativo en la categoría “otros”, atribuido principalmente al oxígeno y compuestos oxigenados correspondientes con la naturaleza de la muestra polimérica y de la fibra de vidrio. Analizados los compuestos halogenados y el azufre, se han obtenido resultados por debajo del límite de detección del equipo, y por ello no se incluyen dichos resultados.

Finalmente, el PCS de la muestra presenta un valor habitual para este tipo de muestras compuestas por hidrogeno y carbono ( $\cong 22 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) [6,28].

## 7.9. ENSAYOS DE PIRÓLISIS POLIAMIDA

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en cuanto a rendimientos y características de los productos de pirólisis obtenidos en los ensayos llevados a cabo son y sin tratamiento térmico (TT) de volátiles.

### 7.9.1 RENDIMIENTOS

La Tabla 24 recoge los rendimientos de pirólisis obtenidos en los dos casos estudiados.

*Tabla 24 Rendimientos de pirólisis obtenidos en las diferentes configuraciones.*

<b>Rendimientos, % peso</b>		
	<b>SIN TT</b>	<b>CON TT</b>
<b>SOLIDOS</b>	34,8±3,6	34,9±2,4
<b>LIQUIDOS</b>	59,8±3,1	21,05±0,3
<b>GASES*</b>	5,4±0,4	44±0,1

*\*Calculado por diferencia*

A partir de los rendimientos obtenidos, se puede apreciar que, sin el tratamiento térmico la fracción líquida obtenida es mayoritaria; sin embargo, en los ensayos con tratamiento térmico se observa una disminución en el rendimiento de los líquidos y lógicamente un aumento en los gases, que pasan a ser la fracción mayoritaria, resultados esperados para

este tipo de configuración en el que se ha aumentado el tiempo de residencia de los vapores generados (mayor craqueo), que además en este caso tiene una rampa de calentamiento lenta [51]. El porcentaje de sólidos no presenta cambios significativos, resultados también esperados puesto que las condiciones dentro del reactor de pirólisis no han variado. También se ha calculado la desviación estándar relativa y se ha incluido en la Tabla 25.

*Tabla 25. Rendimientos de pirólisis obtenidos con desviación estándar relativa.*

<b>Rendimientos, % peso</b>		
	<b>SIN TT</b>	<b>CON TT</b>
<b>SOLIDOS</b>	34,8±10,4	34,9±6,9
<b>LIQUIDOS</b>	59,8±5,2	21,05±30,6
<b>GASES*</b>	5,4±43,6	44±9,3

\*Calculado por diferencia

## 7.10. CARACTERIZACIÓN DE LOS GASES POLIAMIDA

A continuación, en la Tabla 26 se presenta la composición de la fracción de gases obtenida, así como los PCS y PCI.

*Tabla 26. Composición (%volumen) de los gases obtenidos con y sin tratamiento térmico de los vapores.*

<b>Composición, % volumen</b>		
<b>Compuesto</b>	<b>SIN TT</b>	<b>CON TT</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	18,8	4,9
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0	0
<b>H<sub>2</sub></b>	47,4	41,7
<b>CO</b>	8,4	17,3
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	4,5	7,9
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	4,5	0,6
<b>CH<sub>4</sub></b>	6,6	26,8
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	2,9	0,1
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	1,6	0,5
<b>C<sub>4</sub></b>	3,3	0,1
<b>C<sub>5</sub></b>	2	0,1

En el caso de la pirólisis sin tratamiento de volátiles se encontraron como principales productos el gas de síntesis (H<sub>2</sub>+ CO) y CO<sub>2</sub>, que representan un 55,8% y un 18,8%, respectivamente, del volumen total de compuestos gaseosos. Aumentando el tiempo de residencia de los vapores (volátiles) mediante un tratamiento térmico, se observó un aumento en el contenido de CO (desde 8,4% hasta 17,3%), en detrimento del CO<sub>2</sub>, que disminuyó significativamente (desde 18,8% hasta 4,9%), lo que puede deberse a la reacción del carbono que permanece en la fase condensada, así como a su consumo del de la cadena molecular de la poliamida [4]; una posible explicación a este proceso es la reacción de Boudouard que puede darse de forma inversa en la gasificación de materiales carbonosos a temperaturas superiores a 700°C, se trata de una reacción endotérmica que en la práctica sólo se hace notable por encima de 700°C [46]. En cuanto al contenido en H<sub>2</sub>, éste disminuyó ligeramente (desde 47,4% hasta 41,7%) de forma proporcional pero

no en cantidad absoluta (se generan bastantes más gases en el caso del tratamiento térmico de gases, 44% frente al 5%). A partir del H<sub>2</sub> presente en la composición de los gases, se forma agua y CO, y por ello se prevé que en la composición de los líquidos exista una gran cantidad de agua, como se comprobará más adelante en la caracterización de los líquidos.

*Tabla 27. Poder Calorífico Superior e Inferior (PCS y PCI) de los gases obtenidos con y sin tratamiento térmico de los vapores.*

	SIN TT	CON TT
<b>PCS, MJ/Nm<sup>3</sup></b>	22,77	20,42
<b>PCI, MJ/Nm<sup>3</sup></b>	20,90	18,63

Como se puede apreciar, se produce una ligera disminución en el PCS y PCI de los gases producidos con tratamiento térmico, lo que se puede deber a la menor cantidad de hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> producidos (desde  $\cong 10\%$  a  $< 1\%$ , respectivamente), puesto que estos hidrocarburos más pesados por lo general ofrecen un contenido energético mayor en comparación con otros componentes más ligeros como el CH<sub>4</sub> el cual se obtiene en mayor porcentaje cuando se aplica el tratamiento de volátiles (desde 6,6% hasta 26,8%). En todo caso, los valores obtenidos comparables a los de otros combustibles gaseosos como biogás o metano verde (35-40 MJ/Nm<sup>3</sup>), gas de síntesis (10-20 MJ/Nm<sup>3</sup>), biogás de vertedero (20 MJ/Nm<sup>3</sup>) y biogás de depuradora (26 MJ/Nm<sup>3</sup>).

## 7.11. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS POLIAMIDA

La Figura 24 incluye una muestra del producto sólido generado en los ensayos de pirólisis de la muestra de poliamida reforzada con fibra de vidrio estudiada en este trabajo



*Figura 24. Fracción sólida obtenido.*

A continuación, en la Tabla 28 se presentan el análisis inmediato obtenido en los ensayos con y sin tratamiento térmico de los vapores. Además, se presenta un el análisis elemental de los sólidos obtenidos en dichos ensayos.

*Tabla 28. Análisis inmediato y elemental del sólido obtenido (% peso) con y sin tratamiento.*

<b>Análisis inmediato, % peso</b>		
	SIN TT	CON TT
<b>Humedad</b>	0,4±0	0,3± 0,2
<b>Materia Volátil</b>	4,56 ±0,2	4,3± 0,3

<b>Ceniza</b>	88,02± 0,2	88,8± 4,1
<b>Carbono fijo*</b>	7,02± 0,1	6,5 ±3,7
<b>Análisis elemental, % peso</b>		
	<b>SIN TT</b>	<b>TT</b>
<b>C</b>	2,9±1,3	11,4±3,2
<b>H</b>	0,1±0	0,3±0,2
<b>N</b>	0,4±0,1	0,9±0,3
<b>Otros*</b>	8,6	0

*\*Calculado por diferencia*

A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que la principal fracción corresponde a las cenizas (88%), relacionado directamente con el contenido de fibra de vidrio y las posibles cargas inorgánicas presentes en la muestra, permaneciendo constante aun con el tratamiento de vapores, como cabría esperar, dado que las condiciones de operación de pirólisis no se han modificado. El carbono fijo obtenido en ambos casos es similar, y se relaciona con el carbón que cubría las fibras en la muestra; la pequeña diferencia entre ambos resultados (con y sin tratamiento de vapores) puede deberse a que el análisis se realizó a partes pequeñas del total del sólido producido, además de no tener en cuenta el carbón que permanece en el reactor en el momento de extraer el producto sólido o char. Por otra parte, la materia volátil es la fracción minoritaria en ambos casos, ya que la pirólisis implica de hecho la pérdida de materia volátil, y se puede referir al carbón que se forma y a las pequeñas cantidades de poliamida no pirolizada; también se obtienen pequeñas cantidades de humedad (0,3-0,45%), de hecho, la presencia de mayor humedad podría indicar la formación de carbón higroscópico [28].

Cabe mencionar que los resultados obtenidos entran dentro de los valores habituales en este tipo de procesos, influenciados por heterogeneidad del material, de la masa de la muestra y del tamaño de partícula empleados; además, se mantiene dentro del rango de resultados obtenidos en otras investigaciones realizadas por el grupo de investigación previamente en otros trabajos relacionados con este tipo de materiales [6]

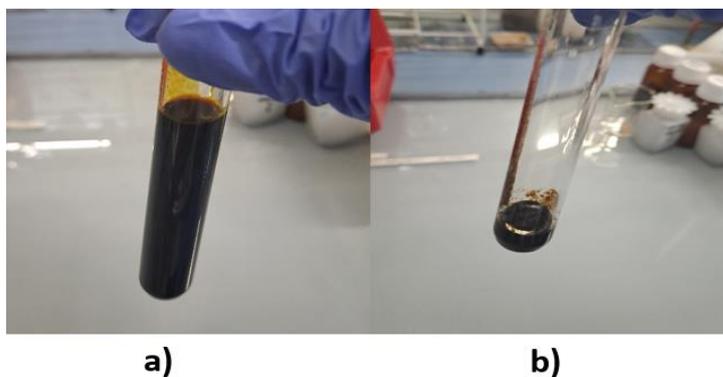
Se puede observar en el análisis elemental un ligero aumento de nitrógeno en el caso del tratamiento térmico de vapores (desde 0,4 hasta 0,9%) y una disminución en el contenido de “otros” relacionado con compuestos oxigenados (desde 8,6% hasta 0%), lo que lleva a predecir que parte de los compuestos heteroatómicos, que podrían ser nitrogenados, permanecieron como parte del coque o char generado, [6,16]. Comparando los resultados de ambas configuraciones (Tabla 28), se puede ver que existe un mayor porcentaje de carbono, hidrogeno y nitrógeno con el tratamiento de vapores, y que no hay contenido en “otros”, que tal como ha ocurrido en el análisis inmediato puede deberse a la heterogeneidad de las muestras, ya que las condiciones dentro del reactor de pirólisis no han variado.

Se puede observar un aumento en la presencia de nitrógeno y en contenido de “otros” relacionado con compuestos oxigenados, esto lleva a predecir que parte de los compuestos heteroatómicos, que podrían ser nitrogenados, permanecieron como parte del carbón generado, [6,16]. Comparando los resultados de ambas configuraciones se puede ver que existe una mayor composición de carbono, hidrogeno y nitrógeno una vez añadido el tratamiento de volátiles, y que no hay contenido en “otros”, tal como en el análisis inmediato puede deberse a la heterogeneidad de las muestras, ya que las condiciones dentro del reactor de pirólisis no han variado. Por otro lado, en cuanto a los compuestos

halogenados presentes en los sólidos, no se han detectado ni F ni Br, y por lo contrario Cl y S si fueron detectados, al ser cantidades tan reducidas se encuentran cerca del límite de detección del equipo y es por ello por lo que la desviación estándar es bastante elevada.

## 7.12. CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS POLIAMIDA

La Figura 25 recoge una muestra representativa de los líquidos generados en la pirólisis de poliamida reforzada con fibra de vidrio sin y con tratamiento térmico de vapores.



*Figura 25. Líquidos de pirólisis obtenidos. a) sin tratamiento de volátiles; b) con tratamiento de volátiles.*

El aspecto de los aceites obtenidos es líquidos de color marrón similares a fracciones de petróleo y aspecto alquitranoso; en el caso concreto de los líquidos obtenidos tras el tratamiento térmico de los vapores, se generan, como ya hemos dicho en el apartado 7.9.1 sobre rendimientos de pirólisis se generan en una cantidad significativamente menor siendo el aspecto a simple vista similar.

En la Tabla 29 se muestra el análisis elemental de los líquidos o aceites obtenidos, tanto con tratamiento térmico de los vapores como sin tratamiento, en ambos casos se ha obtenido una única fase orgánica, tal como se ve en la Figura 25.

*Tabla 29. Análisis elemental (% peso) y PCS (kJ/kg) de los líquidos obtenidos con y sin tratamiento de volátiles.*

<b>Composición, % peso</b>		
	SIN TT	CON TT
<b>C</b>	57,3±0,1	9,9±9,1
<b>H</b>	9,6±0,4	9,8±0,1
<b>N</b>	10,9±0,1	11,1±0,1
<b>Otros*</b>	22,2	69,2
<b>PCS, kJ/kg</b>		
	4460±401,7	

*\*Calculado por diferencia*

Se pueden observar unas diferencias notables en cuanto al contenido en carbono y “otros” comparando los análisis en los dos casos,  $\cong 57\%$  C sin tratamiento frente a  $\cong 10\%$  C con tratamiento, y  $\cong 22\%$  “otros” sin tratamiento térmico frente a  $\cong 69\%$  “otros” con

tratamiento, respectivamente. En el caso de los ensayos sin tratamiento térmico, la relación atómica H/C es 0,2 sin tratamiento y 0,9 con tratamiento, lo que es indicativo de la naturaleza aromática de los líquidos generados. Como bien es sabido y se ha comentado ya anteriormente, el contenido en “otros” puede estar asociado a las estructuras oxigenadas de la poliamida. En cuanto al contenido en nitrógeno, éste como ya se presupone se debe a la presencia de grupos nitrogenados en la estructura original de la poliamida.

En cuanto al PCS obtenido (4,46 MJ/kg) en ambos casos, es un valor bastante bajo, comparado con otros combustibles fósiles o alternativos.

Referente a la composición de los aceites obtenidos esto son analizados mediante GC-MS, y en la Tabla 30 se presentan los resultados obtenidos en ambos casos.

*Tabla 30. Composición de los líquidos con y sin tratamiento térmico.*

Compuesto	% en área
<b>SIN TT</b>	
Hexano	1,3
Caprolactama	90,7
n.i.*	8,0
<b>CON TT</b>	
2-Propenenitrilo	2,8
Acetonitrilo	6,3
2.4-Pentanodienonitrilo/Piridina	3
1H-Pirrol	0,5
Benzonitrilo	3,2
Naftaleno	6,1
Butanodinitrilo	4,4
Acenaftileno	1,7
1-Naftalenocarbonitrilo	1,1
Fenantreno	3,3
3-Cianopropioamida	2,3
n.i.*	65,4

\*n.i.: no identificados

En lo que se refiere a la composición de los aceites sin tratamiento de vapores, se observa la presencia principalmente de caprolactama (90%), procedente de la descomposición del polímero, lo que está de acuerdo con los resultados encontrados en la literatura [52]. En cuanto al efecto del tratamiento térmico, éste tuvo un efecto de gran importancia en cuanto a la composición de los líquidos, generándose una cantidad significativa de compuestos fundamentalmente nitrogenados; esto se justifica por la ruptura de los enlaces C-N que tienen lugar con el tratamiento térmico de los vapores, generándose nitrilos lineales (propenenitrilo, butanodinitrilo, etc.), atribuibles a la descomposición térmica de la poliamida, por lo que se deduce que este tratamiento impide la ciclación de la caprolactama y aumenta de manera significativa las unidades alifáticas [53, 54]. Mencionar que puede ser que un nitrógeno de la alquilamina reaccione con grupos carbonilo, lo que justificaría la presencia de 3-cianopropioamida identificada en el análisis.

Finalmente, comentar que el tratamiento de vapores, aunque genera más compuesto diferentes, el porcentaje de compuestos no identificados es muy alto (65,4%) Estudios realizados sobre la degradación de poliamida 6 demuestran que uno de los principales productos resultantes de pirólisis de este tipo de material es el agua, además de hidrocarburos, CO<sub>2</sub> y compuestos aromáticos, por lo que el aumento considerable de compuestos no identificados se puede atribuir a una mayor cantidad de agua generada en los líquidos.

## 8. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos al estudiar la pirólisis, por un lado, de una muestra representativa de una matriz polimérica termoestable, una resina epoxi caducada reforzada con fibra de carbono sin y con tratamiento térmico de los vapores, con adsorbente de S y/o tratamiento catalítico o en presencia de una columna de carbón activo, y, por otro lado, de un composite de polímero termoplástico, poliamida con fibra de vidrio, con y sin tratamiento térmico, se puede concluir:

### 1) En lo que al prepreg caducado se refiere:

- En todos los casos estudiados, el rendimiento en sólidos o char es prácticamente el mismo, éstos no se ven modificados al incorporar cualquiera de los métodos térmicos estudiados, ya que se recogen en el reactor de pirólisis, donde las condiciones de operación no varían. En lo que respecta a los gases producidos se ve claramente un aumento al utilizar catalizador, con y sin adsorbente, en detrimento de los líquidos o aceites de pirólisis, lo cual es debido al craqueo de éstos últimos, dando lugar a moléculas más pequeñas o gases.
- Los gases generados en todos los casos son ricos en gas de síntesis ( $H_2+CO$ ),  $CO_2$  y  $CH_4$ , con lo que podrían utilizarse como fuente energética para autoabastecer el proceso de pirólisis debido a su significativo valor energético, como materia prima para la síntesis de diversos productos químicos, y para generar  $H_2$ , considerado como el vector energético limpio del futuro, objetivo principal del presente trabajo. Cabe destacar el alto contenido de  $H_2$  conseguido al utilizar la torre de carbón activo (>63%), por lo que desde el punto de vista económico sería factible separarlo y purificarlo, por ejemplo, mediante membranas de tipo PSA. Además, con el adsorbente de S estudiado y con el carbón activo se elimina en su totalidad el S procedente de la resina epoxi.
- Los sólidos obtenidos están formados por fibras de carbono, además de un producto carbonoso formado en el proceso de pirólisis procedente de la descomposición de la resina, char. Las fibras podrían recuperarse y utilizarse como refuerzo en otros materiales compuestos para ciertas aplicaciones que requieran propiedades mecánicas menos exigentes.
- En cuanto a los líquidos o aceites de pirólisis producidos sin tratamiento térmico están formados por dos capas diferenciadas oscuras y de aspecto alquitranoso, mientras que con cualquiera de los ensayos realizados con tratamiento térmico se produce una menor cantidad de aceites en su mayoría compuestos de fase acuosa. En el primer caso se trata de líquidos hidrocarburoados como corresponde a aceites de pirólisis de polímeros ricos en carbono e hidrógeno, con cantidades importantes de “otros” elementos, mayoritariamente oxígeno procedente de la resina epoxi. Referente a su composición, sin tratamiento térmico constan de compuestos oxigenados tipo fenol y caprolactama, que es un compuesto con contenido en oxígeno y nitrógeno muy valorado en la industria textil para sintetizar nylon en la fase acuosa o ligera, y derivados del fenol, anilina y compuestos aromáticos en la fase orgánica más pesada. Cuando se utilizan diferentes tratamientos térmicos los aceites son de naturaleza acuosa, compuestos en gran medida por fenol y ácido fórmico.

## 2) En cuanto a la poliamida reforzada con fibra de vidrio:

- En los rendimientos de pirólisis sin tratamiento de vapores la fracción mayoritaria obtenida son los aceites de pirólisis, con un pequeño porcentaje de gases; sin embargo, con tratamiento térmico los gases constituyen la fracción mayoritaria en detrimento de los líquidos, debido al craqueo de éstos produciéndose más gases, obteniéndose cantidades similares del sólido de pirólisis. Cabe destacar el alta porcentaje de  $H_2$  producido con y sin tratamiento térmico, obteniéndose también cantidades significativas de  $CO$  y  $CO_2$ , generándose más  $CO$  en detrimento del  $CO_2$  con tratamiento térmico, condicionado por la reacción de Boudouard. Los sólidos están formados por fibra de vidrio y char producido en el proceso de pirólisis. En cuanto a los aceites o líquidos, mencionar el alto contenido de caprolactama obtenido sin tratamiento térmico, y compuestos nitrogenados aromáticos y lineales en el caso de tratamiento térmico.
- El poder calorífico superior de los aceites es próximo al de los carburantes de origen fósil, gasolina y gasóleo, pudiendo por tanto tener utilidad como combustible.
- Los gases de pirólisis obtenidos son principalmente una mezcla de  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , e hidrocarburos ligeros  $C_1-C_5$ , productos que, salvo el  $CO_2$ , pueden ser utilizados como combustibles o como fuente de hidrogeno. Estas características confieren a la mezcla de gases un gran valor añadido.

Todas estas consideraciones hacen considerar a la tecnología de pirólisis una alternativa clara en la valorización de la llamada fracción rechazo de las plantas de tratamiento mecánico-biológico de los RSU, al generar líquidos que con post-tratamientos de descloración pueden ser útiles como materias primas en la industria química, y simultáneamente gases de valor añadido por su contenido en hidrógeno e hidrocarburos ligeros ( $C_1-C_5$ ) con alto poder calorífico.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- [1] Peñaloza, J. A., (2012). *Contaminación. DELOS: Desarrollo Local Sostenible*, 5, 13.
- [2] de Querol, F., (2018). *Contaminación del aire urbano: Riesgos y alternativas*. Bie3: Boletín IEEE, 10, 767-781.
- [3] Alonso, J. J., (2006). *Las energías renovables. Páginas de Información Ambiental*, 22, 24-27.
- [4] Naciones Unidas. *Agenda para el desarrollo sostenible*. Recuperado de: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/development-agenda/>. (Consultado el 30 de enero 2024).
- [5] Naciones Unidas (2023). *Informe de los objetivos de desarrollo sostenible 2023*.
- [6] Serras-Malillos, A., Perez-Martinez, B. B., Lopez-Urionabarrenechea, A., Acha, E. y Caballero, B.M. (2024). *Integral recycling of epoxy based end-of-life fibre reinforced waste towards H<sub>2</sub> rich gas generation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 129, 665-68. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.09.020>
- [7] Abdella, S. Abdella, T. (2013). *Characterization and optimization of dispersed composite laminates for damage resistant aeronautical structures*. PhD thesis. <http://hdl.handle.net/10256/7440>.
- [8] Ghosh, Anup K., Dwivedi, Mayank (2020). *Procesability of polymeric composites*. Editorial Springer.
- [9] Abdou, T. R., Croce, D., Espinosa, R. y Soares Tenório, J. A. (2016). *Recovering of Carbon Fiber Present in an Industrial Polymeric Composite Waste through Pyrolysis Method while Studying the Influence of Resin Impregnation Process: Prepreg*. Revas 313-318, Towards Materials Resource Sustainability.
- [10] Tehrani, M. (2013). *Mechanical characterization and impact damage assessment of a woven carbon fiber reinforced carbon nanotube–epoxi composite*. Composites Science and Technology 75, 42–48.
- [11] Parlevliet, P. Bersee, H. Beukers. A. (2006). *Residual stresses in thermoplastic composites A study of the literature. Part I: Formation of residual stresses*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37.11, 1847–1857.
- [12] Marsh, G. (2010). *Materials Today. Airbus A350 XWB update*. <https://www.materialstoday.com/composite-applications/features/airbusa350-xwb-update/> (Consultado el 8 de septiembre de 2021).
- [13] Das, S. et al. (2016). *Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis*. Oak Ridge National Laboratory; University of Tennessee. <https://www.osti.gov/biblio/1333049>.
- [14] Liu, Y. Kumar, S. (2012). *Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers*. Polymer Reviews 52.3, 234–258.

- [15] Chu. (2021). *Carbon fiber versus glass fiber reinforcements A novel true comparison*. Polymer Composites, 42.11, 6173-6181. <https://doi.org/10.1002/pc.26294>
- [16] Nistratov, A. V., Klimenko, N. N., Pustynnikov, I. V. y Vu, L. K. (2022). *Thermal Regeneration and Reuse of Carbon and Glass Fibers from Waste Composites*. Ital Publication. 10.28991/esj-2022-06-05-04.
- [17] Thomason, J. (2012). *Pure Glass fibre sizings A review of the scientific literature* Createspace.
- [18] Rathore, N. y Panwar, N. L. (2022). *Environmental impact and waste recycling technologies for modern wind turbines: An overview*. SAGE Publications. 10.1177/0734242x221135527
- [19] Parlevliet, P. P., Bersee, H. E. N. y Beukers, A. (2006). *Residual stresses in thermoplastic composites—A study of the literature—Part I: Formation of residual stresses*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 37.11, 1847-1857. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.12.025>.
- [20] Colledani, M., Turri S. (2022). *Systemic circular economy solutions for fiber reinforced composites*. Editorial Springer
- [21] Zhu, J.H., Chen, P.Y., Su, M.N., Pei, C., Xing, F. (2019). *Recycling of carbon fibre reinforced plastics by electrically driven heterogeneous catalytic degradation of epoxy resin*. Green Chemistry 21, 1635–1647.
- [22] Sauer, M., Kuhnel, M. (2019). *Composites market report 2019*. Carbon Composites. 2019, 2, 1–11.
- [23] Witten, E., Volker, M. y Contents. (2020). *2020-European-Market-Report*. European Automobile Manufacturers Association. [https://www.acea.auto/files/Economic\\_and\\_Market\\_Report\\_full-year\\_2020.pdf](https://www.acea.auto/files/Economic_and_Market_Report_full-year_2020.pdf).
- [24] Ciacci, L., Zattini, G., Tosi, C., Berti, B., Passarini, F. y Giorgini, L. (2022). *Carbon Fibers Waste Recovery via Pyro-Gasification: Semi-Industrial Pilot Plant Testing and LCA*. Sustainability, 14.7, 3744. <https://doi.org/10.3390/su14073744>.
- [25] Karuppanan Gopalraj, S. y Kärki, T. (2020). *A Study to Investigate the Mechanical Properties of Recycled Carbon Fibre/Glass Fibre-Reinforced Epoxy Composites Using a Novel Thermal Recycling Process*. Processes, 8.8, 954. <https://doi.org/10.3390/pr8080954>.
- [26] IHOBE. (2022). *El concepto de economía Circular*. Basque Circular Hub. <https://www.ihobe.eus/economia-circular> (Consultado el 1 de febrero de 2024).
- [27] Yun, Y. M., Seo, M. W., Koo, G. H., Ra, H. W., Yoon, S. J., Kim, Y. K., Lee, J. G. y Kim, J. H. (2014). *Pyrolysis characteristics of GFRP (Glass Fiber Reinforced Plastic) under non-isothermal conditions*. Fuel, 137, 321-327. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.001>
- [28] Serras-Malillos, A., Perez-Martinez, B. B., Lopez-Urionabarrenechea, A., Acha, E. y Caballero, B.M. (2023). *Integral recycling of polyester based end-of-life fibre*

*reinforced plastic waste towards syngas generation*. Sustainable Materials and Technologies, 38, e00773. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00773>

[29] Chen, P., Feng, R., Xu, Y. y Zhu, J. (2023). *Recycling and Reutilization of Waste Carbon Fiber Reinforced Plastics: Current Status and Prospects*. Polymers, 15.17, 3508. <https://doi.org/10.3390/polym15173508>.

[30] Basu, P., (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory: chapter 3 Pyrolysis and Torrefaction*. Editorial Elsevier.

[31] Newalkar, G., Iisa, K., D'amico, A. D., Sievers, C. y Agrawal, P. (2014). *Effect of Temperature, Pressure, and Residence Time on Pyrolysis of Pine in an Entrained Flow Reactor*. Energy and Fuels, 28.8, 5144-5157. <https://doi.org/10.1021/ef5009715>

[32] de Marco, I., Cabrero, M., Laresgoiti, M., Torres, A., Chomon M., Caballero, B. M. (2006). *Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79.1-2, 03-408. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.002>.

[33] Sarangi, P.K., Nanda, S., Mohanty, P. (2018). *Recent advancements in biofuels and bioenergy utilization*. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1307-3>.

[34] Aladin, A., Modding, B., Syarif, T. y Dewi, F. C. (2021). *Effect of nitrogen gas flowing continuously into the pyrolysis reactor for simultaneous production of charcoal and liquid smoke*. Journal of Physics: Conference Series, 1763. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1763/1/012020>.

[35] Olazar, M., Aguado, R., Arabiourrutia, M., Lopez, G., Barona, A., Bilbao, J. (2008). *Catalyst Effect on the Composition of Tire Pyrolysis Products*. Energy & Fuels, 22.5, 2909-2216. <https://doi.org/10.1021/ef8002153>.

[36] Grams, J. y Ruppert, A. M. (2021). *Catalyst Stability—Bottleneck of Efficient Catalytic Pyrolysis*. Catalysts, 11.2, 265. <https://doi.org/10.3390/catal11020265>.

[37] Lopez-Uriónabarrenechea, A., Gastelu, N., Acha, E., Caballero, B. M., Orue, A., Jiménez-Suárez, A., Prolongo, S. G. y de Marco, I. (2020). *Reclamation of carbon fibers and added-value gases in a pyrolysis-based composites recycling process*. Journal of Cleaner Production, 273, 123173. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123173>.

[38] Lopez-Uriónabarrenechea, A., Gastelu, N., Acha, E., Caballero, B.M., de Marco, I. (2021). *Production of hydrogen-rich gases in the recycling process of residual carbon fiber reinforced polymers by pyrolysis*. Waste Management, 128, 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.04.044>.

[39] García Aranda, M. Á., 1999. Difracción de polvo de rayos-X sincrotrón. Anales de la RSEQ, 4, 13-21.

[40] Choya Atencia, A., 2021. *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based catalysts for methane emission control in natural gas engines: From bulk catalysts to open cell foam structured catalysts*. PhD thesis, Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

- [41] Tranchard P., Duquesne S., Samyn F., Estèbe B., Bourbigot S. (2017). *Kinetic analysis of the thermal decomposition of a carbon fibre-reinforced epoxy resin laminate*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 126, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.002>.
- [42] Li, H., Wang, N., Han, X., Yuan, H. y Xie, J. (2021). *Mechanism Identification and Kinetics Analysis of Thermal Degradation for Carbon Fiber/Epoxy Resin*. Polymers, 13.4, 569. <https://doi.org/10.3390/polym13040569>.
- [43] Solar, J., Caballero, B. M., de Marco, I., López-Uriónabarrenechea, A. y Gastelu, N. (2018). *Optimization of Charcoal Production Process from Woody Biomass Waste: Effect of Ni-Containing Catalysts on Pyrolysis Vapors*. Catalysts, 8.5, 191. <https://doi.org/10.3390/catal8050191>
- [44] Caballero, B. M., López-Uriónabarrenechea, A., Pérez, B., Solar, J., Acha, E. y de Marco, I. (2020). *Potentiality of “orujillo” (olive oil solid waste) to produce hydrogen by means of pyrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 45.40, 20549-20557. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.220>
- [45] Zerín, N. H., Rasul, M. G., Jahirul, M. I. y Sayem, A. S. M. (2023). *End-of-life tyre conversion to energy: A review on pyrolysis and activated carbon production processes and their challenges*. Science of the Total Environment, 905, 166981. [10.1016/j.scitotenv.2023.166981](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166981).
- [46] Jansen, A. A., Van Der Walt, I. J. y Crouse, P. L. (2021). *Waste-tyre pyrolysis and gasification via the reverse boudouard reaction: derivation of empirical kinetics from TGA data*. Thermochimica Acta, 708, 179109. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179104>.
- [47] Newcomb, B.A. (2016). *Processing, structure, and properties of carbon fibers*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 91, 262–282. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>.
- [48] Hao, S., He, L., Liu, J., Liu, Y., Rudd, C. y Liu, X. (2021). *Recovery of Carbon Fibre from Waste Prepreg via Microwave Pyrolysis*. Polymers, 13.8, 1231. <https://doi.org/10.3390/polym13081231>.
- [49] Grittner, N., Kaminsky, W. y Obst, G. (1993). *Fluid bed pyrolysis of anhydride-hardened epoxy resins and polyether-polyurethane by the Hamburg process*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 25, 293-299. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(93\)80048-5](https://doi.org/10.1016/0165-2370(93)80048-5).
- [50] Naqvi, S. R., Prabhakara, H. M., Bramer, E. A., Dierkes, W., Akkerman, R. y Brem, G. (2018). *A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy*. Resources, Conservation and Recycling, 136, 118-129. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.013>.
- [51] Braun, U., Bahr, H. y Schartel, B. (2010). *Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6. e*-Polymers. <https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.443>.

[52] Braun, U., Bahr, H. y Schartel, B. (2010). *Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6*. e-Polymers. <https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.443>.

[53] De Rezende Locatel, W., Mohabeer, C., Laurenti, D., Schuurman, Y. y Guillaume, N. (2022). *Co-pyrolysis of beech wood and polyamide-6: Effect of HZSM-5 catalyst on the properties of pyrolysis oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 167, 105696. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105696>.

[54] Coralli, I., Giorgi, V., Vassura, I., Rombolà, A. G. y Fabbri, D. (2021). *Secondary reactions in the analysis of microplastics by analytical pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 161, 105377. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105377>.

## ANEXOS

### ANEXO 1. PLANTA DE PIRÓLISIS

En este primer anexo se muestran los sistemas de pirólisis utilizados en este proyecto.

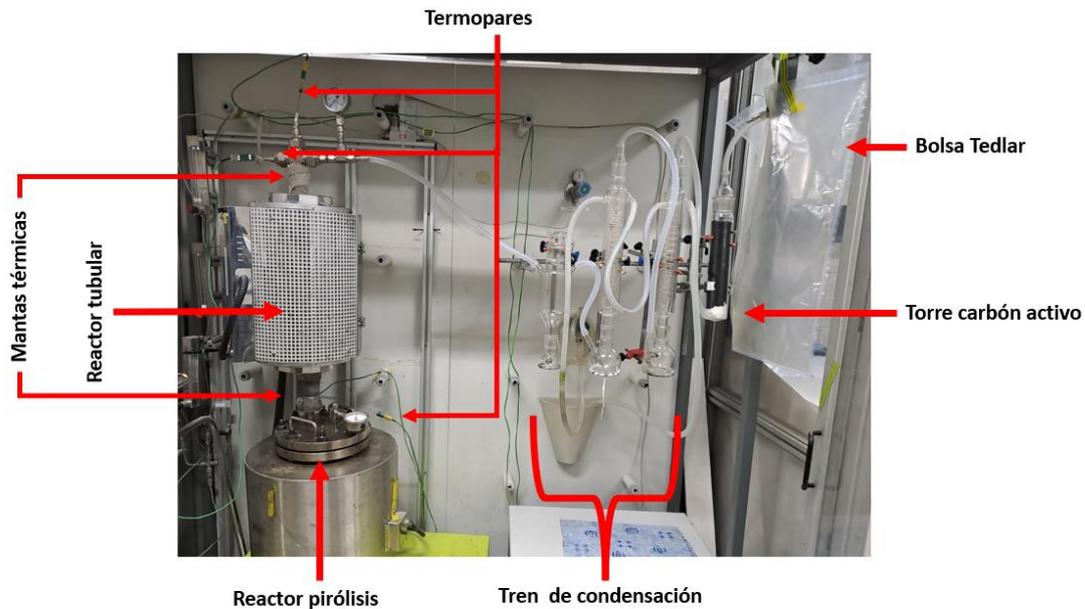


Imagen 1. Planta de pirólisis con reactor tubular y torre de carbón activo

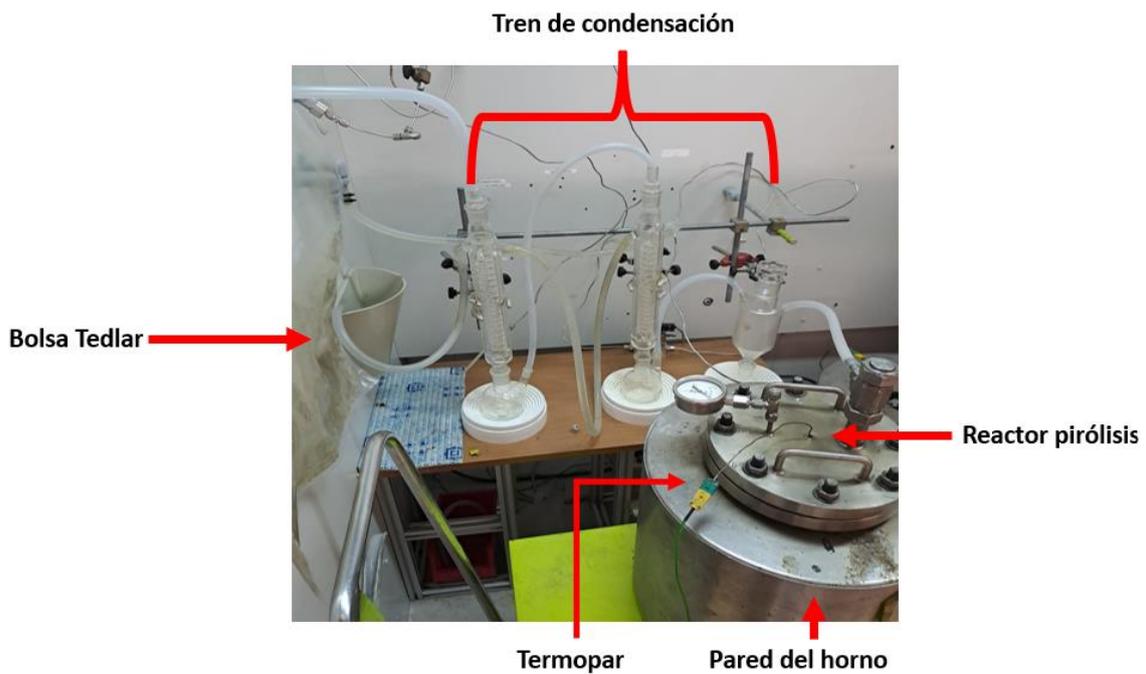


Imagen 2. Planta de pirólisis sin reactor tubular

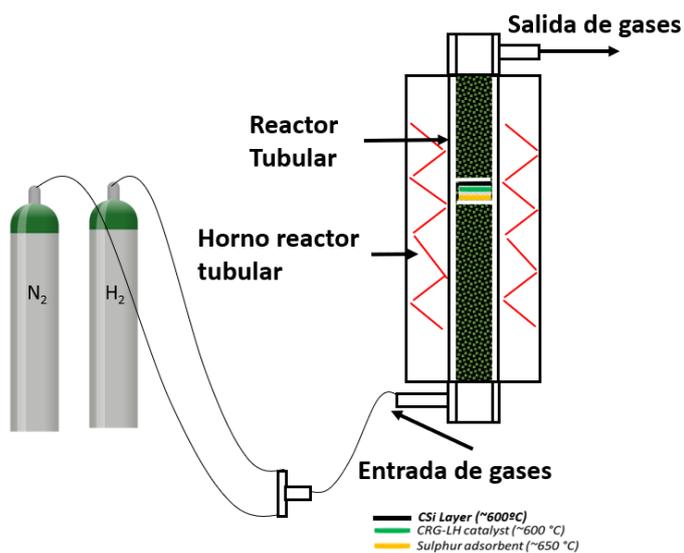


Imagen 3. Esquema de activación de catalizador

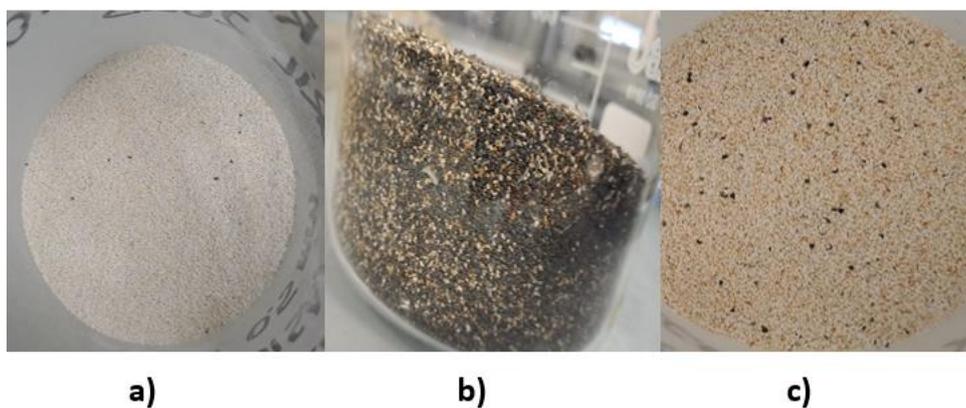


Imagen 4. a) refractario antes de pirólisis b) refractario después de la pirólisis c) refractario después de la regeneración



Imagen 5. viales y recipiente para líquidos sin diluir

## ANEXO 2. RECURSOS MATERIALES

Los recursos utilizados durante el proyecto pueden clasificarse en cuatro grupos, en este apartado se resume el material requerido mediante las tablas a continuación:

*Tabla. 1. Materiales de la planta de pirólisis*

<b>Material horno y reactor</b>	<b>Material de limpieza</b>	<b>Condensadores y filtros</b>
Reactor semi Batch 3,5 L	Pipeta 50 mL	Material de vidrio
Soporte para reactor 3,5 L	Pera succionadora	Tubo de silicona
Termopar tipo K	Vaso de precipitado 200 mL	Grasa de silicona
Horno de reactor 3,5 L	Bidón THF 5 L	Bolsa de gases 25 L
Unidad de control de temperatura	Bidón CPME 5 L	Frascos de vidrio ámbar
Carro de alzado de horno 3,5 L	Frasco de agua 500 mL	Frascos HDPE 50 mL
Reactor tubular	Espátula cuchara plana	Material de vidrio
Horno de reactor tubular	Papel de celulosa	-

*Tabla. 2. Gases y reactivos utilizados.*

<b>Gases</b>	<b>Reactivos</b>
Oxígeno	CPME
Nitrógeno	THF
Helio	Gasóleo
Hidrogeno	NaOH
Patrones de calibración	1-Propanol

*Tabla. 3. Equipos de caracterización.*

Analizador termogravimétrico LECO TGA-500
Analizador elemental LECO TruSpec CHNS
Calorímetro automático LECO AC-500
Cromatógrafo de gases CG- Agilent con detectores FID TCD
Cromatógrafo Iónico Dionex IC 3000

*Tabla. 4. Material general de laboratorio*

<b>Herramientas</b>	<b>Material de seguridad</b>	<b>Varios</b>
Llave fija	Guantes de látex	Bolsas herméticas
Llave redonda 16-17	Cuerpo y máscara de gases	Parafilm
Llave dinamométrica 17	Filtros para máscara de gases	Mortero de porcelana
Llave carraca 17	Gafas de seguridad	Vaso de precipitado 20 mL
Llave Allen ½ y 4	Mascarilla de partículas FFP2	Cinta aislante
Tijeras y cutter	-	Espátula
Pinzas		Lana de cuarzo
<b>Material de montaje</b>	<b>Material de oficina</b>	<b>Material de consulta</b>
Nuez tipo P	Cajetín archivador	Manuales de las plantas
Varillas y tubos	Goma	Manuales de equipos
Soporte para varillas	Folios	Libros
Nueces para pinzas y aros	Clasificador de cajón	Artículos

### ANEXO 3. FICHAS INTERNACIONALES DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS Y REACTIVOS

En este apartado se muestran las fichas de seguridad de los reactivos y productos a lo largo del trabajo

ARGON

<b>ARGÓN</b>	<b>ICSC: 0154 (Agosto 2003)</b>
<b>CAS: 7440-37-1</b>	
<b>Nº ONU: 1951</b>	
<b>CE: 231-147-0</b>	

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	No combustible. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.		En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.

	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Vértigo. Apatía. Dolor de cabeza. Asfixia.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Utilizar gafas de protección de montura integral o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>			

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido.	<b>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</b>  Transporte Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 2.2
<b>ALMACENAMIENTO</b>	
A prueba de incendio, si está en local cerrado. Mantener en lugar bien ventilado.	
<b>ENVASADO</b>	



Organización Mundial de la Salud

La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.  
 © OIT y OMS 2018



European Commission

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico; aspecto</b> GAS INODORO INCOLORO LICUADO.</p> <p><b>Peligros físicos</b> El gas es más denso que el aire y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno.</p> <p><b>Peligros químicos</b></p>	<p>Fórmula: Ar                      Masa atómica: 39.95                      Punto de ebullición: -185.9°C                      Punto de fusión: -189.2°C                      Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: 3.4                      Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.86                      Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.94</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b> Asfixia. El líquido puede producir congelación.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b></p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
MEDIO AMBIENTE	
NOTAS	
<p>Otros números ONU: 1006 Argón comprimido.                      Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte.                      Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.</p>	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Límites de exposición profesional (INSST 2021):                      Notas: asfixiante simple.                      - <b>Clasificación UE</b></p>	
<p>La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.                      © Versión en español, INSSST, 2018</p>	

## DIOXIDO DE CARBONO

DIÓXIDO DE CARBONO		ICSC: 0021 (Octubre 2006)	
Gas carbónico Anhídrido carbónico CAS: 124-38-9 Nº ONU: 1013 CE: 204-696-9			
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	No combustible.	<b>PREVENCIÓN</b>	<b>LUCHA CONTRA INCENDIOS</b> En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
<b>Inhalación</b>	Vértigo. Dolor de cabeza. Presión sanguínea elevada. Ritmo cardíaco acelerado. Asfixia. Pérdida del conocimiento.	Usar ventilación.	<b>PRIMEROS AUXILIOS</b> Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON GAS O HIELO SECO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	<b>EN CASO DE CONGELACIÓN:</b> aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>		Utilizar gafas de protección.	
<b>Ingestión</b>			
<b>DERRAMES Y FUGAS</b>		<b>CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO</b>	
Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. No utilizar agua.		Conforme a los criterios del GHS de la ONU	
<b>ALMACENAMIENTO</b>		 <b>ATENCIÓN</b> Contiene gas refrigerado; puede provocar quemaduras o lesiones criogénicas Puede ser nocivo si se inhala	
A prueba de incendio, si está en local cerrado. Fresco. Ventilación a ras del suelo.			
<b>ENVASADO</b>		Transporte Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 2.2	
  Organización Internacional del Trabajo Organización Mundial de la Salud		La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea. © OIT y OMS 2018	
		 European Commission	

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico: aspecto</b> GAS INODORO INCOLORO COMPRIMIDO LICUADO.</p> <p><b>Peligros físicos</b> El gas es más denso que el aire y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno. Las pérdidas de líquido condensan formando hielo seco extremadamente frío.</p> <p><b>Peligros químicos</b> Se descompone por encima de 2000°C. Esto produce monóxido de carbono tóxico.</p>	<p>Fórmula: CO<sub>2</sub> Masa molecular: 44.0 Punto de sublimación: -79°C Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: 88 Presión de vapor, kPa a 20°C: 5720 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.5 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.83</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b> La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La inhalación de concentraciones altas puede causar pérdida del conocimiento. Asfixia.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b> Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar riesgo grave de asfixia.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b> La sustancia puede afectar al metabolismo.</p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
<p>TLV: 5000 ppm como TWA; 30000 ppm como STEL. MAK: 9100 mg/m<sup>3</sup>, 5000 ppm; categoría de limitación de pico: II(2). EU-OEL: 9000 mg/m<sup>3</sup>, 5000 ppm como TWA</p>	
MEDIO AMBIENTE	
NOTAS	
<p>El dióxido de carbono se libera en muchos procesos de fermentación (vino, cerveza, etc.) y es un componente mayoritario en los gases de combustión. Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. Otros números ONU: ONU 1845 dióxido de carbono, sólido (Hielo seco); ONU 2187 dióxido de carbono líquido refrigerado.</p>	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Límites de exposición profesional (INSST 2021): VLA-ED: 5000 ppm; 9150 mg/m<sup>3</sup> - Clasificación UE</p>	
<p>La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea. © Versión en español, INSST, 2018</p>	

## ETANO

ETANO		ICSC: 0266 (Abril 2006)	
<p>CAS: 74-84-0 Nº ONU: 1035 CE: 200-814-8</p>			
	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	Extremadamente inflamable. Las mezclas gas/aire son explosivas.	Evitar las llamas. NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej., mediante conexión a tierra) si aparece en estado líquido. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Asfixia. Ver Notas.	Usar ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío. Traje de protección.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.	Utilizar pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>			
DERRAMES Y FUGAS		CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO	
<p>¡Evacuar la zona de peligro! ¡Consultar a un experto! Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. NO verter NUNCA chorros de agua sobre el líquido.</p>		<p>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</p> <p></p> <p><b>PELIGRO</b> Gas extremadamente inflamable Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta</p> <p>Transporte Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 2.1</p>	
ALMACENAMIENTO			
A prueba de incendio. Fresco. Separado de oxidantes fuertes y halógenos.			
ENVASADO			
<p></p>		<p>La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea. © OIT y OMS 2015</p> <p></p>	

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico; aspecto</b>                      GAS INCOLORO COMPRIMIDO LICUADO. INODORO CUANDO ES PURO.</p> <p><b>Peligros físicos</b>                      El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p><b>Peligros químicos</b>                      Reacciona violentamente con halógenos y oxidantes fuertes. Esto aumenta el peligro de incendio y explosión.</p>	<p>Fórmula: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> / CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>                      Masa molecular: 30.1                      Punto de ebullición: -89°C                      Punto de fusión: -183°C                      Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: (muy escasa)                      Presión de vapor, kPa a 20°C: 3850                      Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.05                      Punto de inflamación: gas inflamable                      Temperatura de autoignición: 472°C                      Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 3.0-12.5                      Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.81</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b>                      La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b>                      La evaporación rápida del líquido puede producir congelación.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b>                      Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b></p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
MEDIO AMBIENTE	
NOTAS	
<p>Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.                      Con el fin de evitar la fuga de gas en estado líquido, girar la botella que tenga un escape manteniendo arriba el punto de escape.                      Otros números ONU: 1981 (líquido refrigerado) clase de peligro: 2.1.</p>	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Límites de exposición profesional (INSST 2021):                      VLA-ED (Hidrocarburos alifáticos alcanos (C1-C4) y sus mezclas, gases): 1000 ppm                      - Nº de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 601-002-00-X                      - Clasificación UE                      Pictograma: F+; R: 12; S: (2)-9-16-33</p>	
<p> La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.                      © Versión en español, INSST, 2018</p>	

## ETILENO

ETILENO, PURO		ICSC: 0475 (Diciembre 2022)	
<p>Etano                      CAS: 74-85-1                      Nº ONU: 1962                      CE: 200-815-3</p>			
<p><b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b></p>	<p><b>PELIGROS</b></p> <p>Extremadamente inflamable. Las mezclas gas/aire son explosivas.</p>	<p><b>PREVENCIÓN</b></p> <p>Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej., mediante conexión a tierra). Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas. ver Peligros Químicos.</p>	<p><b>LUCHA CONTRA INCENDIOS</b></p> <p>Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.</p>
<p><b>Inhalación</b></p>	<p><b>SÍNTOMAS</b></p> <p>Somnolencia. Pérdida del conocimiento.</p>	<p><b>PREVENCIÓN</b></p> <p>Usar ventilación.</p>	<p><b>PRIMEROS AUXILIOS</b></p> <p>Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.</p>
<p><b>Piel</b></p>			
<p><b>Ojos</b></p>			
<p><b>Ingestión</b></p>			
<p><b>DERRAMES Y FUGAS</b></p> <p>¡Evacuar la zona de peligro! Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. Cortar el gas si es posible. Protección personal: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.</p>		<p><b>CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO</b></p> <p>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</p> <p></p> <p><b>PELIGRO</b></p> <p>Gas extremadamente inflamable                      Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta                      Puede provocar somnolencia o vértigo</p> <p><b>Transporte</b>                      Clasificación ONU                      Clase de Peligro ONU: 2.1</p>	
<p><b>ALMACENAMIENTO</b></p> <p>A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes.</p>			
<p><b>ENVASADO</b></p>			
<p> La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.                      © OIT y OMS 2018</p>		<p> European Commission</p>	

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico; aspecto</b>                      GAS INCOLORO COMPRIMIDO DE OLOR CARACTERÍSTICO.</p> <p><b>Peligros físicos</b>                      El gas es más ligero que el aire. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p><b>Peligros químicos</b>                      La sustancia puede polimerizar para formar compuestos aromáticos bajo la influencia de temperaturas por encima de 600°C. Reacciona con oxidantes fuertes. Esto genera peligro de incendio y explosión.</p>	<p>Fórmula: <math>C_2H_4 / CH_2=CH_2</math></p> <p>Masa molecular: 28.0</p> <p>Punto de ebullición: -104°C</p> <p>Punto de fusión: -189.2°C</p> <p>Solubilidad en agua, mg/l a 25°C: 131 (escasamente soluble)</p> <p>Presión de vapor, kPa a 15°C: 8100</p> <p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.98</p> <p>Punto de inflamación: gas inflamable</p> <p>Temperatura de autoignición: 440°C</p> <p>Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.7-36.0</p> <p>Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.13</p> <p>Temperatura crítica: 9.2°C</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b>                      La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b>                      La exposición podría causar disminución del estado de alerta.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b>                      Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b></p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
<p>TLV: 200 ppm como TWA; A4 (no clasificado como cancerígeno humano).                      MAK: cancerígeno: categoría 3B</p>	
MEDIO AMBIENTE	
<p><b>NOTAS</b></p> <p>Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.</p>	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Límites de exposición profesional (INSST 2022):                      VLA-ED: 200 ppm                      - Nº de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 601-010-00-3                      - Clasificación UE</p>	
<p>La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.                      © Versión en español, INSST, 2018</p>	

## HIDROGENO

HIDRÓGENO		ICSC: 0001 (Abril 2014)	
<p>CAS: 1333-74-0                      Nº ONU: 1049                      CE: 215-605-7</p>			
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	<p><b>PELIGROS</b></p> <p>Extremadamente inflamable. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Las mezclas gas/aire son explosivas.</p>	<p><b>PREVENCIÓN</b></p> <p>Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas. No manipular botellas con las manos grasientas.</p>	<p><b>LUCHA CONTRA INCENDIOS</b></p> <p>Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo, dióxido de carbono. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.</p>
Usar controles apropiados en el proceso.			
	<b>SÍNTOMAS</b>	<b>PREVENCIÓN</b>	<b>PRIMEROS AUXILIOS</b>
<b>Inhalación</b>	Vértigo. Dolor de cabeza. Apatía. Asfixia.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo.
<b>Piel</b>	EN CONTACTO CON GAS: CONGELACIÓN.	Guantes aislantes del frío.	EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
<b>Ojos</b>	EN CONTACTO CON GAS: CONGELACIÓN.	Utilizar pantalla facial.	EN CASO DE CONGELACIÓN: enjuagar con agua abundante. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
<b>Ingestión</b>			
<b>DERRAMES Y FUGAS</b>		<b>CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO</b>	
<p>¡Evacuar la zona de peligro! ¡Consultar a un experto! Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición. Eliminar el vapor con agua pulverizada.</p>		<p>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</p>	
<b>ALMACENAMIENTO</b>		 <p><b>PELIGRO</b>                      Gas extremadamente inflamable                      Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta</p>	
<p>A prueba de incendio. Fresco. Ventilación a ras del suelo y techo. Separado de materiales oxidantes.</p>			
<b>ENVASADO</b>			
		<p>Transporte                      Clasificación ONU                      Clase de Peligro ONU: 2.1</p>	
 <p>Organización Internacional del Trabajo                      Organización Mundial de la Salud</p>		<p>La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.                      © OIT y OMS 2018</p>  <p>European Commission</p>	

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico; aspecto</b>                      GAS INODORO INCOLORO COMPRIMIDO.</p> <p><b>Peligros físicos</b>                      El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas es más ligero que el aire.</p> <p><b>Peligros químicos</b>                      El calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con halógenos, materiales oxidantes y grasas. Esto genera peligro de incendio y explosión. Los metales catalizadores tales como el platino o el níquel aumentan este tipo de reacciones.</p>	<p>Fórmula: H<sub>2</sub>                      Masa molecular: 2.0                      Punto de ebullición: -253°C                      Punto de fusión: -259°C                      Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.07                      Punto de inflamación: gas inflamable                      Temperatura de autoignición: 500°C                      Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 4-75                      Presión de vapor, kPa a 25°C: 165320                      Solubilidad en agua, mg/l a 21°C: 1.62 (muy escasa)</p>

EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b>                      La exposición es por vía inhalatoria principalmente.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b>                      Asfixia. Ver Notas. La exposición a gas frío podría causar congelación.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b>                      Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b></p>

LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL

MEDIO AMBIENTE

NOTAS
Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona. Medir concentraciones de hidrógeno con un detector de gas adecuado (un detector de gas inflamable normal no es adecuado).

INFORMACIÓN ADICIONAL
- Límites de exposición profesional (INSST 2022): Notas: asfixiante simple. - Nº de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 001-001-00-9 - <b>Clasificación UE</b> Pictograma: F+; R: 12; S: (2)-9-16-33

		La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea. © Versión en español, INSST, 2018
---	---	---

## HIDROXIDO DE SODIO

<p><b>HIDRÓXIDO DE SODIO</b>                      Sosa cáustica                      Hidrato de sodio                      Lejía de sosa</p> <p>CAS: 1310-73-2                      N° ONU: 1823                      CE: 215-185-5</p>	<b>ICSC: 0360 (Mayo 2010)</b>
---	-------------------------------

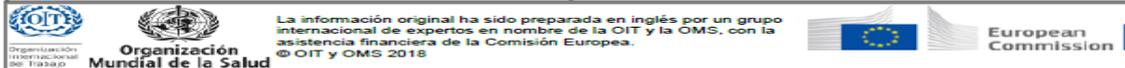
	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	No combustible. El contacto con la humedad o el agua, puede generar suficiente calor para provocar la ignición de materiales combustibles. Riesgo de incendio y explosión en contacto con sustancias incompatibles. Ver Peligros Químicos.	NO poner en contacto con agua. NO poner en contacto con materiales incompatibles: ver Peligros Químicos.	En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado.

¡EVITAR LA DISPERSIÓN DEL POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO! ¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!			
	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Tos. Dolor de garganta. Sensación de quemazón. Jadeo.	Usar extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
<b>Piel</b>	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras cutáneas graves. Ampollas.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse durante 15 minutos como mínimo. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
<b>Ojos</b>	Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa. Quemaduras graves.	Utilizar pantalla facial o protección ocular en combinación con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>	Dolor abdominal. Quemaduras en la boca y garganta. Sensación de quemazón en la garganta y el pecho. Náuseas. Vómitos. Shock o colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. En los primeros minutos tras la ingestión, se puede dar a beber un vaso pequeño de agua. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
Protección personal: traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente de plástico tapado. Recoger cuidadosamente el residuo. A continuación, almacenar y eliminar el residuo conforme a la normativa local.	Conforme a los criterios del GHS de la ONU 
<b>ALMACENAMIENTO</b> Separado de alimentos y piensos, ácidos fuertes y metales. Almacenar solamente en el recipiente original. Seco. Bien cerrado. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.	<b>PELIGRO</b> Nocivo en caso de ingestión Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares Puede irritar las vías respiratorias
<b>ENVASADO</b> No transportar con alimentos y piensos.	Transporte Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 8; Grupo de Embalaje/Envase ONU: II

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico; aspecto</b> SÓLIDO BLANCO HIGROSCÓPICO EN DIVERSAS FORMAS.</p> <p><b>Peligros físicos</b> Sin datos.</p> <p><b>Peligros químicos</b> La disolución en agua es una base fuerte. Reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva para metales tales como aluminio, estaño, plomo y cinc. Esto produce un gas explosivo/combustible (hidrógeno - ver FISO 0001). Reacciona con sales de amonio. Esto produce amoniaco. Esto genera peligro de incendio. El contacto con humedad y agua genera calor. Ver Notas.</p>	<p>Fórmula: NaOH                      Masa molecular: 40.0                      Punto de ebullición: 1388°C                      Punto de fusión: 318°C                      Densidad: 2.1 g/cm<sup>3</sup>                      Solubilidad en agua, g/100ml a 20°C: 109 (muy elevada)</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b> Hay efectos locales graves por todas las vías de exposición.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b> La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b> Puede alcanzarse rápidamente una concentración nociva de partículas suspendidas en el aire cuando se dispersa.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.</p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
TLV: 2 mg/m <sup>3</sup> (valor techo)	
MEDIO AMBIENTE	
Esta sustancia puede ser peligrosa para el medio ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.	
NOTAS	
El valor límite de exposición laboral aplicable no debe ser superado en ningún momento por la exposición en el trabajo. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Otros números ONU: 1824 Hidróxido sódico en solución, clase de peligro: 8, grupo de emb/env: II-III.	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
- Límites de exposición profesional (INSST 2021): VLA-EC: 2 mg/m <sup>3</sup> - Nº de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 011-002-00-6 - <b>Clasificación UE</b> Pictograma: C; R: 35; S: (1/2)-26-37/39-45	
	La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea. © Versión en español, INSST, 2018

## MONOXIDO DE CARBONO

MONÓXIDO DE CARBONO		ICSC: 0023 (Abril 2007)	
Óxido de carbono Óxido carbónico CAS: 630-08-0 Nº ONU: 1016 CE: 211-128-3			
	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	Extremadamente inflamable. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido. Las mezclas gas/aire son explosivas.	Evitar las llamas. NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con dióxido de carbono, agua pulverizada, polvo. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
¡EVITAR LA EXPOSICIÓN DE MUJERES (EMBARAZADAS)! ¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!			
	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Dolor de cabeza. Confusión mental. Vértigo. Náuseas. Debilidad. Pérdida del conocimiento.	Usar ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica. Ver Notas.
<b>Piel</b>			
<b>Ojos</b>			
<b>Ingestión</b>			
DERRAMES Y FUGAS		CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO	
¡Evacuar la zona de peligro! ¡Consultar a un experto! Protección personal: equipo autónomo de respiración. Ventilar. Eliminar toda fuente de ignición.		Conforme a los criterios del GHS de la ONU  <b>PELIGRO</b> Gas extremadamente inflamable Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta Mortal si se inhala Puede perjudicar la fertilidad o dañar al feto si se inhala Provoca daños en la sangre si se inhala Provoca daños en la sangre y el sistema nervioso central tras exposiciones prolongadas o repetidas si se inhala	
ALMACENAMIENTO		Transporte Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 2.3; Peligro Secundario ONU: 2.1	
A prueba de incendio. Fresco. Mantener en lugar bien ventilado.			
ENVASADO			
	La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea. © OIT y OMS 2018		

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico: aspecto</b>                      GAS INODORO INSÍPIDO INCOLORO COMPRIMIDO.</p> <p><b>Peligros físicos</b>                      El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas penetra fácilmente a través de paredes y techos.</p> <p><b>Peligros químicos</b>                      Puede reaccionar violentamente con oxígeno, acetileno, cloro, flúor u óxido nítrico.</p>	<p>Fórmula: CO                      Masa molecular: 28.0                      Punto de ebullición: -191°C                      Punto de fusión: -205°C                      Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: 2.3                      Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.97                      Punto de inflamación: gas inflamable                      Temperatura de autoignición: 605°C                      Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 12.5-74.2                      Energía mínima de ignición: &lt;0.3mJ</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b>                      La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b>                      La sustancia puede afectar a la sangre. Esto puede dar lugar a carboxihemoglobinemia y alteraciones cardíacas. La exposición a concentraciones altas podría causar la muerte. Se recomienda vigilancia médica.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b>                      Al producirse una pérdida de gas, se alcanzará muy rápidamente una concentración nociva del mismo en el aire.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b>                      La sustancia puede afectar al sistema cardiovascular y al sistema nervioso central. Puede producir alteraciones en el desarrollo o la reproducción humana.</p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
<p>TLV: 25 ppm como TWA; BEI establecido.                      MAK: 35 mg/m<sup>3</sup>, 30 ppm; categoría de limitación de pico: II(2); riesgo para el embarazo: grupo B.                      EU-OEL: 23 mg/m<sup>3</sup>, 20 ppm como TWA; 117 mg/m<sup>3</sup>, 100 ppm como STEL</p>	
MEDIO AMBIENTE	
NOTAS	
<p>El monóxido de carbono es un producto de la combustión incompleta del carbón, petróleo, madera. Está presente en las emisiones de vehículos y en el humo de tabaco. Está indicado un examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. A concentraciones tóxicas no hay alerta por el olor. En caso de envenenamiento con esta sustancia es necesario realizar un tratamiento específico; así como disponer de los medios adecuados junto a las instrucciones correspondientes.</p>	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Límites de exposición profesional (INSST 2019):                      VLA-ED: 20 ppm; 23 mg/m<sup>3</sup>                      VLA-EC: 100 ppm; 117 mg/m<sup>3</sup>                      Notas: sustancia tóxica para la reproducción humana de categoría 1A. Esta sustancia tiene establecidas restricciones a la fabricación, la comercialización o el uso especificadas en el Reglamento REACH.                      VLB: 3,5% de carboxihemoglobina en hemoglobina total; 20 ppm de CO en la fracción final del aire exhalado (aire alveolar). Notas F, I.                      - Límites de exposición profesional (INSHT 2017):                      VLA-ED: 25 ppm; 29 mg/m<sup>3</sup>                      Nota: se podrán seguir aplicando, durante un periodo transitorio, en los sectores de la minería subterránea y la construcción de túneles.                      - N° de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 006-001-00-2                      - Clasificación UE                      Pictograma: F+, T, R: 12-23-48/23-61; S: 53-45; Nota: E</p>	



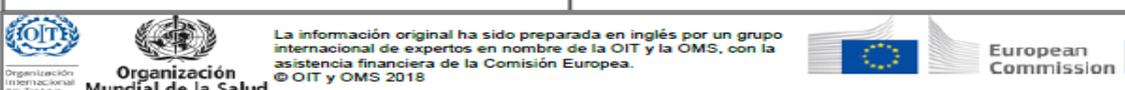
La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.  
 © Versión en español, INSST, 2018

## NITROGENO

<b>NITRÓGENO (gas comprimido)</b>		<b>ICSC: 1198 (Marzo 1999)</b>	
<p>CAS: 7727-37-9                      N° ONU: 1066                      CE: 231-783-9</p>			
INCENDIO Y EXPLOSIÓN	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
	No combustible. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.		En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.
Inhalación	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
	Pérdida del conocimiento. Debilidad. Asfixia. Ver Notas.	Usar ventilación.	Aire limpio, reposo. Puede ser necesaria respiración artificial. Proporcionar asistencia médica.
Piel			
Ojos			
Ingestión			
DERRAMES Y FUGAS		CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO	
Ventilar. Protección personal: equipo autónomo de respiración.		Conforme a los criterios del GHS de la ONU  Transporte Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 2.2	
ALMACENAMIENTO			
A prueba de incendio, si está en local cerrado. Fresco. Mantener en lugar bien ventilado.			
ENVASADO			
  <p>La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.                      © OIT y OMS 2018</p>		 <p>European Commission</p>	

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
Estado físico; aspecto GAS INODORO INCOLORO COMPRIMIDO.	Fórmula: N <sub>2</sub> Masa molecular: 28.01 Punto de ebullición: -196°C Punto de fusión: -210°C Solubilidad en agua: escasa Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.97
Peligros físicos	
Peligros químicos	
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
Vías de exposición La sustancia se puede absorber por inhalación.	Riesgo de inhalación Al producirse pérdidas en zonas confinadas, esta sustancia puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno en el aire. Ver Notas.
Efectos de exposición de corta duración	Efectos de exposición prolongada o repetida
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
MEDIO AMBIENTE	
NOTAS	
Altas concentraciones en el aire producen una deficiencia de oxígeno con riesgo de pérdida de conocimiento o muerte. Comprobar el contenido de oxígeno antes de entrar en la zona.	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
- Límites de exposición profesional (INSST 2022): Notas: asfixiante simple. - Clasificación UE	
 <p>La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea. © Versión en español, INSST, 2018</p>	

## OXIGENO

OXÍGENO <span style="float: right;">ICSC: 0138 (Octubre 1999)</span>			
CAS: 7782-44-7 Nº ONU: 1072 CE: 231-956-9			
PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS	
INCENDIO Y EXPLOSIÓN No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con sustancias inflamables.	En caso de incendio en el entorno: usar un medio de extinción adecuado. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.	
SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS	
Inhalación Tos. Vértigo. Dolor de garganta. Alteraciones de la vista. Ver Notas.		Proporcionar asistencia médica.	
Piel			
Ojos	Utilizar gafas de protección de montura integral.		
Ingestión			
DERRAMES Y FUGAS		CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO	
Ventilar.		Conforme a los criterios del GHS de la ONU	
ALMACENAMIENTO		Transporte Clasificación ONU Clase de Peligro ONU: 2.2; Peligro Secundario ONU: 5.1	
A prueba de incendio. Separado de sustancias combustibles y reductores. Fresco.			
ENVASADO			
 <p>La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea. © OIT y OMS 2018</p>			

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico; aspecto</b> GAS INODORO COMPRIMIDO.</p> <p><b>Peligros físicos</b> El gas es más denso que el aire.</p> <p><b>Peligros químicos</b> La sustancia es un oxidante fuerte. Reacciona con materiales reductores y combustibles. Esto genera peligro de incendio y explosión.</p>	<p>Fórmula: O<sub>2</sub>                      Masa molecular: 32.0                      Punto de ebullición: -183°C                      Punto de fusión: -218.4°C                      Solubilidad en agua, ml/100ml a 20°C: 3.1                      Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1                      Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.65</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b> La sustancia a concentraciones altas irrita el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, a los pulmones y a los ojos.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b></p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b> La inhalación prolongada o repetida de concentraciones altas puede afectar a los pulmones.</p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
MEDIO AMBIENTE	
NOTAS	
<p>Los síntomas por inhalación son característicos de la exposición a concentraciones extremadamente altas únicamente. Ver también FISQ 0880 Oxígeno (líquido refrigerado).</p>	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Nº de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 008-001-00-8                      - <b>Clasificación UE</b>                      Pictograma: O; R; S: (2)-17</p>	
	 <p>La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.                      © Versión en español, INSSST, 2018</p>

## 1-PROPANOL

<p><b>1-PROPANOL</b>                      Alcohol propílico                      n-Propanol                      Alcohol n-propílico                      Etilcarbinol  <b>CAS: 71-23-8</b>  <b>Nº ONU: 1274</b>  <b>CE: 200-746-9</b></p>		<p><b>ICSC: 0553 (Noviembre 2023)</b></p>	
<p><b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b></p>	<p><b>PELIGROS</b></p> <p>Altamente inflamable. Las mezclas vapor/aire son explosivas. Riesgo de incendio y explosión en contacto con ácidos fuertes o oxidantes fuertes.</p>	<p><b>PREVENCIÓN</b></p> <p>Evitar las llamas. NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes o ácidos fuertes. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.</p>	<p><b>LUCHA CONTRA INCENDIOS</b></p> <p>Usar agua pulverizada, polvo, espuma resistente al alcohol, dióxido de carbono. En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.</p>
	<p><b>Inhalación</b></p>	<p><b>SÍNTOMAS</b></p> <p>Vértigo. Somnolencia. Dolor de cabeza. Náuseas. Debilidad. Falta de coordinación. Confusión mental.</p>	<p><b>PREVENCIÓN</b></p> <p>Usar ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.</p>
<p><b>Piel</b></p>	<p>Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa.</p>	<p>Guantes de protección.</p>	<p>Aclarar con agua abundante durante 15 minutos como mínimo, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo.</p>
<p><b>Ojos</b></p>	<p>Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa.</p>	<p>Utilizar gafas de protección de montura integral.</p>	<p>Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad). Proporcionar asistencia médica inmediatamente.</p>
<p><b>Ingestión</b></p>	<p>¡Peligro de aspiración! Dolor abdominal. Dolor de garganta. Vómitos. Ver Inhalación.</p>	<p>No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.</p>	<p>Enjuagar la boca. NO provocar el vómito. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.</p>
<p><b>DERRAMES Y FUGAS</b></p> <p>Eliminar toda fuente de ignición. ¡Consultar a un experto!                      Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte. Protección personal: respirador con filtro para gases orgánicos y partículas adaptado a la concentración de la sustancia en el aire. A continuación, almacenar y eliminar el residuo conforme a la normativa local.</p>		<p><b>CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO</b></p> <p>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</p> <div style="text-align: center;">  <p><b>PELIGRO</b></p> </div> <p>Líquido y vapores muy inflamables                      Provoca lesiones oculares graves                      Puede provocar somnolencia o vértigo                      Puede ser nocivo en caso de ingestión y de penetración en las vías respiratorias</p> <p><b>Transporte</b>                      Clasificación ONU                      Clase de Peligro ONU: 3; Grupo de Embalaje/Envase ONU: II</p>	
<p><b>ALMACENAMIENTO</b></p> <p>Separado de oxidantes fuertes y ácidos fuertes. Bien cerrado. A prueba de incendio. Fresco. Ventilación a ras del suelo.</p>			
<p><b>ENVASADO</b></p>			
		<p>La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.                      © OIT y OMS 2018</p> 	

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico: aspecto</b> LÍQUIDO INCOLORO CLARO DE OLOR CARACTERÍSTICO.</p> <p><b>Peligros físicos</b> El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.</p> <p><b>Peligros químicos</b> Reacciona con oxidantes fuertes y ácidos fuertes. Esto genera peligro de incendio y explosión. Esto produce gases tóxicos e irritantes. Ataca algunas formas de plásticos y el caucho. Por combustión, formación de gases tóxicos incluyendo monóxido de carbono.</p>	<p>Fórmula: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O / CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</p> <p>Masa molecular: 60.1</p> <p>Punto de ebullición: 97°C</p> <p>Punto de fusión: -127°C</p> <p>Densidad relativa (agua = 1): 0.8 (20°C)</p> <p>Solubilidad en agua: miscible</p> <p>Presión de vapor, kPa a 20°C: 2.0</p> <p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.1</p> <p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.02</p> <p>Punto de inflamación: 15°C o.c.</p> <p>Temperatura de autoignición: 371°C</p> <p>Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2.1-13.5</p> <p>Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.25</p> <p>Viscosidad: 2.75-2.81 mm<sup>2</sup>/s a 20°C</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, por ingestión y a través de la piel.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b> La sustancia irrita gravemente los ojos. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central. La exposición a concentraciones altas podría causar pérdida del conocimiento. En caso de ingestión la sustancia penetra fácilmente en las vías respiratorias y puede provocar neumonía por aspiración.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b> La evaporación de esta sustancia a 20°C producirá bastante lentamente una concentración nociva de la misma en aire; sin embargo, más rápidamente por pulverización o cuando se dispersa.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b> La sustancia desengrasa la piel, lo que puede producir sequedad y agrietamiento.</p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
TLV: 100 ppm como TWA; A4 (no clasificado como cancerígeno humano)	
MEDIO AMBIENTE	
Los efectos de esta sustancia sobre el medio ambiente han sido investigados adecuadamente, pero no se ha encontrado ninguno significativo.	
NOTAS	
El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo.	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Límites de exposición profesional (INSST 2022): VLA-ED: 200 ppm; 500 mg/m<sup>3</sup> VLA-EC: 400 ppm; 1000 mg/m<sup>3</sup> Notas: vía dérmica. Esta sustancia tiene prohibida total o parcialmente su comercialización y uso como fitosanitario y/o biocida. - Nº de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 603-003-00-0 - Clasificación UE</p>	
<p>La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea. © Versión en español, INSST, 2018</p>	

## SULFURO DE HIDROGENO

SULFURO DE HIDRÓGENO		ICSC: 0165 (Abril 2017)	
Sulfuro de dihidrógeno			
CAS: 7783-06-4			
Nº ONU: 1053			
CE: 231-977-3			
PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS	
<p><b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b></p> <p>Extremadamente inflamable. Las mezclas gas/aire son explosivas.</p>	<p>Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej., mediante conexión a tierra) si aparece en estado líquido. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.</p>	<p>Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo seco. En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua.</p>	
¡EVITAR TODO CONTACTO! ¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!			
SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS	
<p><b>Inhalación</b></p> <p>Tos. Dolor de cabeza. Vértigo. Náuseas. Dificultad respiratoria. Jadeo. Latido irregular. Convulsiones. Pérdida del conocimiento.</p>	<p>Usar ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.</p>	<p>Puede ser necesario administrar oxígeno. Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Puede ser necesaria respiración artificial. No aplicar respiración boca a boca. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.</p>	
<p><b>Piel</b></p> <p>EN CONTACTO CON LÍQUIDO: CONGELACIÓN.</p>	<p>Guantes aislantes del frío.</p>	<p>EN CASO DE CONGELACIÓN: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa. Proporcionar asistencia médica.</p>	
<p><b>Ojos</b></p> <p>Enrojecimiento. Dolor.</p>	<p>Utilizar gafas de protección de montura integral o protección ocular en combinación con protección respiratoria.</p>	<p>Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.</p>	
<p><b>Ingestión</b></p>	<p>No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.</p>		
DERRAMES Y FUGAS		CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO	
<p>Eliminar toda fuente de ignición. ¡Evacuar la zona de peligro! ¡Consultar a un experto! Protección personal: traje hermético de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. Cerrar la botella, si es posible. Ventilar. Eliminar el gas con agua pulverizada. Aislar el área hasta que el gas se disperse.</p>		<p>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</p> 	
ALMACENAMIENTO		<p><b>PELIGRO</b></p> <p>Gas extremadamente inflamable                  Contiene gas a presión; puede explotar si se calienta                  Mortal si se inhala                  Provoca irritación ocular grave                  Puede irritar las vías respiratorias                  Muy tóxico para los organismos acuáticos</p>	
ENVASADO		<p>Transporte                  Clasificación ONU                  Clase de Peligro ONU: 2.3; Peligro Secundario ONU: 2.1</p>	
<p>La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.                  © OIT y OMS 2018</p>			

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico: aspecto</b>                      GAS LÍQUIDO INCOLORO DE OLORES CARACTERÍSTICO A HUEVOS PODRIDOS.</p> <p><b>Peligros físicos</b>                      El gas es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p><b>Peligros químicos</b>                      El calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Se descompone al arder. Esto produce gases tóxicos de óxidos de azufre. Reacciona con oxidantes fuertes. Esto genera peligro de incendio y explosión. Ataca muchos metales y algunos plásticos.</p>	<p>Fórmula: H<sub>2</sub>S                      Masa molecular: 34,1                      Punto de ebullición: -60°C                      Punto de fusión: -85°C                      Solubilidad en agua: g/l 100ml a 20°C: 0,5                      Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1,19                      Punto de inflamación: gas inflamable                      Temperatura de autoignición: 270°C                      Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 3,9-45,5                      Presión de vapor, kPa a 20°C: 1890                      Densidad relativa (agua = 1): 0,92</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b>                      La sustancia se puede absorber por inhalación.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b>                      La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La inhalación de este gas puede causar edema pulmonar. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica. Ver Notas. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central. La exposición podría causar pérdida del conocimiento. La exposición podría causar la muerte.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b>                      Al producirse una pérdida de gas, se alcanzará muy rápidamente una concentración nociva del mismo en el aire.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b></p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
<p>TLV: 1 ppm como TWA; 5 ppm como STEL.                      MAK: 7,1 mg/m<sup>3</sup>, 5 ppm; categoría de limitación de pico: I(2); riesgo para el embarazo: grupo C.                      EU-OEL: 7 mg/m<sup>3</sup>, 5 ppm como TWA; 14 mg/m<sup>3</sup>, 10 ppm como STEL</p>	
MEDIO AMBIENTE	
<p>La sustancia es muy tóxica para los organismos acuáticos.</p>	
NOTAS	
<p>Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico.                      Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles.                      En caso de envenenamiento con esta sustancia es necesario realizar un tratamiento específico; así como disponer de los medios adecuados junto a las instrucciones correspondientes.                      Puesto que la alerta por el olor puede desaparecer cuando se supera el límite de exposición (parálisis del nervio olfatorio), el riesgo de intoxicación es considerable. No es adecuado depender de la percepción de olor para alertar de la presencia de sulfuro de hidrógeno.</p>	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Límites de exposición profesional (INSHT 2017):                      VLA-SD: 5 ppm, 7 mg/m<sup>3</sup>                      VLA-EC: 10 ppm, 14 mg/m<sup>3</sup>                      - N° de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 016-001-00-4                      - Clasificación UE                      Pictograma: F+, T+, N, R: 12-26-50; S: (1/2)-9-16-36-38-45-61</p>	

	<p>La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.                      © Versión en español, INSST, 2018</p>
---	--

## TETRAHIDROFURANO

<p><b>TETRAHIDROFURANO</b>                      Óxido de tetrametileno                      Óxido de dietileno                      1,4-Epoxibutano                      Oxaciclopentano                      CAS: 109-99-9                      N° ONU: 2056                      CE: 203-726-8</p>	<p>ICSC: 0578 (Noviembre 2019)</p>
--	------------------------------------

	PELIGROS	PREVENCIÓN	LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO Y EXPLOSIÓN</b>	Altamente inflamable. Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Evitar las llamas. NO producir chispas y NO fumar. Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	Usar espuma resistente al alcohol, agua pulverizada, polvo, dióxido de carbono. En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

¡EVITAR LA FORMACIÓN DE NIEBLAS DEL PRODUCTO! ¡HIGIENE ESTRICTA!			
	SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS
<b>Inhalación</b>	Tos. Sensación de quemazón en la garganta y el pecho. vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas. Pérdida del conocimiento.	Usar ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
<b>Piel</b>	Piel seca. Enrojecimiento. Dolor.	Guantes de protección. Traje de protección.	Aclarar con agua abundante durante 15 minutos como mínimo, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo. Proporcionar asistencia médica.
<b>Ojos</b>	Enrojecimiento. Dolor.	Utilizar gafas de protección de montura integral o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad). Proporcionar asistencia médica.
<b>Ingestión</b>	Ver Inhalación.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca. Proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	CLASIFICACIÓN Y ETIQUETADO
<p>¡Evacuar la zona de peligro! ¡Consultar a un experto! Protección personal: respirador con filtro para gases y vapores orgánicos adaptado a la concentración de la sustancia en el aire. Eliminar toda fuente de ignición. Ventilar. NO verterlo en el alcantarillado. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables herméticos. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte. A continuación, almacenar y eliminar el residuo conforme a la normativa local.</p>	<p>Conforme a los criterios del GHS de la ONU</p> <div style="text-align: center;">  <p><b>PELIGRO</b></p> </div> <p>Líquido y vapores muy inflamables                      Nocivo en caso de ingestión                      Provoca irritación cutánea                      Provoca irritación ocular grave                      Puede irritar las vías respiratorias                      Susceptible de provocar cáncer                      Puede provocar daños en los riñones y el hígado tras exposiciones prolongadas o repetidas</p>
ALMACENAMIENTO	
<p>A prueba de incendio. Bien cerrado. Separado de: ver Peligros Químicos.</p>	
ENVASADO	
<p>Hermético.</p>	<p>Transporte                      Clasificación ONU                      Clase de Peligro ONU: 3; Grupo de Embalaje/Envase ONU: II</p>

	<p>La información original ha sido preparada en inglés por un grupo internacional de expertos en nombre de la OIT y la OMS, con la asistencia financiera de la Comisión Europea.                      © OIT y OMS 2018</p>	
---	--	---

INFORMACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	
<p><b>Estado físico: aspecto</b> LÍQUIDO INCOLORO DE OLORES CARACTERÍSTICOS.</p> <p><b>Peligros físicos</b> El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.</p> <p><b>Peligros químicos</b> La sustancia puede formar peróxidos explosivos. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, bases fuertes y algunos haluros metálicos. Esto genera peligro de incendio y explosión. Ataca algunas formas de plásticos, el caucho y revestimientos.</p>	<p>Fórmula: <math>C_2H_6O / (CH_2)_3CH_2O</math></p> <p>Masa molecular: 72.1</p> <p>Punto de ebullición: 68°C</p> <p>Punto de fusión: -108.5°C</p> <p>Densidad relativa (agua = 1): 0.89</p> <p>Solubilidad en agua: fácilmente soluble</p> <p>Presión de vapor, kPa a 20°C: 19.3</p> <p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.5</p> <p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.28</p> <p>Punto de inflamación: -14.5°C c.c.</p> <p>Temperatura de autoignición: 321°C</p> <p>Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2-11.8</p> <p>Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 0.46 (estimado)</p> <p>Viscosidad: 0.5 mPa/s a 20°C</p>
EXPOSICIÓN Y EFECTOS SOBRE LA SALUD	
<p><b>Vías de exposición</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, por ingestión y a través de la piel.</p> <p><b>Efectos de exposición de corta duración</b> La sustancia y el vapor irritan los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central a concentraciones altas. Esto puede dar lugar a narcosis.</p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p><b>Efectos de exposición prolongada o repetida</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al hígado y a los riñones. Esto puede dar lugar a alteraciones funcionales. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.</p>
LÍMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL	
<p>TLV: 50 ppm como TWA; 100 ppm como STEL; (piel); A3 (cancerígeno animal).          MAK: 150 mg/m<sup>3</sup>, 50 ppm; categoría de limitación de pico: I(2); absorción dérmica (H); cancerígeno: categoría 4; riesgo para el embarazo: grupo C.          EU-OEL: 150 mg/m<sup>3</sup>, 50 ppm como TWA; 300 mg/m<sup>3</sup>, 100 ppm como STEL; (piel)</p>	
MEDIO AMBIENTE	
NOTAS	
<p>La alerta por el olor cuando se supera el límite de exposición es insuficiente.          Antes de la destilación comprobar si existen peróxidos; en caso positivo, eliminarlos.</p>	
INFORMACIÓN ADICIONAL	
<p>- Límites de exposición profesional (INSST 2019):          VLA-ED: 50 ppm, 150 mg/m<sup>3</sup>          VLA-EC: 100 ppm, 300 mg/m<sup>3</sup>          Nota: vía dérmica.          VLB: 2 mg/L en orina.          - N° de índice (clasificación y etiquetado armonizados conforme al Reglamento CLP de la UE): 603-025-00-0          - Clasificación UE</p>	
	<p>La calidad y exactitud de la traducción o el posible uso que se haga de esta información no es responsabilidad de la OIT, la OMS ni la Comisión Europea.          © Versión en español, INSST, 2018</p>

## ANEXO 4. TABLAS RECOPIACION DE DATOS

En este apartado se presentan las plantillas utilizadas para la recopilación de datos tras los ensayos y/o análisis de productos

ENSAYO DE PIRÓLISIS COMPOSITE				
ENSAYO:		FECHA:		
TEMPERATURA (°C):		RAMPA CALENTAMIENTO (°C/min):		
TIEMPO ISOTERMA (min):				
MATERIAL		PESO (g)		Δm
		ANTES	DESPUÉS	
REACTOR	TAPA			
	REACTOR			
	MUESTRA			
	SALIDA			
CONDUCTOS	CONDUCTO 1			
	CONDUCTO 2			
	CONDUCTO 3			
	CONDUCTO 4			
	CONDUCTO 5			
MATERIAL DE VIDRIO	MATRAZ 1			
	MATRAZ 2			
	MATRAZ 3			
	CONDENSADOR Tª AMB			
	REFRIGERADOR 1			
	REFRIGERADOR 2			
Rendimientos	FILTRO DE GASES			
	SÓLIDO			
	LÍQUIDO			
	GAS			

*Imagen 6. Ficha de datos de los ensayos*

Nombre residuo	
Origen	
Fecha recibo	
Descripción	
<b>DATOS OBTENIDOS EN LOS ANÁLISIS</b>	
Análisis:	Análisis inmediato
	<b>Resultados (% peso)</b>
	promedio    std
Humedad	
Volátiles	
Carbono fijo	
Cenizas	
Análisis:	Análisis elemental CHNSO
	<b>Resultados (% peso)</b>
	promedio    std
C	
H	
N	
S	
O	
Análisis:	Poder calorífico
	<b>Resultados (kJ/kg)</b>
	promedio    std
PCS	
Análisis:	Halógenos
	<b>Resultados (ppm)</b>
	promedio    std
Cl	
Br	
F	

*Imagen 7. Ficha de datos de análisis de muestras/productos*

		Condiciones estándares (25 °C, 1 atm)	Condiciones estándares (25 °C, 1 atm)			
T (K)		298,15	298,15			
Compuesto	Densidad (mg/mL) (NIST Webbok)	PCS (MJ/Nm <sup>3</sup> )	PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )	Área	Factor de respuesta 2023	% vol
CO2	1,8	0,0	0,0		647,9	
H2S	1,4	21,1	19,5		501,5	
H2	0,1	10,6	9,0		6,6	
CO	1,1	10,6	10,6		539,9	
C2H4	1,2	52,9	49,8		14280,0	
C2H6	1,2	58,5	53,9		14183,0	
CH4	0,7	33,2	30,1		7157,6	
C3H6	1,7	77,8	73,2		20803,0	
C3H8	1,8	84,0	77,8		21019,0	
C4	2,4	106,0	99,6		26742,0	
C5	3,0	130,3	122,3		31107,0	
TOTALES						
PCS del gas (MJ/Nm <sup>3</sup> )		PCI del gas (MJ/kg)				

*Imagen 8. Ficha de datos de obtención de gases.*