



Universidad de Jaén

Escuela Politécnica Superior de Jaén

ESTUDIO DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS PARA SU USO EN AVIACIÓN

Autor: Héctor Rodríguez Méndez

Grado: Doble Grado en Ingeniería Mecánica e Ingeniería Electrónica Industrial

Directores: Eloísa Torres Jiménez y Rubén Dorado Vicente
Departamento del director: Departamento de Ingeniería Mecánica y Minera

Fecha: 11/09/2024

Licencia CC



CREA



Universidad de Jaén
Escuela Politécnica Superior de Jaén
Departamento de Ingeniería Mecánica y Minera

D^a ELOÍSA TORRES JIMÉNEZ y RUBÉN DORADO VICENTE, tutores del Proyecto Fin de Carrera titulado: ESTUDIO DE COMBUSTIBLES ALTERNATIVOS PARA SU USO EN AVIACIÓN, que presenta HÉCTOR RODRÍGUEZ MÉNDEZ, autoriza su presentación para defensa y evaluación en la Escuela Politécnica Superior de Jaén.

Jaén, SEPTIEMBRE de 2024

El alumno:

Los tutores:

HÉCTOR RODRÍGUEZ MÉNDEZ

ELOÍSA TORRES JIMÉNEZ

RUBÉN DORADO VICENTE

Índice

1. Objetivos	4
2. Introducción.....	4
3. Reciclado de productos plásticos y pirólisis	5
3.1. Pirólisis.....	6
3.2. HDPE y LDPE	7
4. Combustibles de aviación.....	8
4.1. Propiedades de relevancia para combustibles de aviación.....	9
4.2. Familias de moléculas en combustibles de aviación.....	11
4.3. Jet A-1 características.....	14
5. Metodología y materiales	15
5.1. Combustibles analizados	15
5.2. Ensayos realizados	18
6. Resultados	43
7. Conclusiones.....	72
Bibliografía	74
Agradecimientos.....	75

1. Objetivos

- Realizar una revisión bibliográfica sobre el proceso de pirólisis aplicado a la obtención de combustibles líquidos.
- Realizar una revisión bibliográfica sobre combustibles alternativos en el campo de la aviación.
- Resumir la normativa aplicable a combustibles de aviación.
- Conocer el equipamiento experimental disponible en la Universidad de Jaén para realizar los ensayos experimentales. Resumen de sus principales características.
- Analizar la propiedades físico-químicas de los combustibles obtenidos.
- Contrastar los resultados con los límites impuestos en la normativa.
- Conclusiones sobre la aplicabilidad de los combustibles obtenidos en el campo de la aviación.

2. Introducción

El plástico lleva 60 años siendo un componente vital en nuestras vidas, en sectores como sanidad, automoción, electrónica, empaquetado y transporte entre otros. La producción mundial de plástico alcanzó en 2019 un total de 368 millones de toneladas métricas (Walker y Fequet, 2023). Con una demanda en continuo aumento, se estima que la producción mundial se duplique en las próximas dos décadas. Tan solo en Europa se produjeron 60 millones de toneladas de plástico en 2018 (Kusenberget al. 2022), de estas aproximadamente el 40% eran destinadas a empaquetado y envasado, y de este plástico tan solo fue reciclado un 25% (Antonopoulos et al. 2021). Con unas tasas de reciclaje relativamente bajas, la mayor parte del plástico producido acaba siendo incinerado, depositado en vertederos o acaba contaminando el medio natural.

Una de las innovaciones recientes es la de someter a ciertos residuos plásticos a un proceso de pirólisis que los transforme en combustibles. La creciente electrificación de los vehículos terrestres y el incremento de demanda constante de la aviación civil unidos a unas especificaciones más favorables para combustibles alternativos hacen que los combustibles de aviación parezcan un mercado viable para la eliminación de estos residuos plásticos.

3. Reciclado de productos plásticos y pirólisis

Tradicionalmente el reciclado de residuos plásticos acababa generando como productos monómeros u otros compuestos, los cuales se introducían de nuevo en las cadenas de producción sustituyendo parcialmente a las materias primas originales, reduciendo así la demanda de plástico. Recientemente (figura 1) están surgiendo nuevos métodos que pueden producir combustibles a partir de plástico de desecho (Zhang et al. 2023).

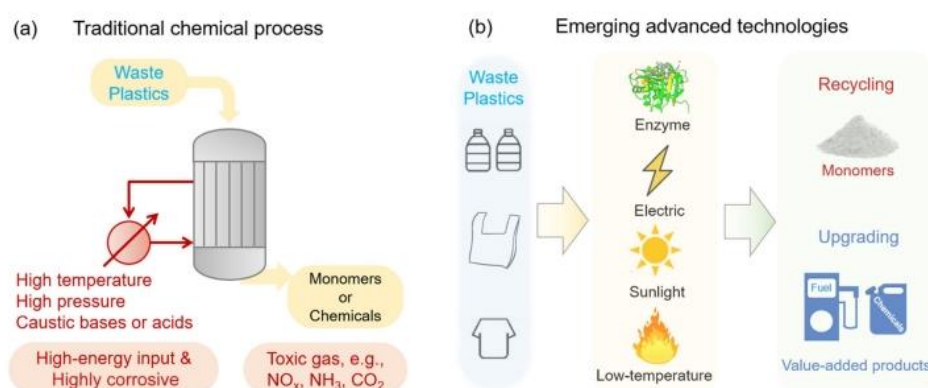


Fig. 1 Recycling and upcycling of waste plastics: (a) traditional chemical process and (b) emerging advanced technologies under mild conditions including enzymatic catalysis, photocatalysis, electrocatalysis, and low-temperature thermocatalysis.

Figura 1: *Proceso de reciclaje de plásticos*. Adaptado de “Recent advances in plastic recycling and upgrading under mild conditions” Zhang, S. (2023)

El método de reciclado también es un parámetro de importancia. En Europa, la gran mayoría del procesamiento de plástico para reciclado es mecánico, procesando alrededor de 5 millones de toneladas anualmente. Este método es más eficiente si trata residuos plásticos ya clasificados y separados. Las principales desventajas del reciclado mecánico de plásticos son el alto coste monetario, así como el incremento en la complejidad del proceso si se pretende reciclar productos con materiales compuestos o multicapa que contengan distintos plásticos o plásticos que han sido tratados con compuestos químicos potencialmente peligrosos para el medio ambiente. Un ejemplo de estos últimos sería un producto que hubiera sido acabado con un tratamiento ignífugo o retardante de llamas (Quershi et al. 2020).

Además de los métodos de reciclado mecánicos existen tratamientos químicos para el mismo fin. Actualmente suponen una proporción mucho menor de reciclaje de plásticos en Europa, ya que anualmente se recicla utilizando estos métodos aproximadamente un 1% de lo que se recicla usando tratamientos mecánicos

convencionales. Dentro de esta categoría podemos encontrar el tratamiento conocido como pirólisis (Quershi et al. 2020).

3.1. Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico que implica la descomposición térmica de materiales orgánicos en ausencia de oxígeno. En los últimos años, este método ha ganado considerable atención como una alternativa prometedora para la gestión y revalorización de desechos plásticos.

La pirólisis de residuos plásticos se lleva a cabo típicamente a temperaturas entre 300°C y 900°C, dependiendo del tipo de plástico y los productos deseados. Durante este proceso, las cadenas de polímeros largas se descomponen en moléculas más pequeñas, generando una variedad de productos:

- Fracción gaseosa: Compuesta principalmente por hidrocarburos ligeros como metano, etano, y propano.
- Fracción líquida: Conocida como aceite de pirólisis, contiene una mezcla compleja de hidrocarburos que pueden utilizarse como combustible.
- Fracción sólida: Denominada char o coque, es un residuo carbonoso que puede tener aplicaciones como adsorbente o combustible sólido.

La composición exacta y las proporciones de estos productos dependen de diversos factores como:

- Tipo de residuo plástico utilizado como materia prima
- Temperatura del proceso
- Duración del proceso
- Uso de catalizadores
- Diseño del reactor

Para garantizar la ausencia de oxígeno durante el proceso, la pirólisis se lleva a cabo en un ambiente inerte, normalmente una atmósfera de nitrógeno o en vacío. La ausencia de oxígeno resulta en unas menores emisiones de dióxido de carbono y otros contaminantes potencialmente tóxicos que en otros procesos similares como la gasificación o la incineración (Quershi et al. 2020).

3.2. HDPE y LDPE

3.2.1. HDPE

El HDPE o polietileno de alta densidad es un polímero termoplástico de la familia de los poliolefinos, se caracteriza por su estructura molecular lineal con un bajo nivel de ramificaciones. Sus principales ventajas son su ligereza y facilidad de fabricación, así como su resistencia a temperatura, corrosión y abrasión

El HDPE es ampliamente utilizado en aplicaciones industriales y de consumo como las siguientes:

- Envasado y embalado
- Tuberías para la construcción
- Sistemas de riego
- Depósitos de combustible e interiores de automóviles
- Aislamiento de cables
- Productos de consumo: Juguetes, utensilios domésticos y mobiliario de exterior

El HDPE es un material reciclable lo que permite su reincorporación en el ciclo productivo. Sin embargo, su persistencia en el medio ambiente y la acumulación de residuos plásticos representan desafíos significativos.

Para atajar este problema, en los últimos años han surgido investigaciones buscando alternativas a los métodos tradicionales de reciclado. Estas propuestas incluyen: biodegradación usando gusanos de cera (Kundungal et al, 2019), reutilización como parte del material base para fabricación aditiva (Mejia et al, 2020), uso como aditivo para reducir el punto de congelación de lubricantes (Kamal et al, 2021) o el empleo de residuos de HDPE para la fabricación de ladrillos para la construcción (Kulkarni et al, 2022).

3.2.2. LDPE

El polietileno de baja densidad o LDPE es un polímero termoplástico también perteneciente a la familia de las poliolefinas caracterizado por su estructura molecular

ramificada. Sus características son similares a las del HDPE pero con una mayor flexibilidad y transparencia y una resistencia química ligeramente menor.

Algunas aplicaciones de LDPE incluyen:

- Envasado y embalado
- Películas para invernaderos
- Aislamiento de cables y tuberías flexibles
- Bolsas de plástico

La gestión de residuos de LDPE es un tema de creciente preocupación ambiental, especialmente por las bolsas de plástico de un solo uso. Las investigaciones recientes en reciclaje de LDPE se centran en la pirólisis.

4. Combustibles de aviación

El mercado global de combustible de aviación supone un poco más de 300000 millones de litros anuales, con una proyección de duplicarse en los próximos 20 años (Holladay et al. 2024). Actualmente suponen un 13 % de las emisiones de gases de efecto invernadero generadas por el sector del transporte, una proporción que se espera que aumente por el incremento de demanda de combustibles de aviación unido a un descenso en la demanda de gasolina en las siguientes décadas.

A pesar de ser un sector muy dependiente de los precios de combustibles, las aerolíneas parecen inclinadas a utilizar cada vez proporciones mayores de combustibles de aviación sostenibles a pesar de ser estos más caros actualmente que los convencionales. Esto se debe principalmente a tres factores: imagen de marca y marketing, el hecho de que parte de los pasajeros de estas aerolíneas estén dispuestos a aceptar precios ligeramente mayores si ello ayuda al uso y viabilidad de combustibles alternativos y renovables, y a compromisos como el firmado por las aerolíneas estadounidenses que pretende reducir las emisiones de CO₂ para 2050 a la mitad de lo que emitieron en 2005.

4.1. Propiedades de relevancia para combustibles de aviación

Para considerar la viabilidad de un combustible para su uso en aviación hemos de analizar si el combustible es capaz de realizar el ciclo termodinámico de un motor a reacción comercial con unas prestaciones aceptables para su uso esperado. Además, debemos asegurar que el combustible sea compatible y seguro siendo operado por los sistemas existentes actualmente.

Los largos tiempos de desarrollo en el sector de la aviación, así como la larga vida útil de las aeronaves comerciales hacen que los nuevos combustibles tengan que estar dentro de los márgenes de operación de los sistemas de los aviones actuales (motores, depósitos de combustible, líneas de combustible).

Así mismo tiempo, la compatibilidad con la infraestructura existente en los aeropuertos actualmente también es vital.

Las propiedades más importantes para ello son:

- Energía específica: energía por unidad de masa, una mayor energía específica permite un menor peso de despegue. Esto supone una mayor capacidad de carga o un mayor rango. También mejora el consumo de combustible durante el vuelo ya que este está ligado al peso de la aeronave.
- Densidad de energía: energía por unidad de volumen, relevante para misiones cuyo factor limitante sea el volumen. También para operaciones militares que incluyan repostaje durante el vuelo.
- Estabilidad térmica: capacidad del combustible para resistir cambios químicos por efecto de la temperatura, una mayor estabilidad térmica implica una menor degradación del combustible y una menor posibilidad de formación de depósitos sólido de coque. Esta propiedad es crucial para la seguridad y el correcto funcionamiento del motor, ya que un combustible con baja estabilidad térmica puede obstruir las líneas de combustible o los inyectores.
- Emisiones: además de las emisiones normales de gases (que son relevantes para el impacto medioambiental) en el campo de la aviación son relevantes las emisiones de partículas, ya que un exceso de emisiones de partículas puede conllevar un mayor deterioro del motor, y por tanto una necesidad de

un mantenimiento más frecuente. Por ello, combustibles con una combustión más limpia son preferibles.

- Punto de congelación: Un punto de congelación bajo es esencial para vuelos a gran altitud, donde la temperatura ambiente ronda los 60°C bajo cero.
- Viscosidad: relevante para un flujo adecuado, especialmente a bajas temperaturas
- Densidad: es el principal factor que influye en la densidad de energía, ya que la densidad del combustible varía más que la energía específica.
- Punto de ignición: temperatura mínima necesaria para que un combustible empiece a arder y se mantenga sin un aporte de calor externo. Un punto de ignición lo suficientemente alto garantiza una manipulación segura del combustible
- Temperatura de destilación: Temperatura a la que un combustible se convierte en vapor, una temperatura de destilación apropiada garantiza una volatilidad adecuada.
- Número de cetano derivado (DCN en inglés): Es una medida de la calidad de la ignición del combustible, es inversamente proporcional al tiempo que transcurre entre el inicio de la inyección y el inicio de la combustión.
- Concentración de aromáticos: Algunos combustibles con un alto componente de aromáticos pueden causar una expansión en algunos componentes como juntas tóricas y sellos. Por tanto, para evitar posibles fugas se debe garantizar un contenido mínimo en aromáticos.
- Tensión superficial: una tensión superficial demasiado alta puede reducir la atomización del combustible al ser inyectado en la cámara de combustión, dificultando así la combustión y afectando al rendimiento del motor.
- La energía específica, la estabilidad térmica, viscosidad, densidad y las temperaturas de congelación, ignición y destilación están incluidas en la norma ASTM D1655, la cual regula las especificaciones para los combustibles de aviación civil Jet A y Jet A-1.

Además de esto, la existencia de trazas o impurezas en los combustibles puede afectar a la lubricidad, corrosividad, estabilidad e incluso a la conductividad eléctrica.

4.2. Familias de moléculas en combustibles de aviación

Los combustibles de aviación tradicionales están formados por cadenas de carbono de entre 7 y 18 carbonos de longitud. La gran mayoría de estas cadenas pertenece a cuatro familias de moléculas: n-alcenos, iso-alcenos, cicloalcenos y aromáticos (figura 2).

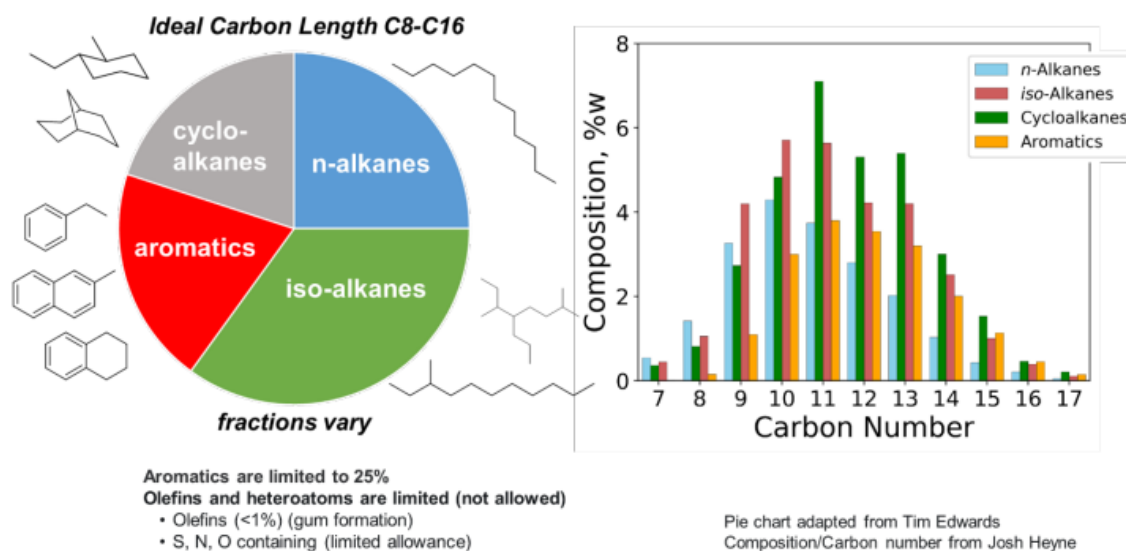


Figura 2: Composición de un combustible Jet A medio (POSF 10325) (Edwards 2017).

4.2.1. N-alcenos e iso-alcenos

Estas familias suelen tener una alta energía específica, una densidad de energía menor en comparación con las otras familias y una gran estabilidad térmica. Conjuntamente, suponen aproximadamente un 55-60 % de los combustibles tradicionales. La proporción que pueden representar en nuevos combustibles está limitada por las especificaciones de densidad. Un incremento en la ramificación reduce el punto de congelación, pero también reduce el DCN (Número de Cetano Derivado).

4.2.2. Aromáticos

Los aromáticos poseen una buena densidad de energía pero tienen una pobre energía específica, además de ser los principales causante de las emisiones de partículas como hollín. Por ello están limitados a representar un 25% del combustible.

Cuando las juntas tóricas y los sellos de nitrilo de los aviones han sido expuestas a combustibles con un alto contenido de aromáticos, estas tienden a expandirse. Por

ello tradicionalmente se consideraban necesarios en una cierta proporción en cualquier nuevo combustible alternativo para evitar posibles fugas. Boeing demostró recientemente que es posible utilizar un combustible sin contenido en aromáticos en un motor que no había sido expuesto a combustibles con aromáticos. De la misma forma, actualmente hay investigaciones sobre la viabilidad de usar ciertos cicloalcanos para sellar las juntas expandidas, pudiendo sustituir así a los aromáticos.

4.2.3. *Cicloalcanos*

Los cicloalcanos son cadenas circulares de carbonos como los aromáticos, pero a diferencia de estos solo poseen enlaces simples. La familia de cicloalcanos engloba a una amplia variedad de moléculas, por ello, algunas propiedades pueden variar de forma drástica entre dos compuestos cicloalcanos distintos. Los cicloalcanos suelen tener una densidad de energía mayor al compararla con combustible Jet A convencional. Los cicloalcanos encontrados en combustibles de aviación pueden ser monocíclicos o bicíclicos, siendo más comunes los primeros. Los monocíclicos destacan por una alta densidad y energía específica, por uno punto de congelación bajo y una temperatura de ignición alta. Los bicíclicos presentan una alta densidad de energía y una mayor estabilidad térmica.

Además, como se ha mencionado anteriormente, algunos cicloalcanos (monocíclicos y decalinos) pueden reemplazar a los aromáticos en su papel para sellar posibles fugas.

		<i>n</i> -Alkanes	Iso-Alkanes Weakly Branched	Iso-Alkanes Strongly Branched	Cycloalkanes Monocyclic	Cycloalkanes Fused Bicyclic	Aromatics
Performance	Specific energy	++	++	++	+	0	-
	Energy density	-	-	-	+	++	++
	Thermal stability	+	+	+	+	+	
	Sooting	++	++	++	+	+	--
Operability	DCN	++	+	-			-
	Density	-	-	-	+	++	+
	Freeze point	-	+/-	+	+	+	+
	Sooting	++	++	++	+	+	--

Figura 3: *Propiedades de combustibles y su relación con las estructuras moleculares*. Adaptado de "Sustainable Aviation Fuel: Review of Technical Pathways" Holladay, J. (2020)

De cara al futuro, parece que el objetivo de la industria de los combustibles de aviación alternativos pasa por reducir el contenido en aromáticos e incrementar el de iso-alcanos y cicloalcanos.

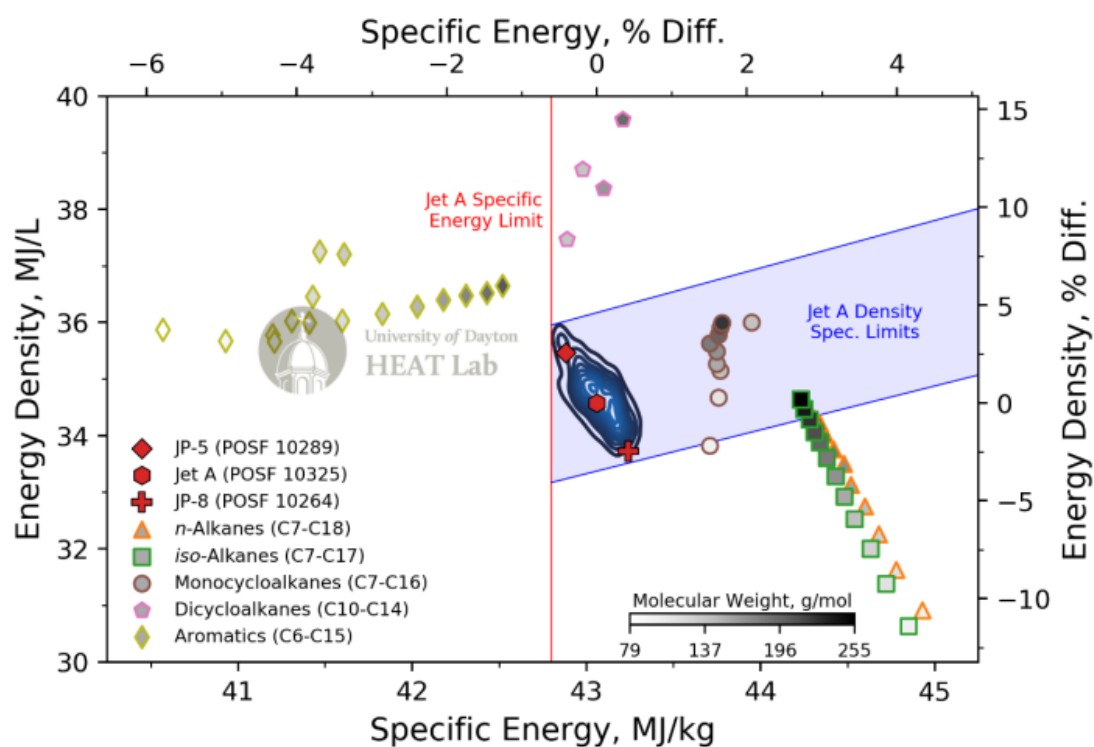


Figura 4: Densidad de energía y energía específica de varios hidrocarburos. Adaptado de "Sustainable Aviation Fuel: Review of Technical Pathways" Holladay, J. (2020)

4.3. Jet A-1 características

Según la empresa petrolera española Exolum, estos son las normativas que definen el combustible Jet A-1:



La energía mueve el mundo,
nosotros movemos la energía.

Especificaciones de producto Queroseno de Aviación JET A-1

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LÍMITES	MÉTODOS DE ENSAYO (1)	
			NORMAS ASTM	NORMAS IP
Aspecto visual		claro y brillante; no se debe apreciar visualmente materia en suspensión ni agua libre a temperatura ambiente	Visual	
Color Saybolt (2)	escala norma	informar	D 156 D 6045	
Contaminación por partículas (3) o Partículas por canal (4)		máximo 1,0	D 5452	IP 423
$\geq 4 \mu\text{m(c)}$ $\geq 6 \mu\text{m(c)}$ $\geq 14 \mu\text{m(c)}$ $\geq 21 \mu\text{m(c)}$ $\geq 25 \mu\text{m(c)}$ $\geq 30 \mu\text{m(c)}$	Partículas por canal & Código ISO	Partículas canal informar Partículas por canal & Código ISO informar Partículas por canal & Código ISO informar Partículas por canal & Código ISO informar Partículas por canal & Código ISO informar Partículas por canal & Código ISO informar		IP 565 IP 577
Acidez total	mg KOH/g	máximo 0,015	D 3242	IP 354
Tipos de hidrocarburos aromáticos: (5 y 6)				
Aromáticos o Aromáticos totales	% V/V	máximo 25,0	D 1319	IP 156
	% V/V	máximo 26,5	D 6379	IP 436
Contenido de azufre total	% m/m	máximo 0,30		IP 336
Azufre mercaptano (7) o Doctor Test	% m/m	máximo 0,0030 Doctor Negativo	D 3227	IP 342 IP 30
Componentes de refino, en el punto de fabricación (8):				
Componentes no hidroprocesados	% V/V	informar		
Componentes ligeramente hidroprocesados	% V/V	informar		
Componentes severamente hidroprocesados	% V/V	informar		
Componentes sintéticos (9)	% V/V	informar		
Destilación (10):			D 86	IP 123
Punto inicial	°C	informar		
10 % V/V recogido	°C	máximo 205,0		
50 % V/V recogido	°C	informar		
90 % V/V recogido	°C	informar		
Punto final	°C	máximo 300,0		
Residuo	% V/V	máximo 1,5		
Pérdida	% V/V	máximo 1,5		
Punto de inflamación	°C	mínimo 38,0		IP 170
Densidad a 15 °C	kg/m³	775,0 a 840,0	D 4052	IP 365
Punto de congelación (11)	°C	máximo -47,0	D 2386	IP 16
Viscosidad a -20 °C	mm²/s	máximo 8,000	D 445	IP 71
Punto de humo (12) o	mm	mínimo 25,0	D 1322	IP 598
Punto de humo (12) y	mm	mínimo 18,0	D 1322	IP 598
Naftalénicos	% V/V	máximo 3,00	D 1840	
Calor de combustión	MJ/kg	mínimo 42,80	(13)	
Corrosión al cobre (14)	escala norma	máximo 1b	D 130	IP 154

Figura 5: Especificaciones de Queroseno de Aviación Jet A-1. ([Microsoft Word - QUEROSENO AVIACION323N JETA1 issue 12.docx](#)) (exolum.com)

Algunos de los límites de mayor relevancia para este estudio son la composición máxima de aromáticos (26,5%), el contenido de azufre máximo (0,3%), densidad a 15°C (0,775-0,84 g/cm³) y el punto de congelación máximo (-47°C).

5. Metodología y materiales

5.1. Combustibles analizados

Las muestras analizadas fueron obtenidas por mi tutora Eloísa Torres y sus compañeros de investigación en la universidad de Maribor (Eslovenia) a partir de residuos de HDPE y LDPE. A continuación, se exponen y describen los combustibles examinados y cómo se obtuvieron.

En algunos casos, las muestras son nombradas con la fecha en la que fueron producidas, en otros casos, cuando se obtienen varias fracciones en un mismo proceso el criterio para nombrar las muestras es la masa de catalizador (zeolita) utilizada para la pirólisis.

Todos los residuos fueron lavados para eliminar impurezas y trituradas hasta formar una pasta (excepto la primera). Posteriormente estos residuos se sometían al proceso de pirólisis en un reactor pirolítico de cama fija. Este aparato trabajaba en lotes discretos, nunca de forma continua. Este reactor permite controlar la temperatura del proceso mediante una resistencia eléctrica y un ventilador.

En todos los casos los residuos fueron sometidos a un precalentamiento previo de 10 minutos de duración.

Además de los combustibles experimentales, se ensayará también combustible de aviación convencional Jet A-1 de Repsol para tener una referencia con la cual comparar el resto de muestras.

Muestras 20-21/6

Estas muestras se obtuvieron a partir de 200 g de HDPE, que fueron sometidos a cuatro pasos:

Paso 1: Pirólisis térmica (en ausencia de catalizador) a aproximadamente 360°C durante 2,1 horas

Paso 2: Pirólisis catalítica con un 10% de zeolita a 260°C durante 1,6 horas. Al no haber sido triturado, el HDPE seguía siendo un bloque macizo y por tanto la zeolita

solo había reaccionado con la capa superior. De este paso se obtuvo una muestra que fue nombrada 20/6 2. El bloque de plástico resultante se sometió a otra pirólisis catalítica después de romperlo para facilitar su mezcla con el catalizador.

Paso 3: Pirólisis catalítica a 264°C durante 0,83 horas. No se obtuvo líquido por lo que se sometió el resultado de este paso a un nuevo proceso a mayor temperatura.

Paso 4: Pirólisis catalítica a 334,5°C durante 2,8 horas. El resultado líquido se denominó muestra 21/6 4.

Muestras 26-27/6

Estas muestras fueron obtenidas partiendo de 100 g de HDPE blanco después de someterlos a dos pasos:

Paso 1: Pirólisis térmica a una temperatura máxima de 406°C durante 1,38 horas.

Paso 2: Pirólisis catalítica del char del paso 1 junto con una masa de zeolita igual al 10% de la masa de char (ratio 10:1) durante 1,45 horas. En este paso se fue aumentando la temperatura progresivamente, obteniendo varias fracciones en distintos puntos del proceso.

Primera fracción: se obtuvo a una temperatura de 332°C. Se denomina 27/6 2F1.

Segunda fracción: se obtuvo a una temperatura de 390°C. Se denomina 27/6 2F2.

Tercera fracción: se obtuvo a una temperatura de 425°C. Se denomina 27/6 2F3.

Muestras 28-29/6

Estas muestras fueron obtenidas a partir de 100 g de HDPE blanco después de dos pasos:

Paso 1: Pirólisis térmica incrementando la temperatura gradualmente hasta que se estabilizó alrededor de los 373°C. Este paso tuvo una duración de 2,72 horas y se

obtuvo una muestra líquida denominada 28/6 1F1 además de char para el segundo paso.

Paso 2: Pirólisis catalítica con zeolita en una proporción de 10:1 durante 2,35 horas. En este paso se obtuvieron varias fracciones:

Primera fracción: Se obtuvo a 330°C de temperatura. Se denomina 29/6 2F1

Segunda fracción: Se obtuvo a 385°C de temperatura. Se denomina 29/6 2F2. De esta fracción se obtuvo una cantidad de líquido suficiente para varios botes, uno de ellos fue cubierto con papel albal para experimentar sobre la hipótesis de si la exposición prolongada de estas muestras a luz pudiera modificar las características. Por tanto se decidió experimentar también este bote que había permanecido cubierto en papel albal durante aproximadamente un año. Esta muestra se denomina 29/6 2F2B.

Tercera fracción: Se obtuvo a 398°C de temperatura. Se denomina 29/6 2F3

Muestras LDPE

Estas muestras fueron generadas en Maribor partiendo de plásticos LDPE en lugar de HDPE. No ha sido posible obtener información tan concreta de su proceso de obtención como las muestras anteriores, pero se conoce que fueron generadas usando pirólisis en dos pasos (pirólisis térmica y catalítica), el segundo paso se realizó usando 10 g de zeolita por cada 100 g de residuo plástico. En total se obtuvieron siete fracciones durante el proceso completo que fueron denominadas LDPE 10g F1, LDPE 10g F2, LDPE 10g F3, LDPE 10g F4, LDPE 10g F5, LDPE 10g F6 y LDPE 10g F7.

5.2. Ensayos realizados

5.2.1. Análisis de composición química

Para conocer la composición química de las muestras se ha hecho recurrido al CICT (Centro de Investigación Científico Técnica) situado en el edificio A2. Entre su catálogo de servicios se encuentra el Espectrómetro de masas GC-QOrbitrap alta resolución con código DM11. Para ello utiliza un espectrómetro de masas Thermo Orbitrap Exploris GC 240 unido a un cromatógrafo de gases Thermo Trace GC 1610.



Figura 6: espectrómetro de masas Thermo Orbitrap Exploris GC 240 (izquierda) y cromatógrafo de gases Thermo Trace GC 1610 (derecha).

Para un correcto funcionamiento del equipo las muestras a ensayar no deben contener partículas, por lo tanto, es necesario filtrarlas. En este caso se emplearon filtros FILTER-LAB 0.45 μm , jeringuillas y pipetas de plástico.



Figura 7: Filtro FILTER-LAB 0.45 μm

Una vez filtradas, las muestras se fueron enviadas al CICT para la realización del ensayo.



Figura 8: Muestras filtradas

Los resultados obtenidos se muestran en un PDF y en un Excel. El PDF contiene gráficas (una para cada compuesto químico), el Excel contiene las mismas gráficas en la primera hoja y una tabla con las proporciones más relevantes de cada compuesto químico.

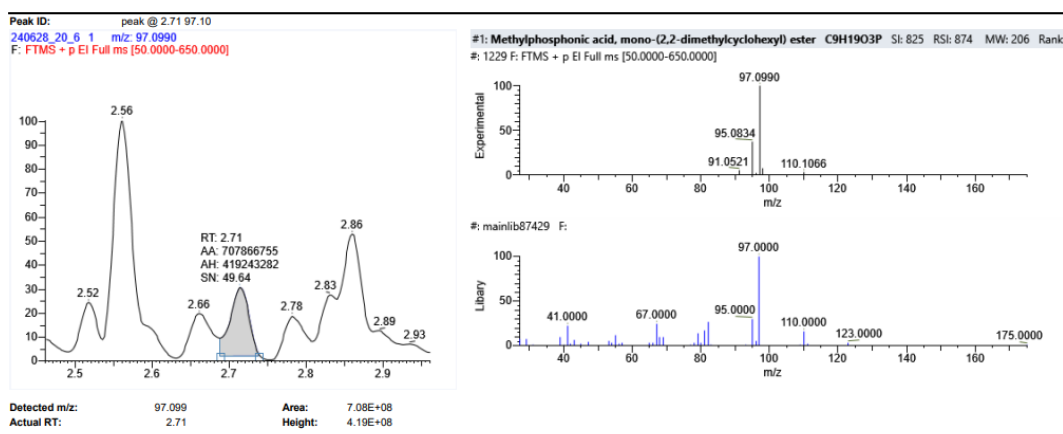


Figura 9: Gráfica de un compuesto químico

Peak ID	m/z	RT	Area	Height	Match Result Name	Formula	SI/Dot Product	RSI/Rev Dot	Library Prob %	Library Score
peak @ 1.68 57.07	57.07	1.68	2895446987	2243715590	1,3-Propanediamine	C3H10N2	807	841	0	
peak @ 2.27 91.05	91.05	2.27	2107644538	1475184333	Benzyl 2-chloroethyl sulfone	C9H11ClO2S	695	783	0	
peak @ 2.36 70.08	70.08	2.36	2770450641	1005353725	Chloroacetic acid, octyl ester	C10H19ClO2	679	679	0	
peak @ 2.71 97.10	97.10	2.71	707866754.6	419243281.5	Methylphosphonic acid, mono-(2,2-dimethylcyclohexyl) ester	C9H19O3P	825	874	1	
peak @ 2.81 57.07	57.07	2.81	188386497.1	96354816.46	1-Benzoyloxycarbonyl-4-piperidinamine, N-pe	C16H17F5N2O3	482	497	13	
peak @ 2.83 111.11	111.11	2.83	729921167.8	525226953.5	Bis(3,3,5,5-tetramethylcyclohexyl) ethylpho	C22H43O3P	610	610	11	
peak @ 2.83 69.07	69.07	2.83	5212260640	2099303315	Heptafluorobutyric acid, cyclopentyl ester	C9H9F7O2	732	767	0	
peak @ 3.03 55.05	55.05	3.03	4601550532	1751585921	1-Cyclopentylethanol, chlorodifluoroacetate	C9H13ClF2O2	628	640	2	
peak @ 3.05 109.10	109.10	3.05	569198333.7	319146070.2	Diethylmalonic acid, monochloride, 2-fluoro	C14H16ClFO3	814	864	2	
peak @ 3.14 84.09	84.09	3.14	1267648873	386294454.8	Benzamide, N-(2-piperidinylmethyl)-2,5-bis(	C17H20F6N2O3	665	719	2	
peak @ 3.19 96.09	96.09	3.19	237701470.9	111772507.2	Lifibrate	C20H21Cl2NO4	436	436	0	
peak @ 3.28 97.10	97.10	3.28	2678941111	1373238344	Succinic acid, cyclohexylmethyl 3,5-dichlor	C17H20Cl2O4	593	596	0	
peak @ 3.29 83.08	83.08	3.29	445779597.3	370201311.9	Lomustine	C9H16ClN3O2	665	668	3	
peak @ 3.30 91.05	91.05	3.3	7147331897	4290121681	Ethyl 2-(benzylamino)-2-(2-chloroacetamido	C14H16ClF3N2O3	730	770	0	
peak @ 3.36 67.05	67.05	3.36	1873509521	526514334.6	(7,7-Dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]hept-1-yl)-	C10H15ClO3S	586	590	0	
peak @ 3.37 70.08	70.08	3.37	393694715.3	380330315.2	1-Methyl-3-piperidinamine, N-trifluoroacetyl-	C8H13F3N2O	633	633	1	

Figura 10: Ejemplo de hoja de cálculo con los resultados del espectrómetro

Para interpretar los resultados se desarrolló un código de Matlab partiendo de un código para Mathematica Wolfram existente para la máquina precursora a esta en el CICT (DM01), el cuál utilizaba los valores de la columna área para calcular la proporción de cada compuesto. El código grafica las proporciones que representan las cadenas en función de su número de carbono

Este código viene acompañado de un segundo código que clasifica los compuestos en familias y grafica que proporción representa cada una. Este segundo código se realizó con ayuda de una IA, concretamente del modelo Claude 3.5 Sonnet.

```

clear all; close all;
nombre = input('Introduce el nombre para guardar las gráficas: ', 's');
filename = 'Unknown Screening High Density
Report_240614_LDPE_10g_F7_20240618121600.xlsx';
sheetname = 'Sheet2_240614_LDPE_10g_F7';
[num, txt, raw] = xlsread(filename, sheetname);

% Selecciona la columna 7 y las filas a partir de la 12
columna4 = num(4:end, 4);
columna7 = raw(12:end-1, 7);
columna6 = raw(12:end-1, 6);

% Convierte los valores de la columna 7 a cadenas de caracteres
numeros_entre_C_y_H = zeros(size(columna7));
sumatorio = zeros(60,1);
Area_total = sum(columna4);

% Itera a través de cada cadena
for i = 1:length(columna7)
    % Encuentra la posición de la "C" y la "H" en la cadena
    pos_C = strfind(columna7{i}, 'C');
    pos_H = strfind(columna7{i}, 'H');
    pos_D = strfind(columna7{i}, 'D');
    if isempty(pos_H) %En algunos casos el equipo detectaba deuterio
        pos_H = pos_D;
    end

    % Extrae el número entre la "C" y la "H", el número de carbonos
    numero = str2double(columna7{i}(pos_C+1:pos_H-1));
    sumatorio(numero) = sumatorio(numero) +columna4(i);

    % Almacena el número en el vector
    numeros_entre_C_y_H(i) = numero;
end

%Suma el valor de área del compuesto a la posición del vector que
%corresponda por número de carbono
j=1;
for i = 1:length(sumatorio)
    if (sumatorio(i) ~= 0)
        resultado(j) = sumatorio(i)/Area_total*100;
        NCarbono(j) = i;
        j=j+1;
    end
end

%Genera y guarda un gráfico de barras con los datos obtenidos de numero de
%carbono
figure;
bar(NCarbono, resultado)
xlabel('Nº Carbono')
ylabel('Valor (%)')

```

```
savefig(['N_Carbono_LDPE_', nombre, '.fig']);  
saveas(gcf, ['N_Carbono_LDPE_', nombre, '.png']);  
  
%Llama a otro script que clasifica los compuestos por la familia de  
%moléculas a la que pertenece  
Clasificador
```

```
% Define las listas de familias
compounds = columna6;
Aromatico = 0;
Cicloalcano = 0;
Alcano = 0;
Alqueno = 0;
Alquino = 0;
Alcohol = 0;
Dieno = 0;
Amina = 0;
Ester = 0;
Aldehido = 0;
Otro = 0;

% Clasifica componentes
classifications = cellfun(@classifyCompound, compounds, 'UniformOutput', false);

% Muestra los resultados por pantalla
for i = 1:length(compounds)
    fprintf('%s: %s\n', compounds{i}, classifications{i});
end

% Cuenta el número de compuestos en cada familia
types = unique(classifications);
typeCounts = cellfun(@(x) sum(strcmp(classifications, x)), types);

% Muestra por pantalla el número de compuestos en cada familia
fprintf('\nResumen:\n');
for i = 1:length(types)
    fprintf('%s: %d\n', types{i}, typeCounts{i});
end

%Calcula el sumatorio de las áreas en cada familia de compuestos
for i = 1:length(compounds)
    switch classifications{i}
        case 'Aromatic'
            Aromatico = Aromatico + columna4(i)/Area_total*100;
        case 'Cycloalkane'
            Cicloalcano = Cicloalcano + columna4(i)/Area_total*100;
        case 'Alkane'
            Alcano = Alcano + columna4(i)/Area_total*100;
        case 'Alkene'
            Alqueno = Alqueno + columna4(i)/Area_total*100;
        case 'Alkyne'
            Alquino = Alquino + columna4(i)/Area_total*100;
        case 'Alcohol'
            Alcohol = Alcohol + columna4(i)/Area_total*100;
        case 'Diene'
            Dieno = Dieno + columna4(i)/Area_total*100;
        case 'Amine'
            Amina = Amina + columna4(i)/Area_total*100;
        case 'Ester'
            Ester = Ester + columna4(i)/Area_total*100;
```

```

for i = 1:length(textObjs)
    percentage = typeValues(i) / sum(typeValues) * 100;
    if (percentage < minPercentage)
        k=k+1;
        textObjs(i).Position = (1+0.1*mod(k,3)) * textObjs(i).Position;
    else
        textObjs(i).String = sprintf('%.1f%%', percentage);
    end
end

% Añade una leyenda al gráfico y guarda la gráfica
legend(cellfun(@(x) displayLabels(x), typeNames, 'UniformOutput', false),
'Location', 'eastoutside', 'Interpreter', 'none');
set(gcf, 'Position', get(0, 'Screensize'));
savefig(['Pie_Chart_LDPE_', nombre, '.fig']);
saveas(gcf, ['Pie_Chart_LDPE_', nombre, '.png']);

% Escribe por pantalla los valores de los sumatorios
fprintf('\nSuma de valores para cada tipo:\n');
for i = 1:length(typeNames)
    fprintf('%s: %.4f\n', displayLabels(typeNames{i}), typeValues(i));
end

% Función que clasifica los componentes
function type = classifyCompound(compound)
    % Convierte todo a minúsculas
    compound = lower(compound);

    % Busca aromáticos
    if contains(compound, {'phen', 'benz', 'naphth', 'anthrac'}) && ...
        ~contains(compound, {'tetrahydro', 'dihydro'})
        type = 'Aromatic';
    % Busca cicloalcanos
    elseif contains(compound, {'cyclo', 'bicyclo'}) && ...
        ~contains(compound, {'ene', 'yne', 'ol', 'acid', 'ester'})
        type = 'Cycloalkane';
    % Busca alcanos
    elseif contains(compound, 'ane') && ...
        ~contains(compound, {'cyclo', 'bicyclo', 'ene', 'yne', 'ol', 'acid',
'ester'})
        type = 'Alkane';
    % Busca alquenos
    elseif contains(compound, 'ene') && ~contains(compound, 'diene')
        type = 'Alkene';
    % Busca alquinos
    elseif contains(compound, 'yne')
        type = 'Alkyne';
    % Busca alcoholes
    elseif contains(compound, 'ol') && ~contains(compound, 'ester')
        type = 'Alcohol';
    % Busca dienos
    elseif contains(compound, 'diene')
        type = 'Diene';

```

```
% Busca aminas
elseif contains(compound, {'amine', 'amino'})
    type = 'Amine';
% Busca ésteres
elseif contains(compound, {'ester', 'oate', 'formate', 'acetate'})
    type = 'Ester';
% Busca aldéhididos
elseif contains(compound, 'al') && ~contains(compound, {'alcohol', 'aldehyde'})
    type = 'Aldehyde';
else
    type = 'Other';
end
end
end
```

Los resultados obtenidos con este segundo código son bastante extraños, por lo que aún necesita más refinamiento y las gráficas generadas deben tomarse únicamente como referencia.

5.2.2. *Análisis elemental con analizador elemental automático CHNS 2*

Un análisis elemental es un tipo de análisis químico cuyo objetivo es determinar la composición elemental de una muestra. Este tipo de análisis se centra en identificar la presencia y cuantificar la cantidad de elementos químicos individuales. Para la realización de ensayos en las muestras se ha utilizado el equipo disponible en el CICT, el cual es capaz de determinar la presencia y la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en la muestra.

El CICT cuenta con un analizador elemental modelo TruSpec Micro de Leco, que utiliza la técnica de combustión total de la muestra.



Figura 11: *Analizador elemental automático CHNS 2*

Este equipo está compuesto por un horno de combustión primario, donde se deposita la muestra para su combustión instantánea y un horno de postcombustión secundario que es el encargado de retener el exceso de oxígeno. Ambos hornos pueden alcanzar una temperatura de 1100°C y cuentan con un control de temperatura programable.



Figura 12: *horno primario (derecha) y secundario (izquierda)*

Este dispositivo utiliza distintos métodos para detectar los distintos elementos:

Carbono: detector selectivo de absorción IR de CO_2 . Permite detectar carbono en un rango de 0.002% a 100% del contenido total del elemento en la muestra.

Hidrógeno: detector selectivo de absorción IR de H_2O . Permite detectar hidrógeno en un rango de 0.02% a 50% del contenido total del elemento en la muestra.

Nitrógeno: detector de termoconductividad diferencial TOD. Con un rango de 0.02% a 50% del contenido total del elemento en la muestra.

Azufre: detector selectivo de absorción IR de SO_2 . Con un rango de 0.04% a 65% del contenido total del elemento en la muestra

El procedimiento del ensayo es el siguiente: primero se toman muestras de entre 1 y 5 mg, se pesan en una microbalanza electrónica Mettler Toledo MX5, se insertan

en una cápsula de plata y se colocan en el cargador automático. El equipo introduce las muestras de forma automática al horno primario donde se produce la combustión. Los gases producidos por la combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2) son transportados por el gas portador (helio) a los distintos sensores para cada gas, los cuales generan una señal proporcional a la concentración de estos gases en la mezcla.

Para hacer una secuencia de ensayos se empieza analizando cápsulas de plata vacías o “blancos” hasta que el valor obtenido de nitrógeno se estabilice. Después se analizan cuatro patrones con composición conocida para asegurar una correcta calibración del aparato. Tras esto se puede proceder a analizar las muestras, cada cierto número de muestras se introduce un patrón para garantizar los resultados obtenidos.

A pesar de ser un ensayo destructivo, la cantidad de muestra utilizada es lo suficientemente pequeña (entre 1 y 5 mg) como para poder obtener de vuelta prácticamente el total de la muestra enviada al CICT.

Este ensayo es llevado a cabo por expertos del CICT, a su conclusión los resultados son compartidos en un Excel que incluye los resultados de los patrones. Dada la naturaleza de las muestras analizadas, podemos asumir que en el caso en el cual la suma de los cuatro elementos detectables por este analizador (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre) no llegue al 100 %, la proporción faltante sea oxígeno. Debido a la incertidumbre en la medida, a veces la suma de los cuatro elementos puede ser superior al 100 %. Esto indicaría una ausencia de oxígeno en la muestra.

5.2.3. *Ensayo de densidad*

El ensayo de densidad se ha llevado a cabo utilizando un densímetro marca Mettler Toledo modelo D4. Este dispositivo permite medir la densidad de un líquido con una precisión de hasta $0,0001 \text{ g/cm}^3$ de forma automática en a distintas temperaturas en un rango de 0 a 95°C gracias a su control de temperatura. El densímetro también incluye una cámara interna que retransmite en tiempo real el estado de la probeta de medida, permitiendo observar cuando está llena la probeta o si se han formado burbujas que puedan afectar a la medida.

Para llevar a cabo el ensayo se han utilizado los siguientes materiales:

- Jeringuilla
- Filtro FILTER-LAB 0.45 μm .
- Etanol: el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) es compuesto orgánico volátil, también conocido como alcohol etílico es utilizado ampliamente diversas aplicaciones industriales, científicas y médicas. En este caso se utiliza para limpiar el densímetro entre muestra y muestra debido a ser un solvente eficaz, no corrosivo y volátil.
- Acetona: la acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) es otro compuesto orgánico aún más volátil que el etanol. También es empleado en la limpieza del densímetro ya que, al igual que el etanol es un solvente potente y volátil. Además de tener una gran capacidad de disolución y de ser especialmente eficaz contra grasas y aceites.

En caso de que la muestra tenga partículas en suspensión es recomendable y a veces necesario filtrarla antes de introducirla en el densímetro, ya que el densímetro cuenta con una cámara capaz de detectar estas partículas y no tomará ninguna medida hasta que considere la muestra libre de partículas y burbujas.

Es posible programar las medidas y procesos que el equipo debe realizar, en este densímetro ya se encontraba programado un programa consistente en tres medidas tomadas cada 5°C en el rango completo del densímetro (0°C - 95°C), seguido de una secuencia de limpieza. Este programa se denomina S002. Debido a la naturaleza de las muestras se decidió evitar el rango superior de temperaturas que puede alcanzar el equipo para limitar el riesgo de quemar o evaporar las muestras. Por tanto se realizó un nuevo programa que replica lo que hace el programa anterior pero subiendo hasta solo 70°C , seguido de la secuencia de limpieza. Este programa se llamó S003. Para comenzar el ensayo se selecciona dicho programa.

Debido al reducido volumen disponible de cada muestra, el proceso de filtrado se realizó directamente sobre la jeringuilla usada para insertar el líquido en el densímetro.



Figura 13: *Proceso de filtrado directamente sobre la segunda jeringuilla*

Una vez se tiene la muestra filtrada en la jeringuilla, esta se coloca en la entrada del densímetro y se inserta el líquido con cuidado de no generar burbujas. Este proceso se puede monitorizar mediante la cámara interna del densímetro.

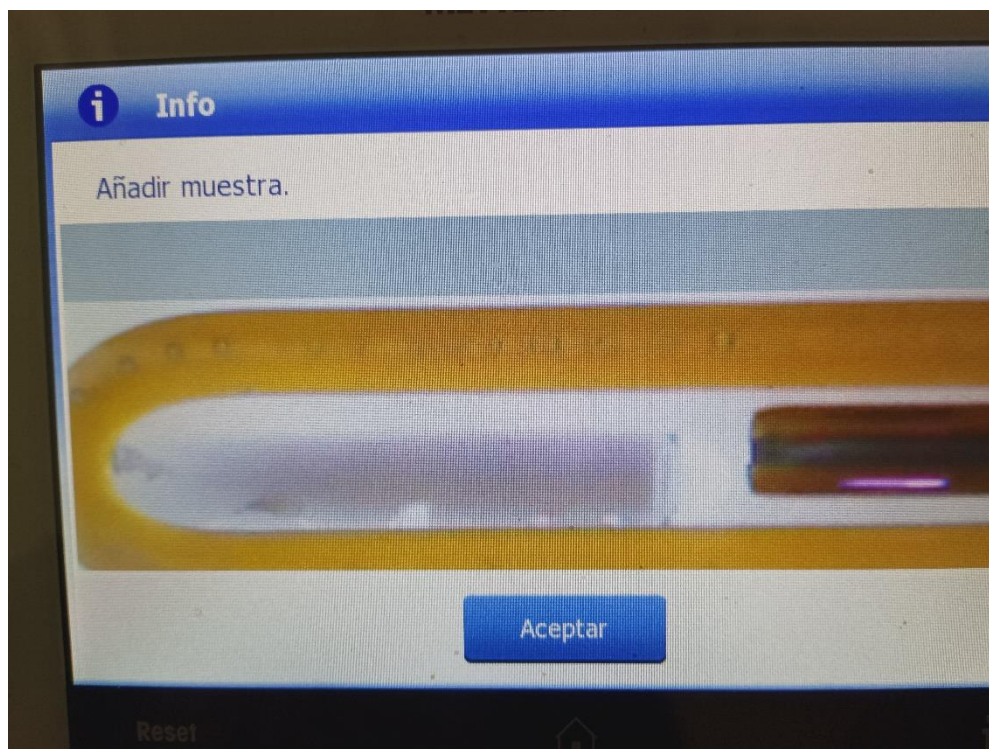


Figura 14: Densímetro detectando burbujas

Se continúa insertando el líquido hasta que se llene por completo el conducto, una vez el equipo detecte que la probeta está completamente llena y no perciba la presencia de burbujas o partículas, aparecerá un tic verde en la esquina superior derecha donde anteriormente había una señal de advertencia. Una vez aparezca el tic verde, el equipo está listo para tomar la medida.

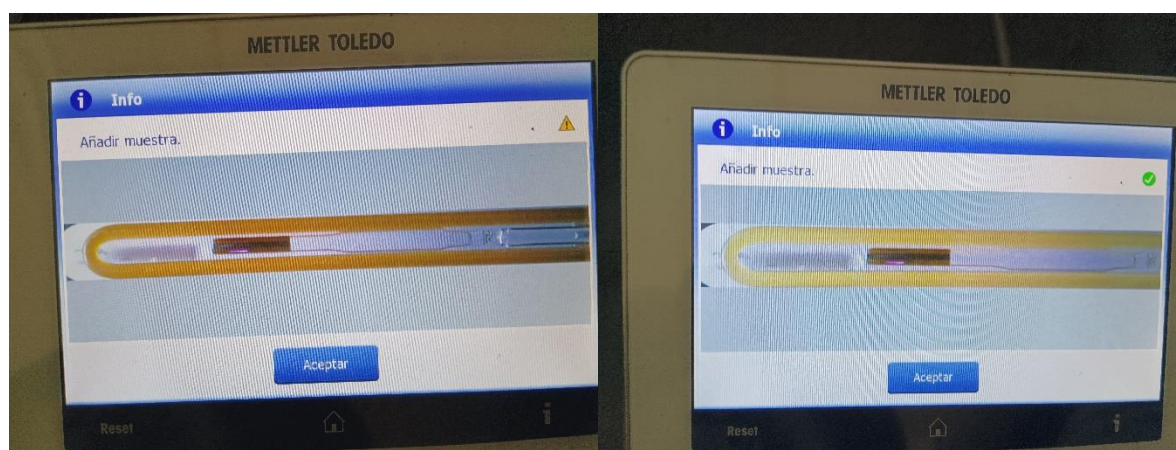


Figura 15: Densímetro no preparado para medir (izquierda) y densímetro preparado para medir (derecha)

Cuando se hayan tomado todas las medidas programadas se iniciará la secuencia de lavado (también es posible interrumpir un programa y seleccionar manualmente la secuencia de lavado si fuese necesario). La secuencia de lavado

consiste en la expulsión del líquido ensayado, un primer lavado con etanol, un segundo lavado con acetona y un secado utilizando la bomba de secado integrada en el aparato.

En algunos casos el densímetro no consideraba suficientemente limpia una muestra ya filtrada por lo que no se podía hacer el ensayo, en otros casos el equipo daba error por el mismo motivo al llegar a una cierta temperatura. Por estos motivos y por escasez de tiempo no se realizó esta medida a todas las muestras.

5.2.4. *Punto de congelación*

Para medir el punto de congelación de los combustibles se ha diseñado un experimento consistente en introducir las muestras en hielo seco en un bote con un termopar. Dejar que las muestras se enfríen comprobando manualmente si estas se han congelado. En caso de no conocer con exactitud el punto en el que la muestra se ha congelado, el experimento se puede repetir hasta reducir el rango hasta un margen aceptable.

Para este experimento son necesarios los siguientes materiales:

- Hielo seco: El hielo seco es el resultado de la congelación de dióxido de carbono, obtenido mediante la condensación y posterior congelación del gas a temperaturas extremadamente bajas. Sólido blanco y opaco, tiene una temperatura de fusión de $-78,5^{\circ}\text{C}$, temperatura que mantendrá todo el tiempo que dure su cambio de fase. Para trabajar con hielo seco se deben tomar algunas precauciones como el uso de guantes, evitar cualquier contacto con la piel y asegurarse de contar con una ventilación adecuada para evitar la acumulación de dióxido de carbono.

El hielo seco ha sido obtenido del CICT, quienes también nos han facilitado una caja aislante en la cual llevar a cabo el experimento. La cantidad de hielo seco utilizada puede mantenerse en estado sólido durante más de un día.



Figura 16: *Hielo seco y caja aislante*

- Guantes criogénicos: guantes aislantes específicamente preparados para prevenir y aislar de frío extremo.



Figura 17: *Guantes criogénicos*

- Recipientes de cristal de 2 ml con tapón septo para poder introducir el extremo del termopar.
- Termopar tipo K y display



Figura 18: Termopares

- Cinta adhesiva para mantener el termopar fijo en contacto con el líquido y evitar que este se salga.
- Jeringuilla y Filtro FILTER-LAB 0.45 μm .

El proceso completo es el siguiente: Primero se filtran las muestras para evitar que las partículas sólidas suspendidas puedan afectar a la medida. A continuación, se introducen en el recipiente de cristal, en este caso elegimos recipientes de 2 ml de capacidad por la facilidad de colocación del termopar. El termopar se coloca dentro del recipiente atravesando el tapón septo, esto puede dañar el tapón provocando que el combustible pueda escapar si se pone boca abajo el recipiente. Por tanto es aconsejable manipular los frascos con cuidado, evitando agitarlos o inclinarlos demasiado si es posible, así como utilizar la cinta adhesiva para fijar en su lugar el termopar y tratar de sellar el recipiente. Una vez concluido el experimento es recomendable sustituir el tapón.

Una vez el termopar está asegurado en su posición podemos introducir la muestra en el hielo seco. Una vez introducida, se irá sacando y comprobando regularmente si se ha producido un cambio de fase inclinando un poco el bote para

ver si fluye el combustible. Cuando el combustible se haya congelado se anota el valor que indique el display. En caso de que haya incertidumbre sobre en qué temperatura se ha congelado, siempre se puede repetir el experimento tomando el valor del primer experimento como una primera aproximación. En el caso en el que la velocidad de enfriamiento sea excesivamente rápida para poder determinar un punto de congelación es posible reducir esta velocidad colocando la muestra sobre el hielo seco en lugar de dentro de él.

En nuestro caso teníamos a nuestra disposición cinco termopares, por lo tanto, podíamos ensayar hasta cinco muestras a la vez.



Figura 19: *Proceso de medida*

5.2.5. *Determinación del Poder Calorífico*

Uno de los parámetros de mayor importancia para combustibles es el poder calorífico (kJ/kg). Para su determinación se ha utilizado una bomba calorimétrica Parr 6050.



Figura 20: Bomba calorimétrica Parr 6050

El equipo está compuesto el calorimétrico de chaqueta compensada (fondo), una cubeta (izquierda) y un recipiente de combustión de oxígeno (derecha) que es donde se producirá la combustión de la muestra. Este recipiente tiene en su interior una cazoleta, así como dos electrodos responsables de prender el combustible a ensayar.

Además de la bomba calorimétrica, también se ha hecho uso del siguiente equipamiento o materiales:

- Balanza analítica Boeco Bas 31 plus. Utilizada para pesar las muestras a quemar con una precisión de 0,0001 g.



Figura 21: analizador elemental automático CHNS 2

- Balanza Cobos HC-K3KA



Figura 22: Balanza Cobos HC-K3KA

- Botella de oxígeno capaz de suministrar gas a 30 bares (presión recomendada por el fabricante).



Figura 23: Botella de oxígeno. Adaptado de Zamora Morales, J. C. (2021). *Estudio experimental para la determinación del poder calorífico de distintos combustibles utilizados en MCIA. Universidad de Jaén, Escuela Politécnica Superior de Jaén.*

- Hilo de algodón. Este hilo es colocado en el interior del recipiente de combustión de oxígeno y es el encargado de la ignición del combustible. Es de un solo uso por lo que debe ser sustituido cada ensayo. El calor generado durante su combustión junto con el calor generado por el arco eléctrico

necesario para prenderlo es conocido por el fabricante y se establecen en 50 calorías.



Figura 24: Hilos de algodón. Adaptado de Zamora Morales, J. C. (2021). Estudio experimental para la determinación del poder calorífico de distintos combustibles utilizados en MCIA. Universidad de Jaén, Escuela Politécnica Superior de Jaén.

- Pastillas de ácido benzoico (C_6H_5-COOH). son utilizadas para la calibración del dispositivo por su facilidad de ignición. El valor calorífico de las pastillas es conocido (6318 kcal/kg para las pastillas usadas), permitiendo asegurar una correcta calibración.

El principio en el que se basa el funcionamiento del calorímetro es simple, quema una masa conocida de la muestra, y con ello calienta un kilogramo de agua. Transcurrido un periodo de tiempo suficiente para que se establezca la temperatura, el dispositivo mide el incremento de temperatura. Con estos datos el software proporcionado por el fabricante calcula el poder calorífico superior. Si se han introducido los valores de composición elemental (obtenidos del análisis elemental) el programa calculará también el poder calorífico inferior.

El procedimiento de ensayo es el siguiente:

Se llena la cubeta con un kilogramo de agua del grifo, ayudándonos de la balanza para alcanzar un kilogramo exacto. Después la cubeta es introducida en la bomba calorimétrica, la cual medirá su temperatura. La temperatura de la cubeta (bucket temperature) debe encontrarse entre 0,5°C y 2°C por debajo de la temperatura de la bomba calorimétrica (jacket temperature) Esto se puede monitorizar en el programa Parr Calorimeter que es el programa de monitorización y control suministrado por el fabricante.

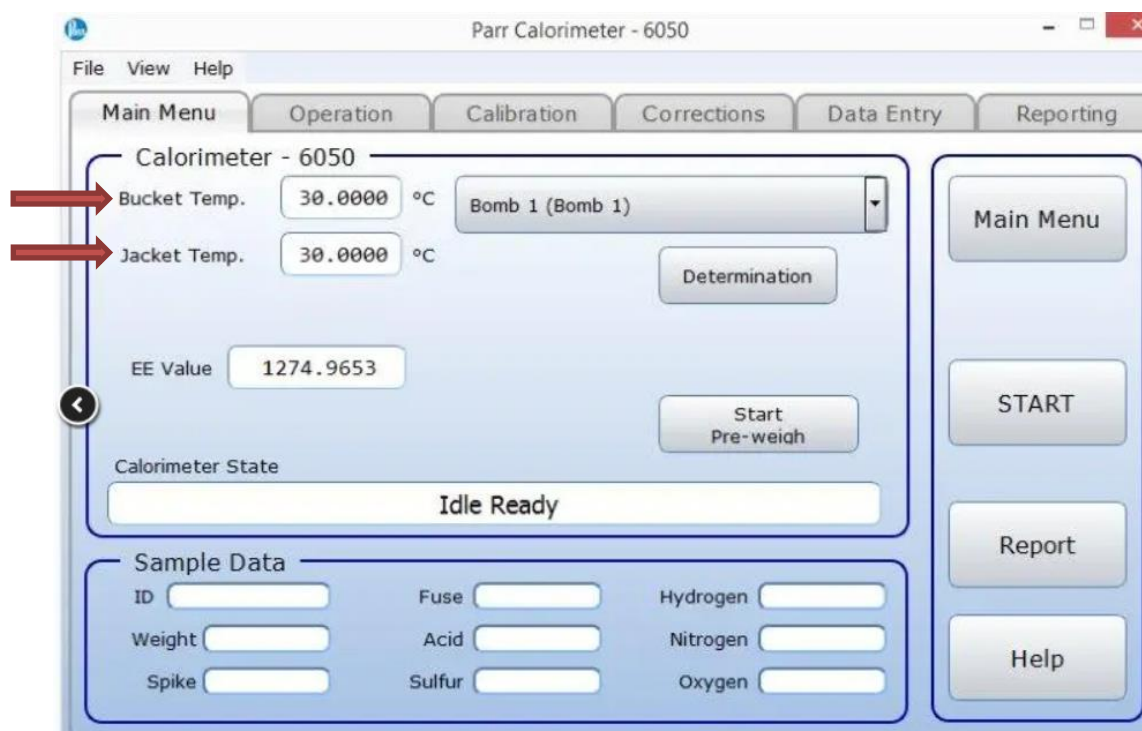


Figura 25: Interfaz del programa Parr Calorimeter – 6050. Adaptado de [Calorímetro de Chaqueta Compensada 6050 - Parr Instrument \(Español\)](#)

Para introducir los valores de hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presentes en el combustible se selecciona la pestaña Corrections y se introducen en sus respectivos campos en tanto por ciento.

También es necesario pesar la muestra a examinar utilizando la balanza analítica. En caso de que la muestra sea líquida, esta se pesa ya colocada en la cazoleta. Una vez se haya pesado la muestra, se introduce dicho valor en el programa pulsando sobre Start Pre-weigh, tras lo cual se abre una ventana en la que introducir el identificador de la muestra y su masa. Tras pesar la muestra, esta se coloca en la cazoleta si no lo estaba ya, y la cazoleta se introduce en su posición dentro del

recipiente de combustión de oxígeno, se ata un hilo de algodón al alambre que une los dos electrodos, asegurándose que este esté en contacto directo con la muestra. Después de esto se cierra el recipiente de combustión de oxígeno y se introduce dentro de la cubeta, conectando los cables de los dos electrodos y el de alimentación de oxígeno.

Cuando el recipiente de combustión de oxígeno esté en posición dentro de la cubeta y esta a su vez dentro de la bomba calorimétrica, se cierra la tapa de la bomba calorimétrica y se inicia el ensayo pulsando el botón START y después el de done (este último después de asegurarnos que la muestra seleccionada es la correcta).

Esto inicia la prueba que dura alrededor de 8 minutos en modo dinámico y alrededor de 12 en modo equilibrio. Al término de la misma se obtendrán los resultados expresados de la siguiente manera:

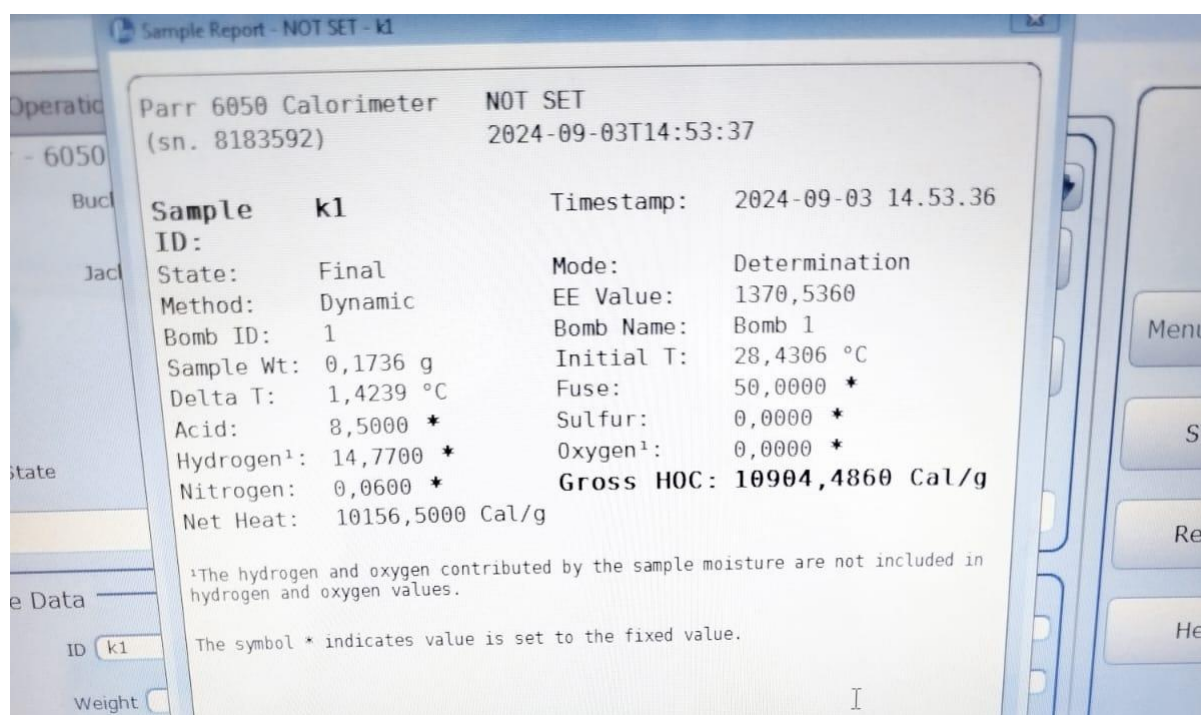


Figura 26: Ejemplo de ventana de resultados

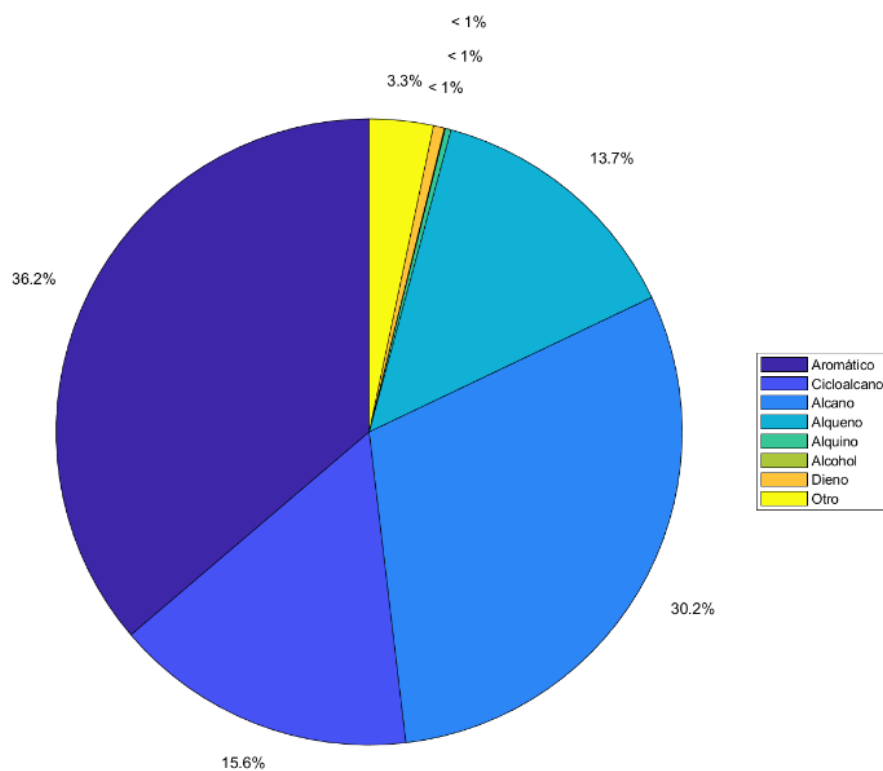
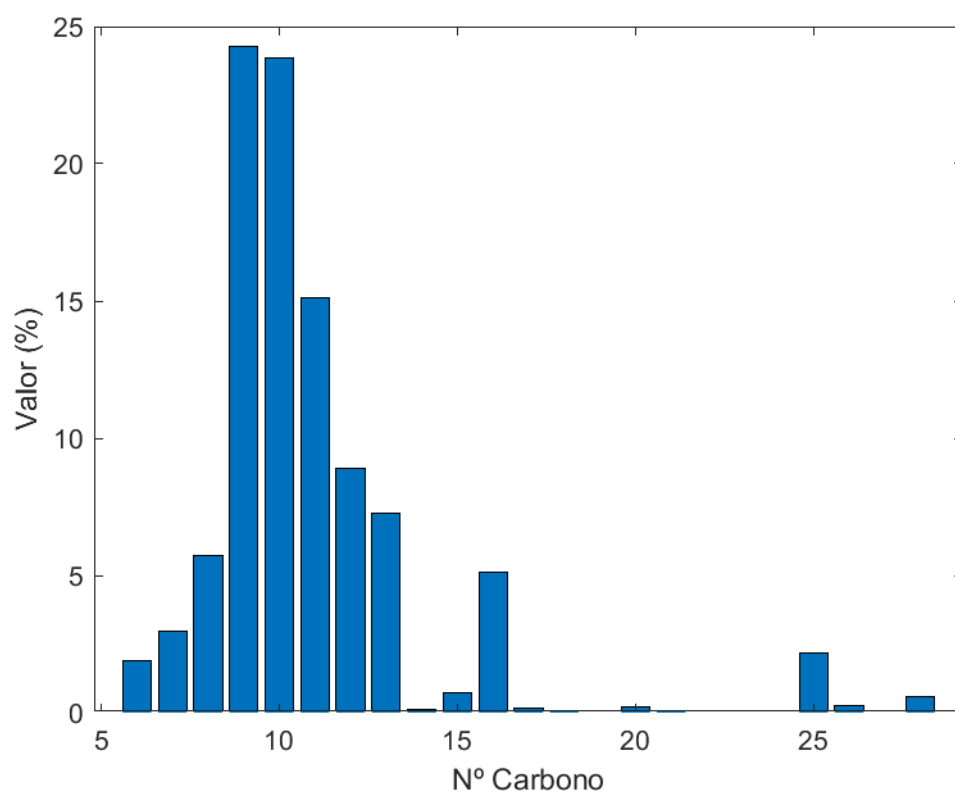
El poder calorífico superior viene indicado en Gross HOC mientras que el poder calorífico inferior viene indicado en Net Heat.

Este es un ensayo destructivo que requiere una buena porción de las muestras disponibles, por tanto, este experimento se realizó en último lugar una vez se habían realizado el resto de ensayos. Por motivos de tiempo, solo se realizaron ensayos de

poder calorífico a las muestras que mejores resultados habían obtenido en los otros ensayos.

6. Resultados

Jet A-1



Composición elemental

N %	C %	H %	N %	O %
0,0652	86,4777	14,8282	0,0184	0

Temperatura de congelación: -41°C

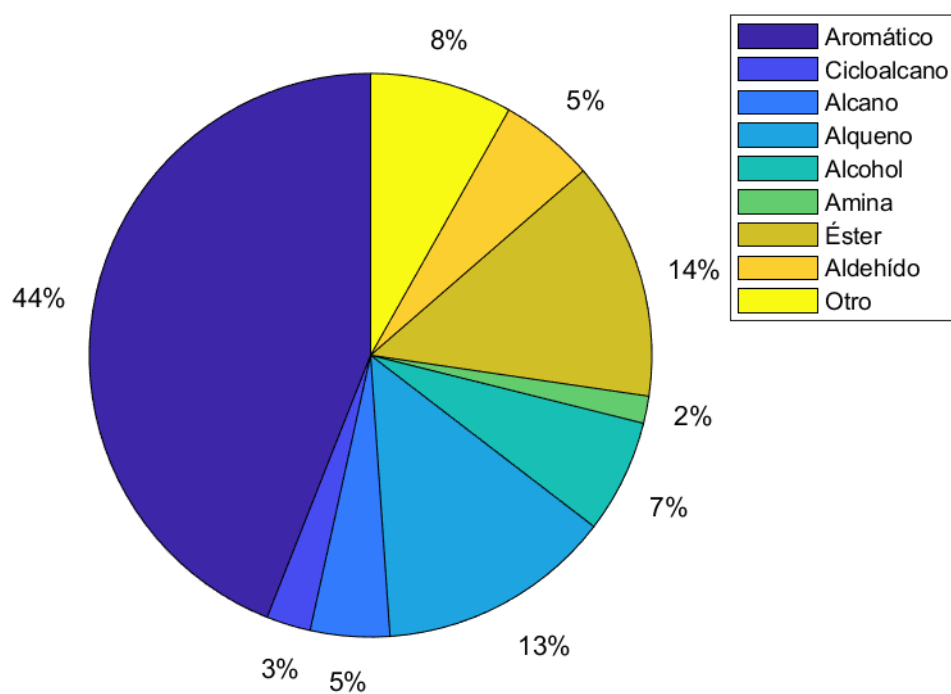
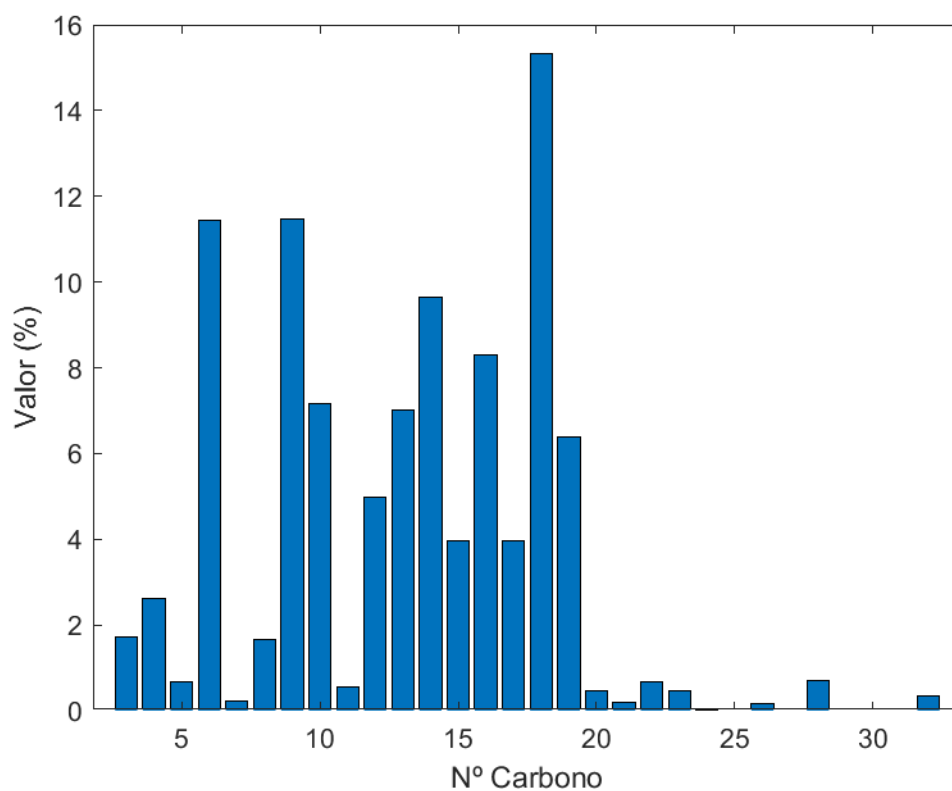
Poder Calorífico Superior 45580,67 kJ/kg.

Poder Calorífico Inferior 42454,17 kJ/kg.

Ensayo de densidad:

Temperatura (°C)	Primera medida (g/cm3)	Segunda medida (g/cm3)	Tercera medida (g/cm3)
0	0,8096	0,8096	0,8096
5	0,8059	0,8059	0,8059
10	0,8021	0,8021	0,8021
15	0,7984	0,7984	0,7984
20	0,7947	0,7947	0,7947
25	0,7910	0,7910	0,7909
30	0,7873	0,7873	0,7873
35	0,7835	0,7835	0,7835
40	0,7798	0,7798	0,7798
45	0,7760	0,7760	0,7760
50	0,7722	0,7722	0,7722
55	0,7684	0,7684	0,7684
60	0,7646	0,7646	0,7646
65	0,7608	0,7608	0,7608
70	0,7570	0,7570	0,7570

Este combustible de aviación ha sido analizado para tener una referencia con la que comparar las muestras experimentales. Por la normativa su contenido en aromáticos debe ser bajo, algo que no es así en el gráfico, lo que significa que el segundo código no interpreta los resultados obtenidos del CICT de una manera correcta. Destacar que el punto de congelación obtenido es superior al máximo permitido por la normativa (-47°C).

20/6 2 (HDPE azul pirólisis en dos pasos)

Composición elemental

N %	C %	H %	N %	O %
0,0545	86,30	12,68	0	0,96

Tabla 0.1

Temperatura de congelación inferior a menos 74 grados centígrados, no fue posible congelar la muestra con hielo seco.

Ensayo de densidad:

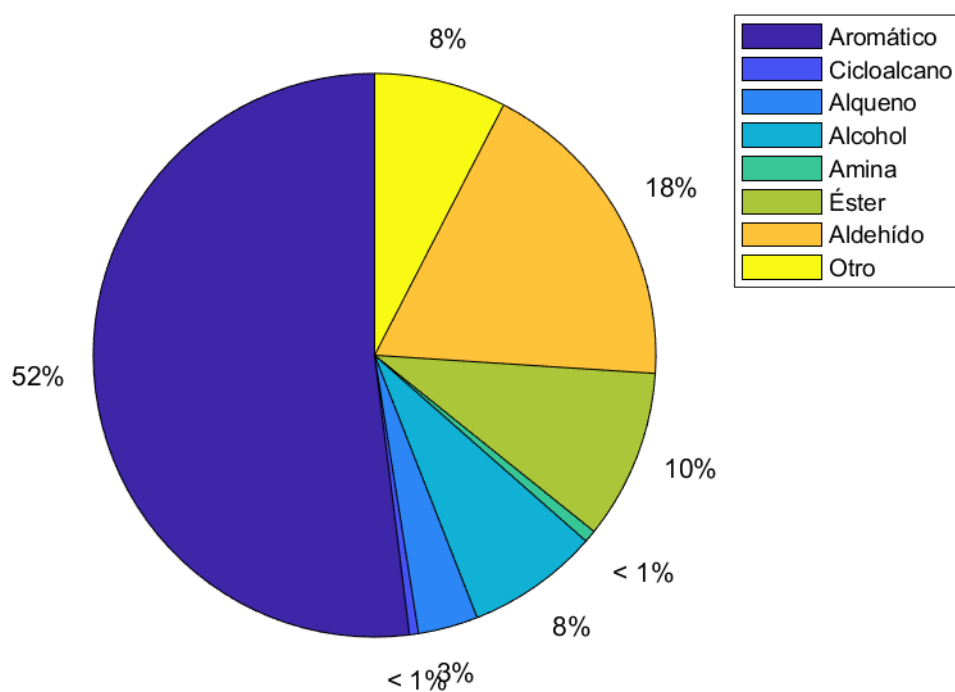
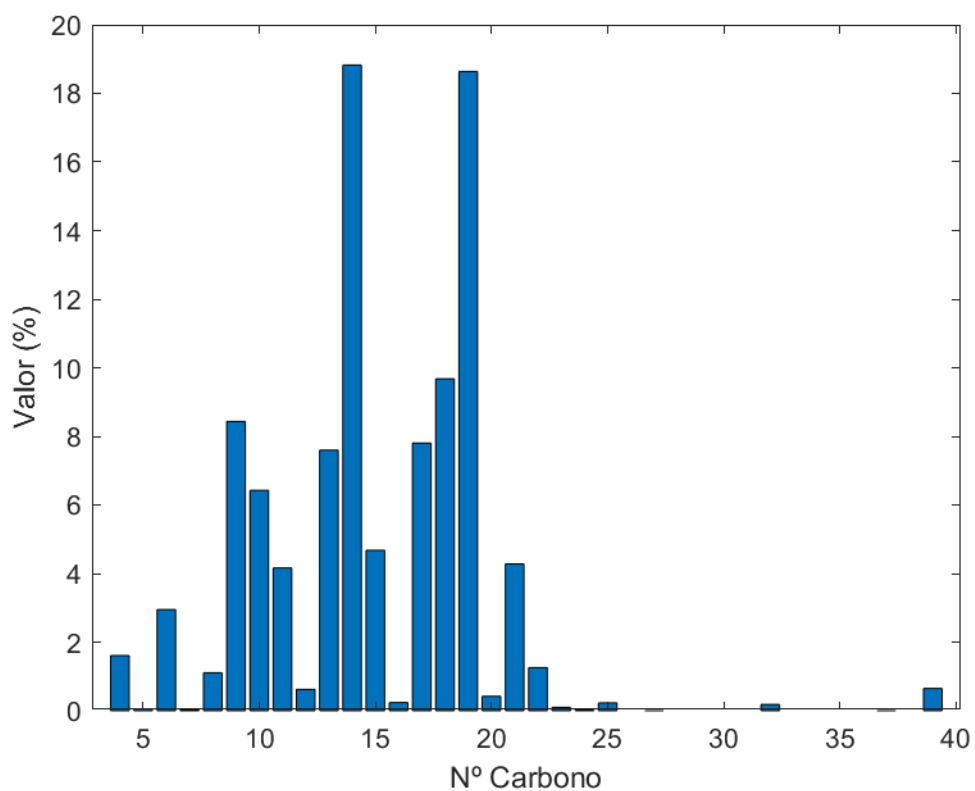
Temperatura (°C)	Primera medida (g/cm3)	Segunda medida (g/cm3)	Tercera medida (g/cm3)
0	0,7623	0,7623	0,7623
5	0,7584	0,7584	0,7584
10	0,7545	0,7545	0,7545
15	0,7506	0,7506	0,7506
20	0,7466	0,7466	0,7466
25	0,7427	0,7427	0,7427

Tabla 0.2

Poder Calorífico Superior 46554,05 kJ/kg.

Poder Calorífico Inferior 43860,32 kJ/kg.

Esta muestra es una de las más prometedoras, a pesar de mayores longitudes de cadena de carbonos que el combustible ensayado sigue estando en los márgenes de la normativa. Tiene un contenido en aromáticos superior al combustible comercial y una composición elemental similar. Su densidad a 15°C es un 6% menor que el A-1, pero posee un PCI 3% superior. El dato sorprendente es se bajo punto de congelación, inferior al del hielo seco. Esto es altamente positivo siempre y cuando su temperatura de evaporación no sea demasiado baja. Durante los ensayos de densidad el densímetro indicaba un error de presencia de burbujas al llegar a los 30°C. Esto puede ser un indicativo de que el punto de ebullición pueda rondar esa temperatura.

21/6 4 (HDPE azul tras cuatro pasos)

N %	C %	H %	S %	O %
0,044	85,087	12,808	0,000	2,061

Tabla 0.3: composición elemental

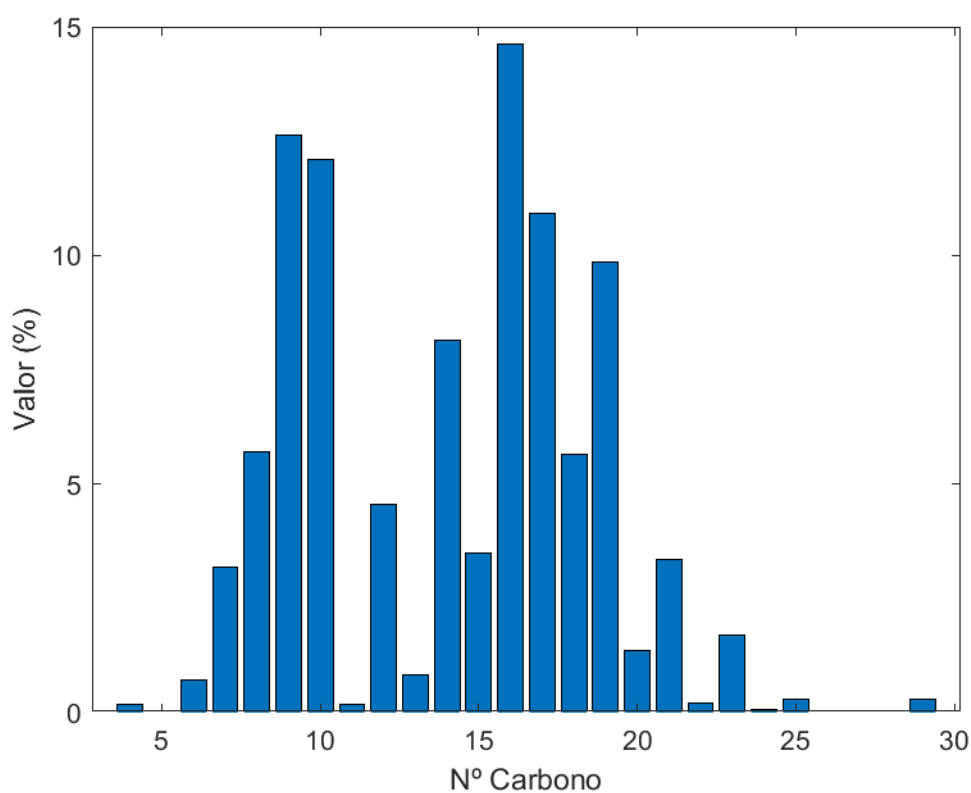
Temperatura de congelación -44°C.

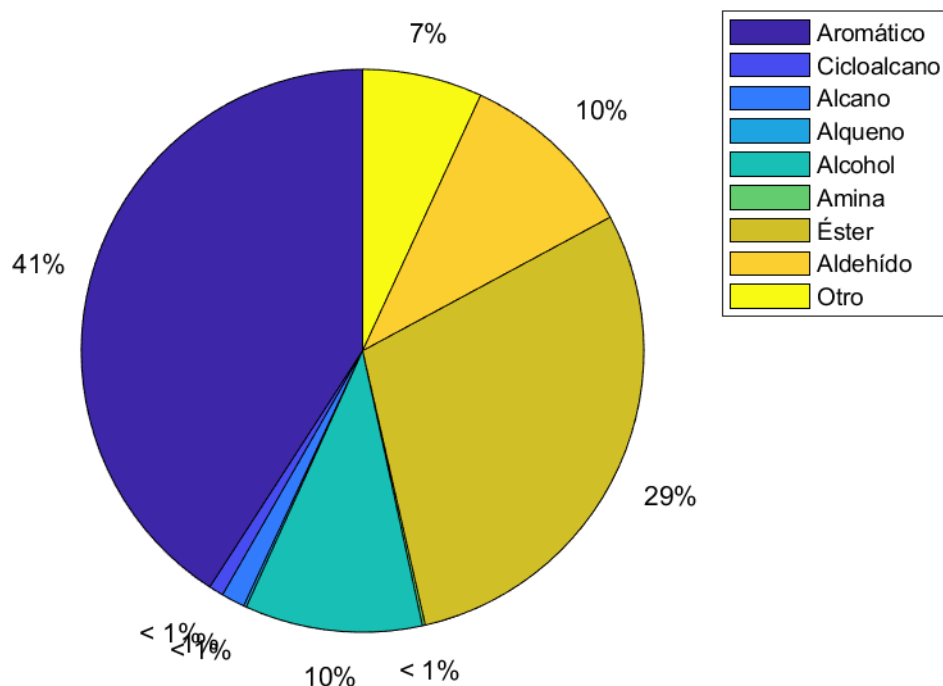
Poder Calórico Superior 44.569,68 kJ/kg.

Poder Calórico Inferior 41.850,16 kJ/kg.

Esta muestra tiene una distribución de número de carbono similar a la anterior y un contenido en aromáticos incluso superior. Tiene un punto de congelación y un PCI similar al combustible comercial.

27/6 2F1



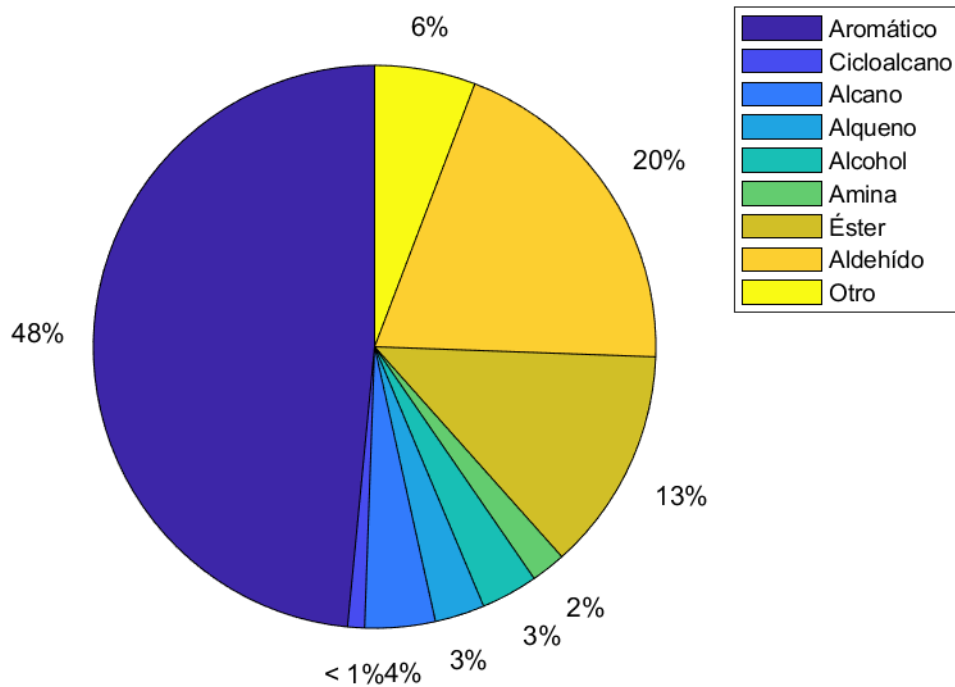
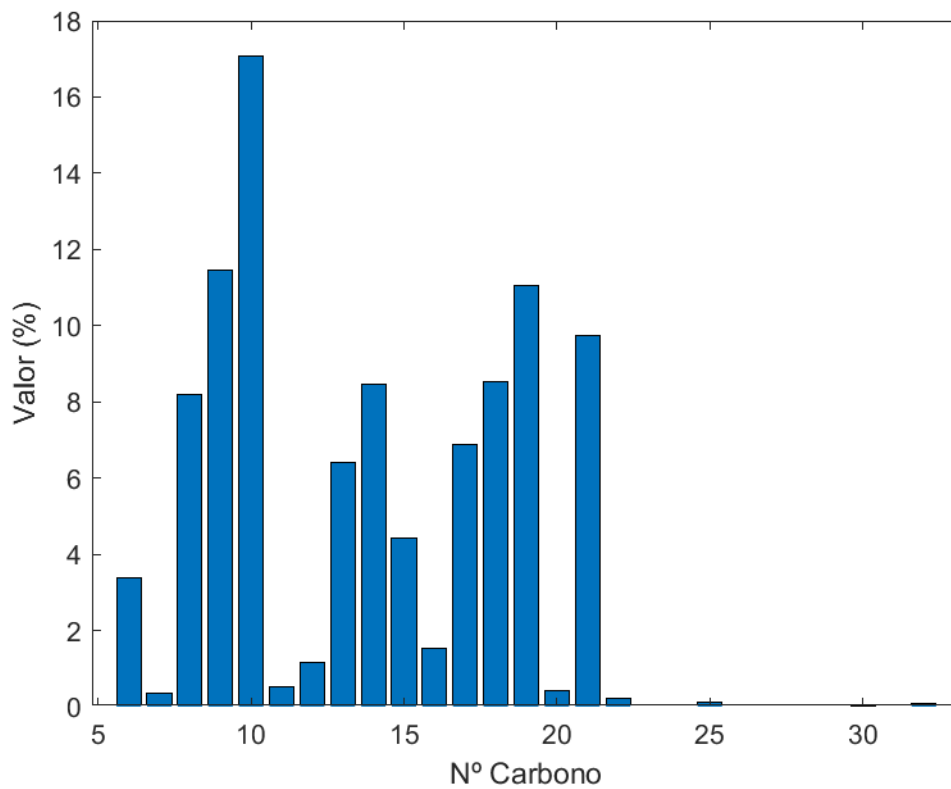


N %	C %	H %	S %	O %
0,045	86,327	12,933	0,000	0,696

Tabla 0.4: Composición elemental

Temperatura de congelación: $-3,7^{\circ}\text{C}$

Esta muestra tiene una distribución de longitud de cadenas de carbono distribuidas en dos grupos, uno centrado en torno a 8 y otro en torno a 16. Su temperatura de congelación es muy alta. Además de tener un alto contenido en aromáticos, parece tener una gran proporción de ésteres, algo muy extraño que se puede deber a una incorrecta interpretación de los datos por el código.

27/6 2F2

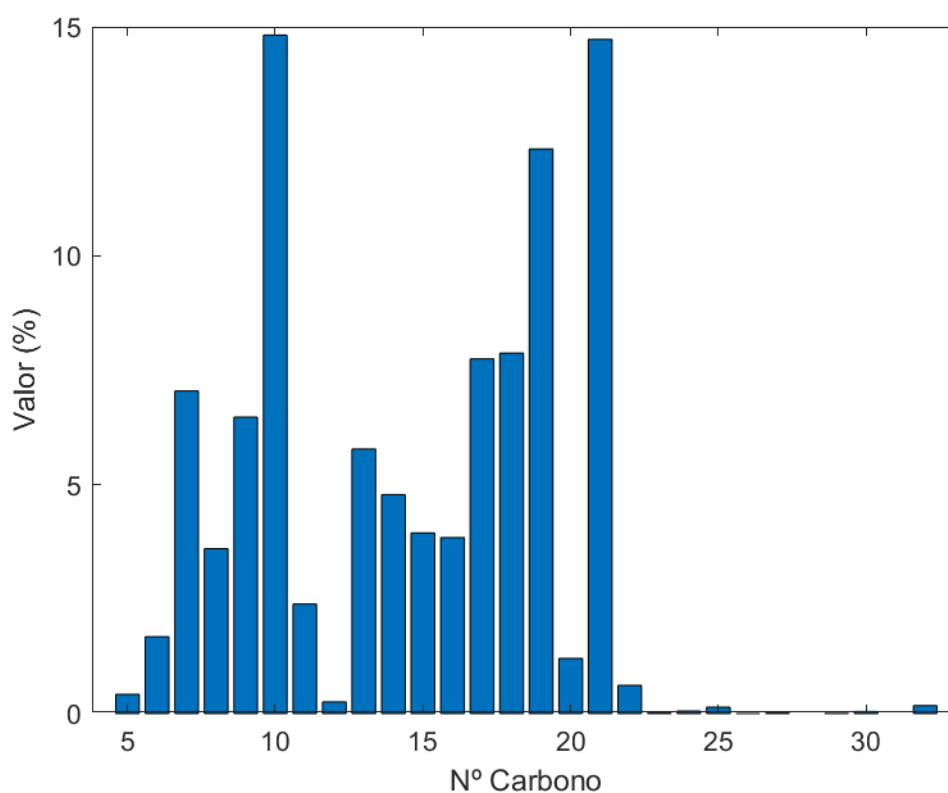
N %	C %	H %	S %	O %
0,053	84,835	12,992	0,000	2,119

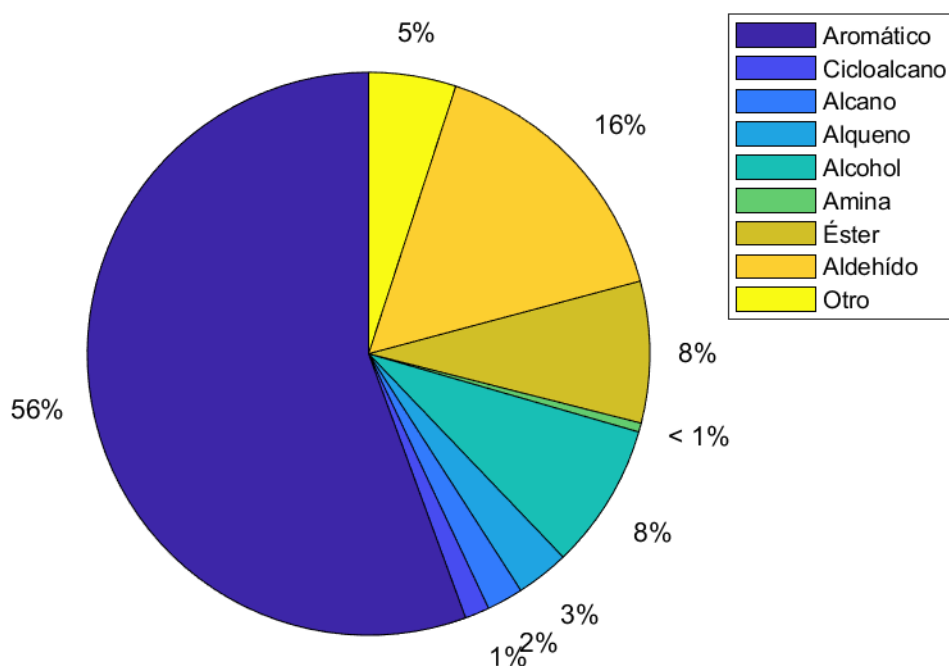
Tabla 0.5: Composición elemental

Temperatura de congelación: -11°C

Este combustible presenta una distribución en la longitud de cadenas de carbono similar a las anteriores, con la excepción de la presencia significativa de cadenas de 21 carbonos, excesivas para un combustible de aviación. Posee también un alto contenido en aromáticos así como la presencia de ésteres y aldehídos.

27/6 2F3



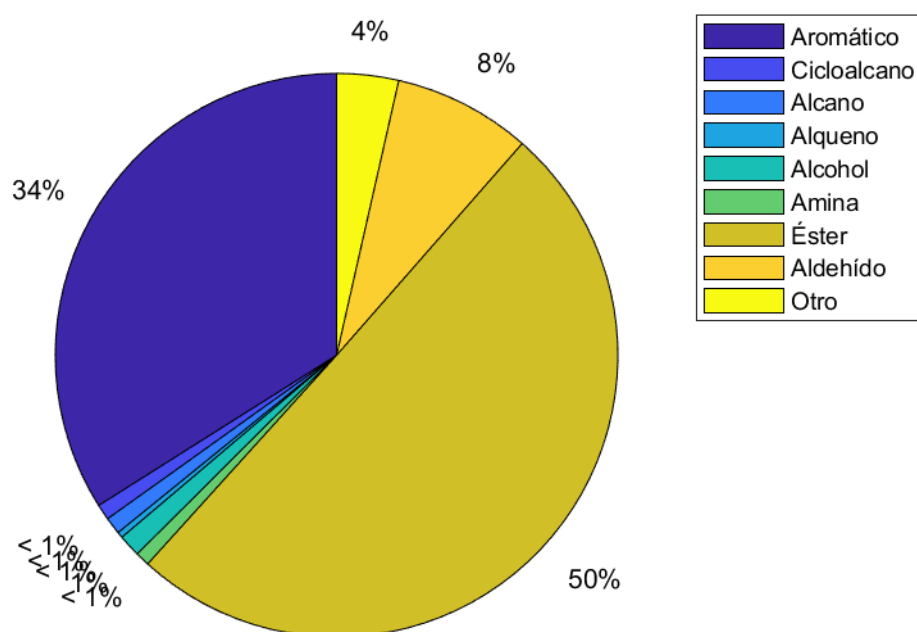
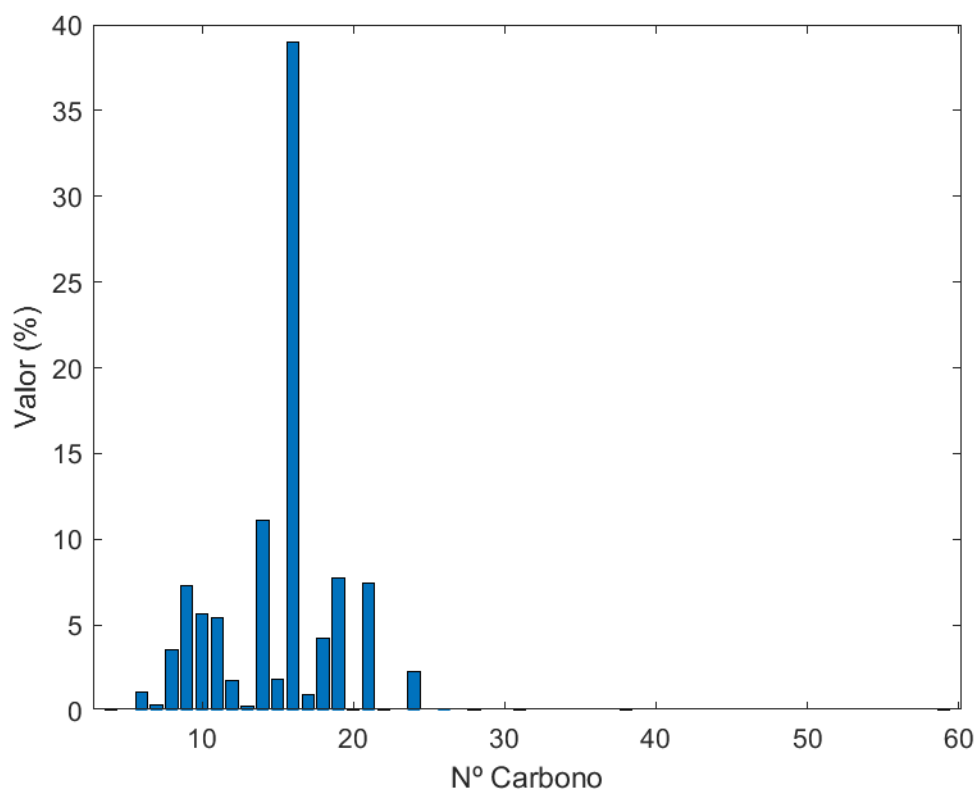


N %	C %	H %	S %	O %
0,050	83,931	11,781	0,000	4,238

Tabla 0.6: Composición elemental

Temperatura de congelación: -25°C

Esta muestra presenta una composición muy similar al combustible anterior, sin embargo su temperatura de congelación es significativamente menor.

28/6 1F1

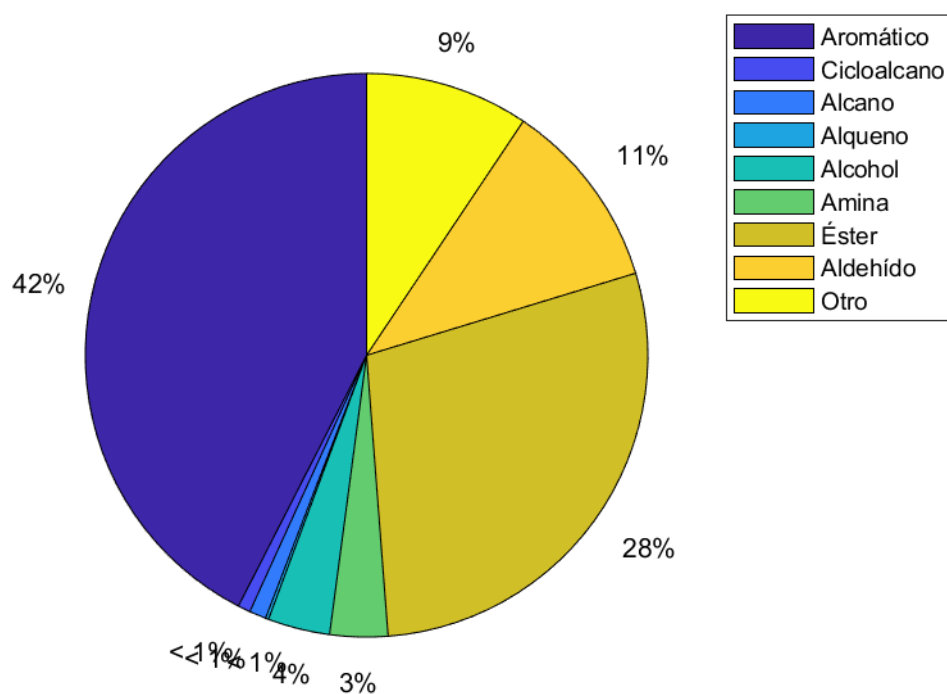
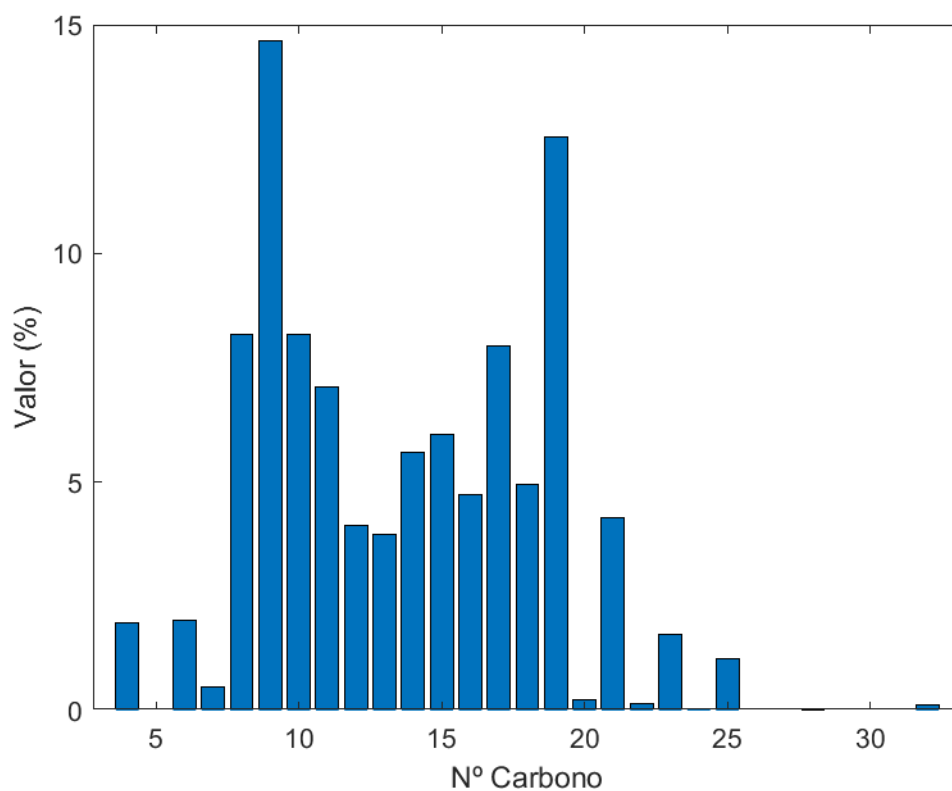
N %	C %	H %	S %	O %
0,056	86,406	13,370	0,000	0,168

Tabla 0.7: Composición elemental

Temperatura de congelación: -23,7°C

La composición de esta muestra es muy particular, para empezar es la única muestra con presencia de una cadena de carbono de longitud superior a 50 (59), además, tiene una presencia mayoritaria de cadenas de 16 carbonos de longitud, así como un contenido absurdo de ésteres. Investigando en detalle en la tabla Excel podemos distinguir la presencia de tres datos muy superiores al resto. Estos tres valores corresponden a distintas entradas del mismo compuesto: Diphosphoric acid, diisooctyl ester con fórmula $C_{16}H_{36}O_7P_2$. El código de Matlab identifica correctamente el número de carbonos en 16 y clasifica el compuesto como un éster, añadiendo la suma de estos tres valores a ambas categorías, lo cual explica las gráficas tan raras obtenidas. El motivo de esto puede deberse que los resultados del experimento sean incorrectos o a que el código no los esté interpretando correctamente.



29/6 2F1

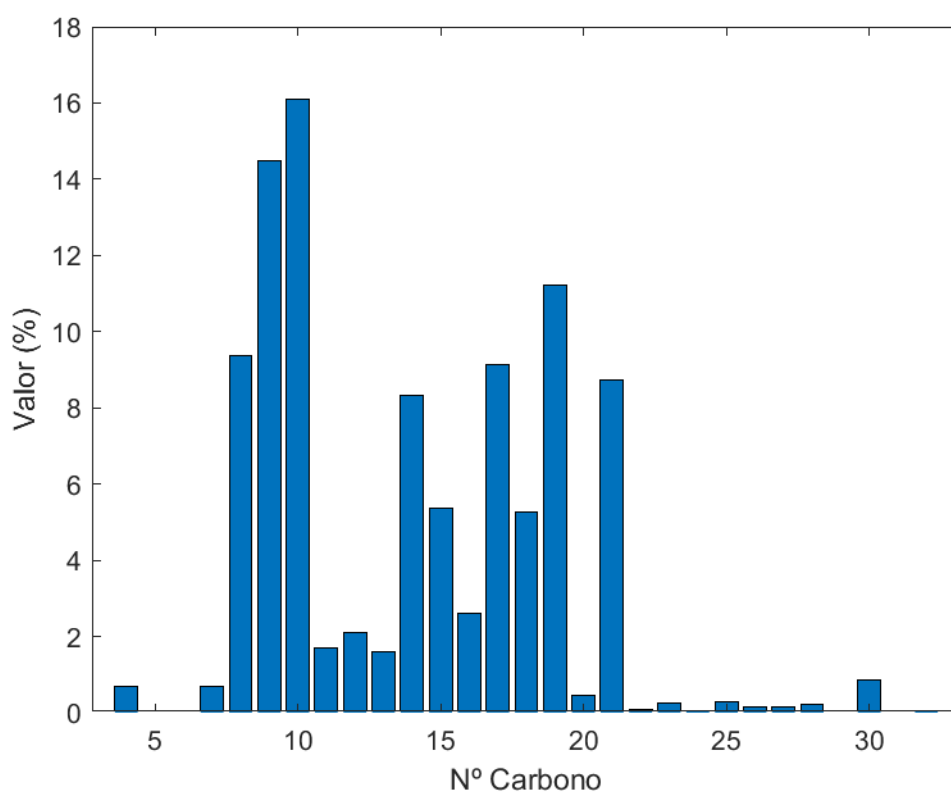
N %	C %	H %	S %	O %
0,055	86,147	13,180	0,000	0,619

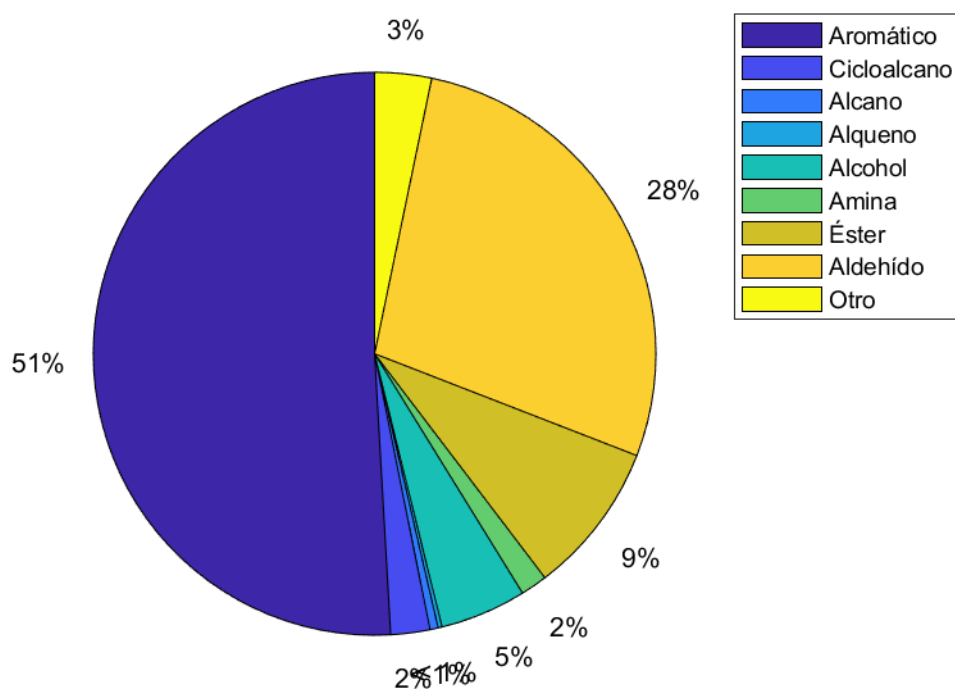
Tabla 0.8: Composición elemental

Temperatura de congelación: -13°C

Esta muestra presenta unas gráficas y una composición elemental similares a las de la muestra 27/6 2F1, también tiene una temperatura de congelación en el mismo rango.

29/6 2F2



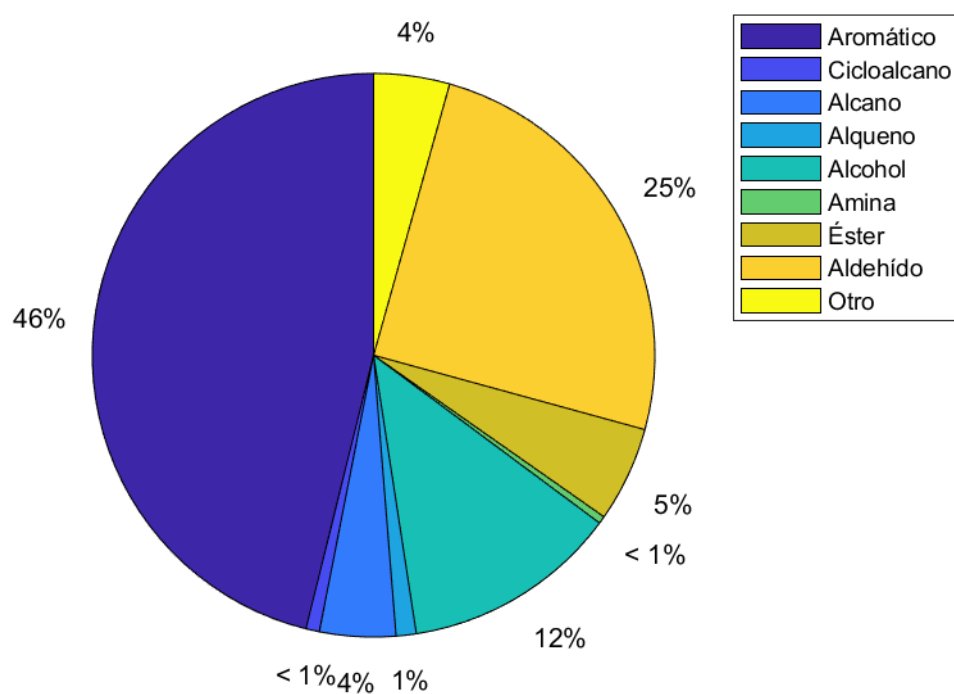
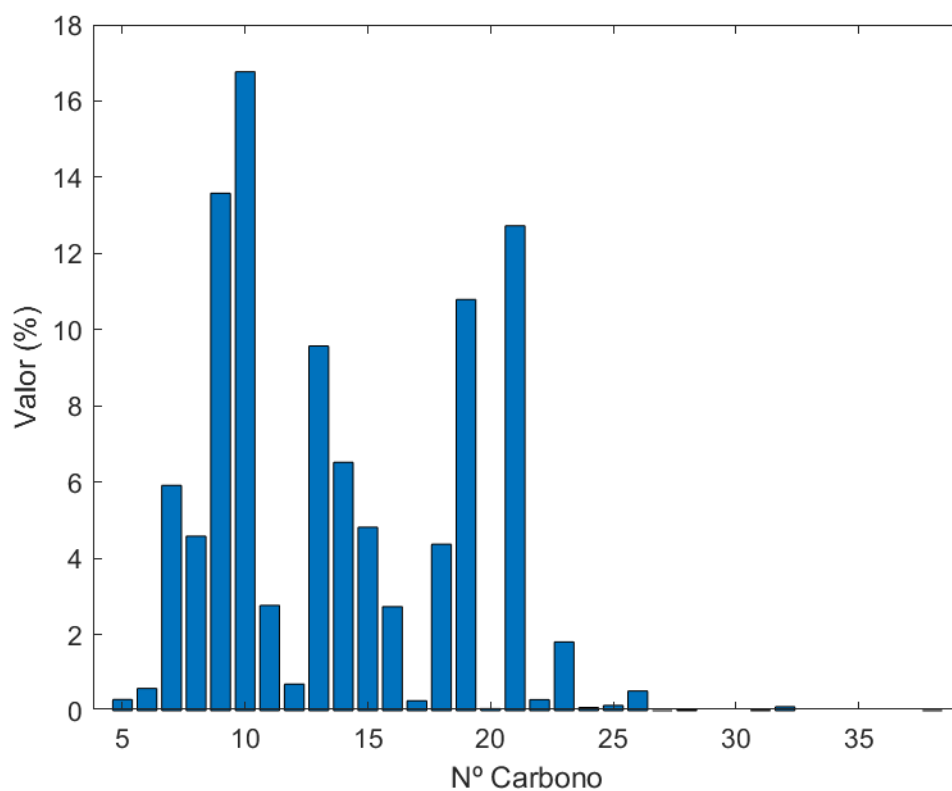


N %	C %	H %	S %	O %
0,052	86,929	13,051	0,000	0

Tabla 0.9: Composición elemental

Temperatura de congelación: -39°C

Esta muestra presenta una distribución en el número de carbonos parecida a la muestra anterior, aunque con una mayor proporción centrada en torno a 10. También posee una distribución de familias de compuestos y composición elemental similar. En cambio su punto de fusión es mucho menor acercándose al rango del combustible comercial.

29/6 2F2B

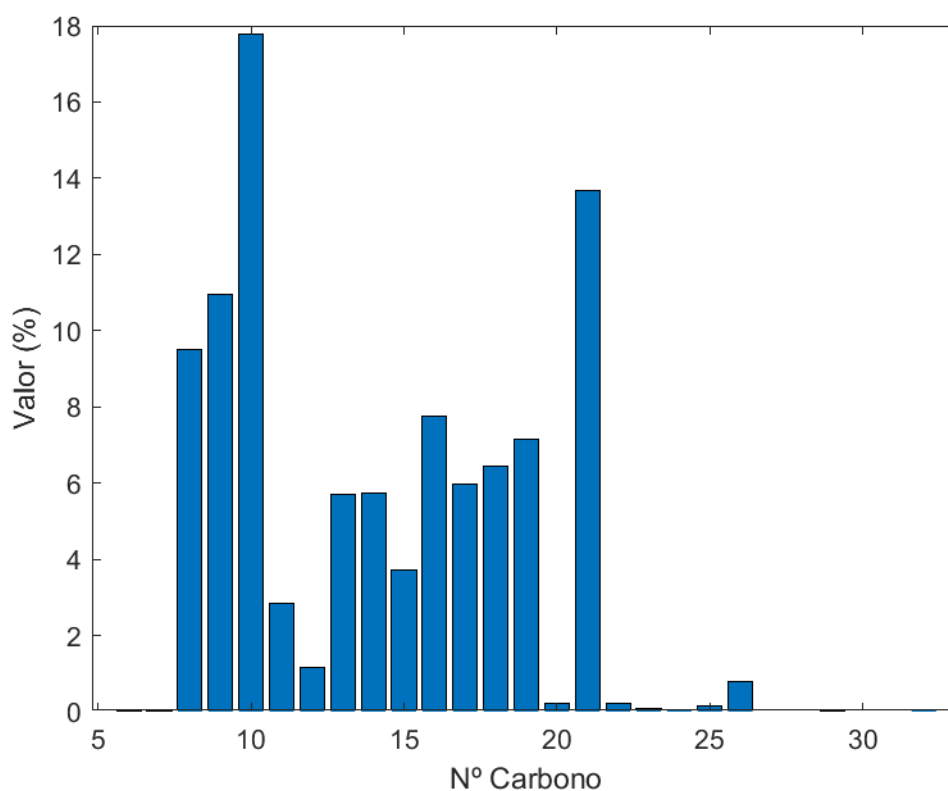
N %	C %	H %	S %	O %
0,054	87,140	13,341	0,000	0

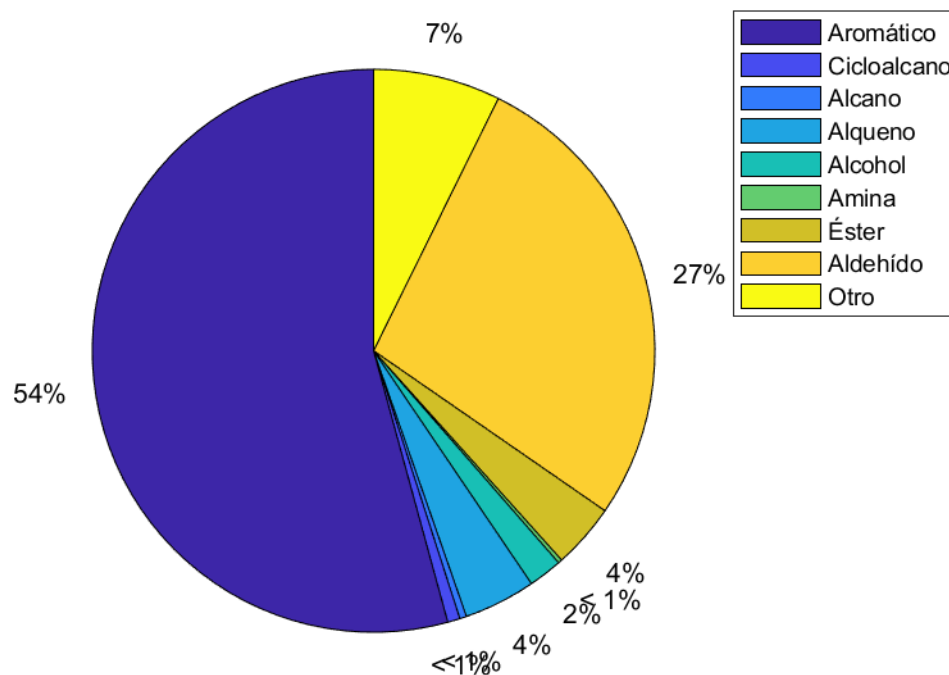
Tabla 0.10: Composición elemental

Temperatura de congelación: -24,5°C

La distribución del número de carbonos de este combustible se encuentra distribuida en tres bloques: por debajo de 10, alrededor de 12-13 y en torno a 20 (pero no 20 exactos). El resto de características son parecidas a las de las muestras anteriores, con una gran presencia de aromáticos y ésteres y una temperatura de congelación no excesivamente alta en comparación con otras muestras, pero no cercana a la del combustible A-1.

29/6 2F3



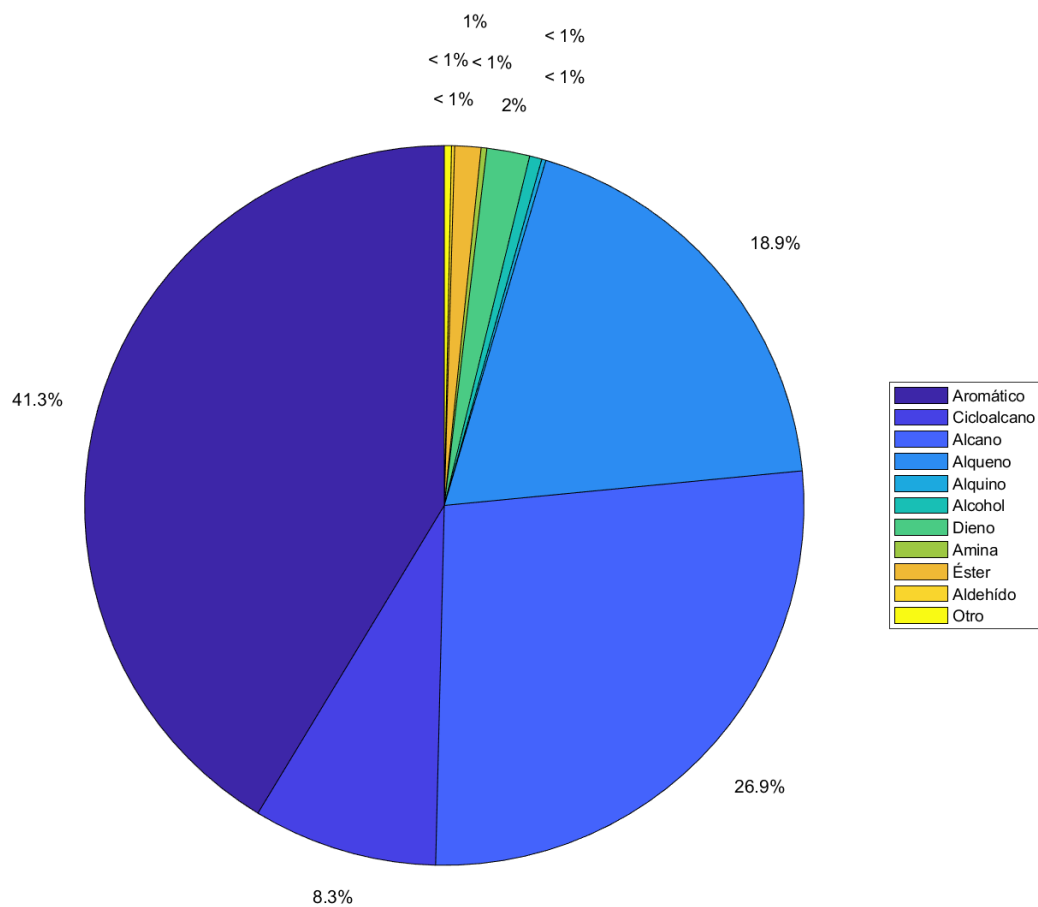
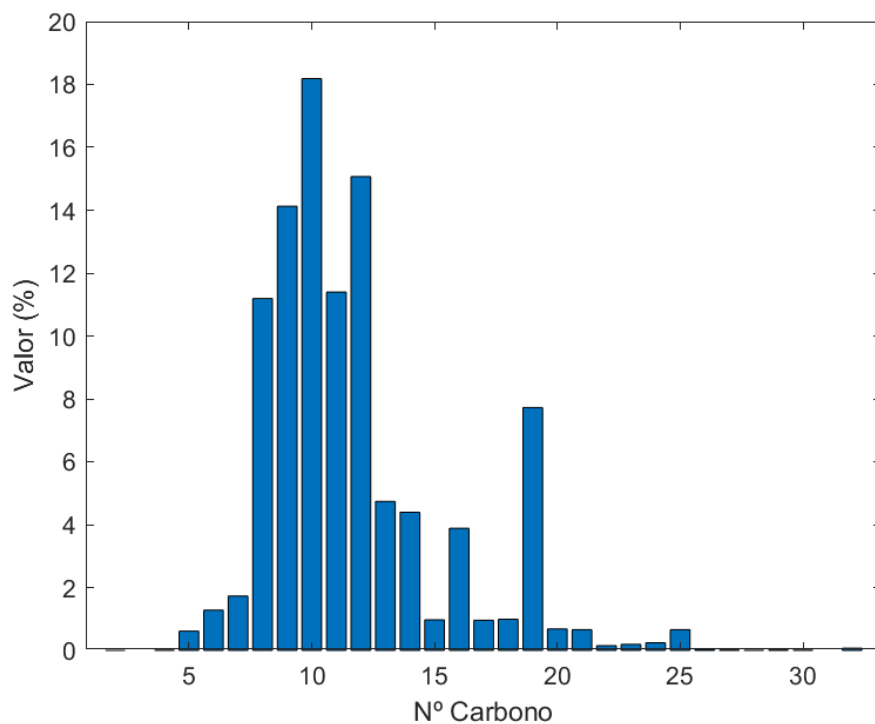


N %	C %	H %	S %	O %
0,054	87,141	13,006	0,000	0

Tabla 0.11: Composición elemental

Temperatura de congelación: -29,3°C

Esta muestra presenta unas características muy similares a la anterior, con la excepción de la fusión de los dos últimos bloques en la distribución de número de carbonos.

LDPE 10g F1

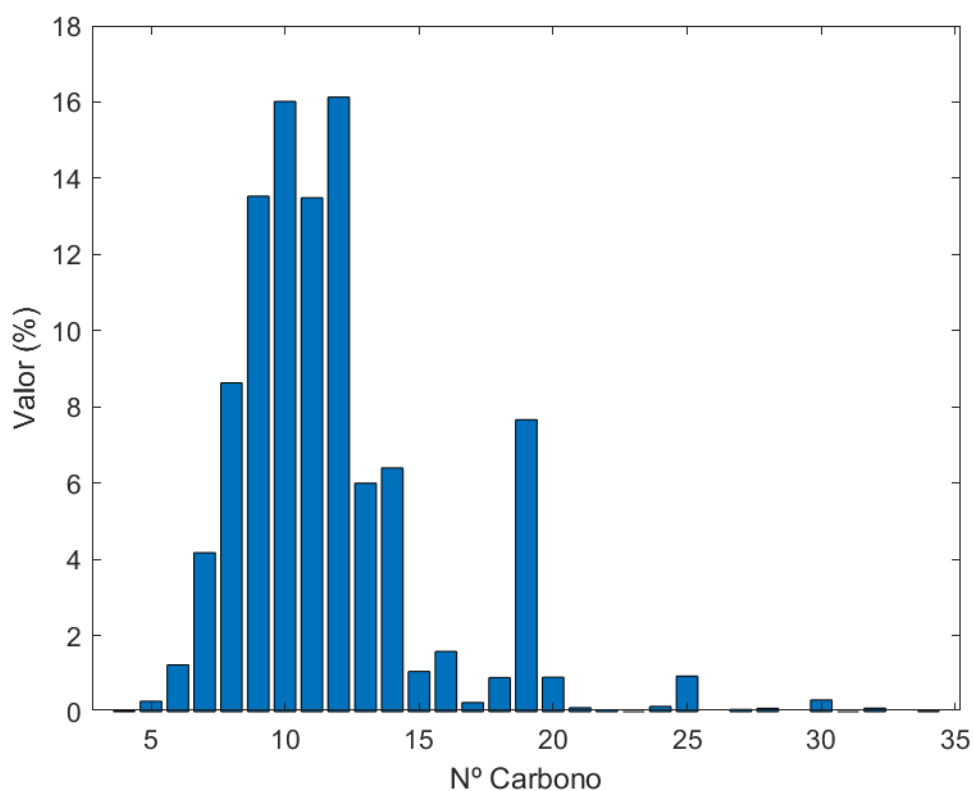
N %	C %	H %	S %	O %
0,096	86,434	14,066	0,006	0

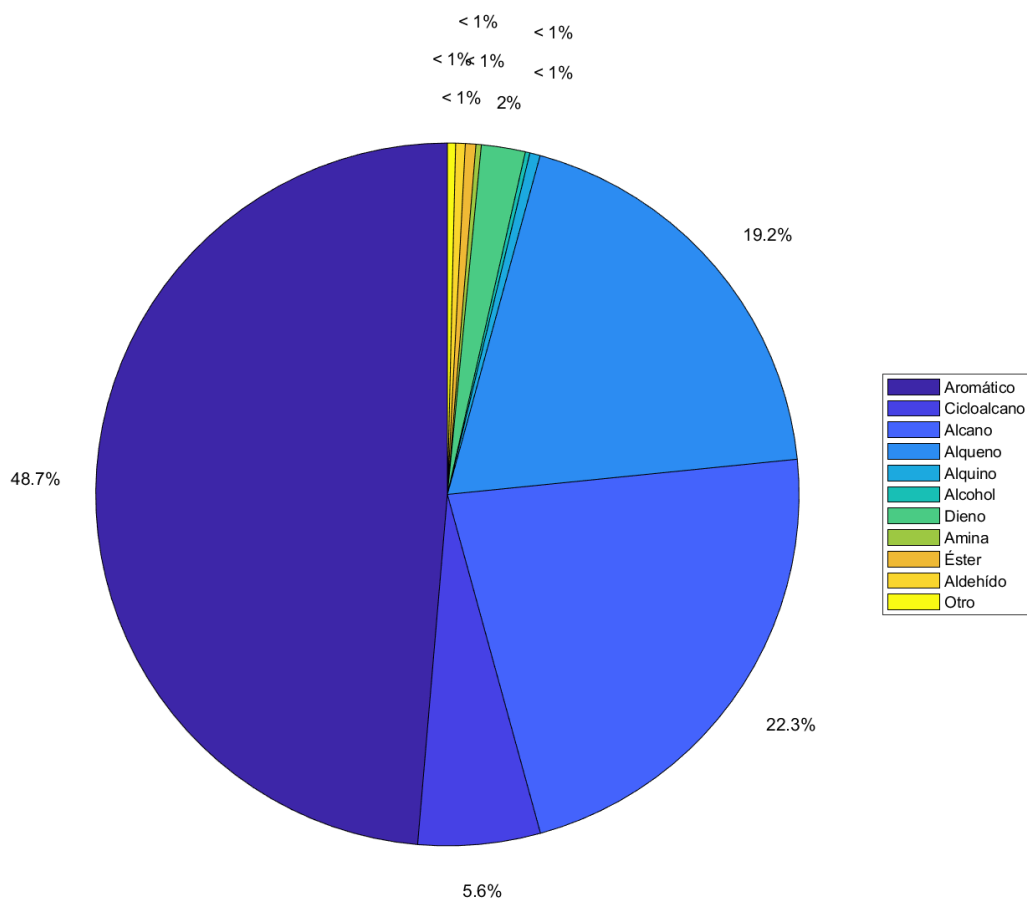
Tabla 0.12: Composición elemental

Temperatura de congelación: -4,3°C

Esta muestra, la primera de la serie obtenida con LDPE presenta unas gráficas más convencionales y cercanas al combustible comercial. En su distribución del número de carbonos se asemeja a este excepto por el número de cadenas de 19 carbonos. Su distribución en familias de compuestos es más normal que las muestras anteriores y se acerca a la obtenida por el A-1, aún con un alto contenido en aromáticos. Por desgracia su temperatura de congelación es excesivamente alta.

LDPE 10g F2



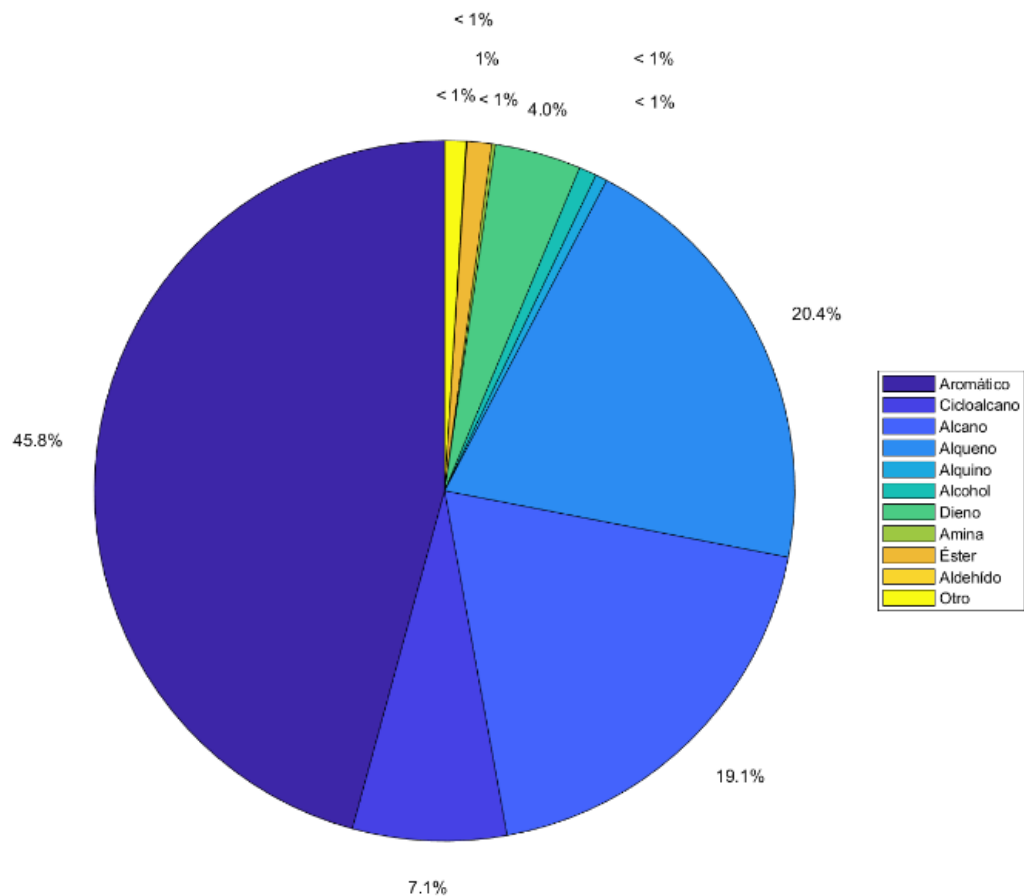
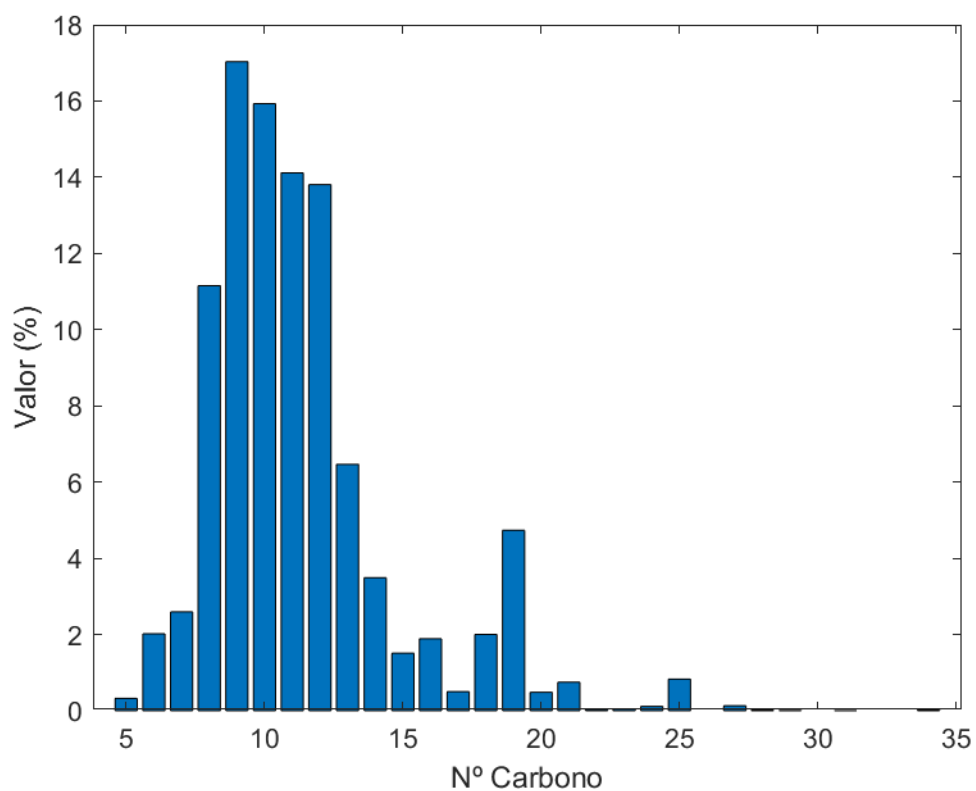


N %	C %	H %	S %	O %
0,097	86,572	14,490	0,047	0

Tabla 0.13: Composición elemental

Temperatura de congelación: -8,6°C

Muy parecida a la muestra anterior, con un contenido en aromáticos aún mayor y una temperatura de congelación algo menor.

LDPE 10g F3

N %	C %	H %	S %	O %
0,062	84,146	14,069	0,002	1,721

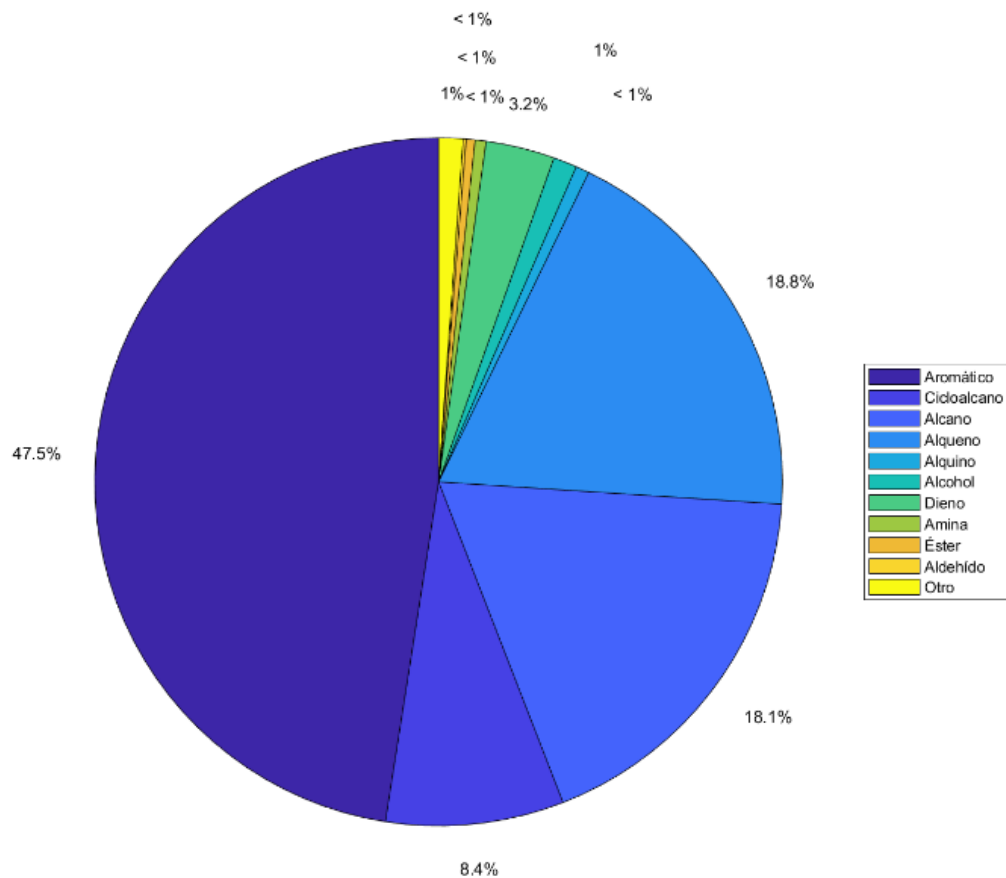
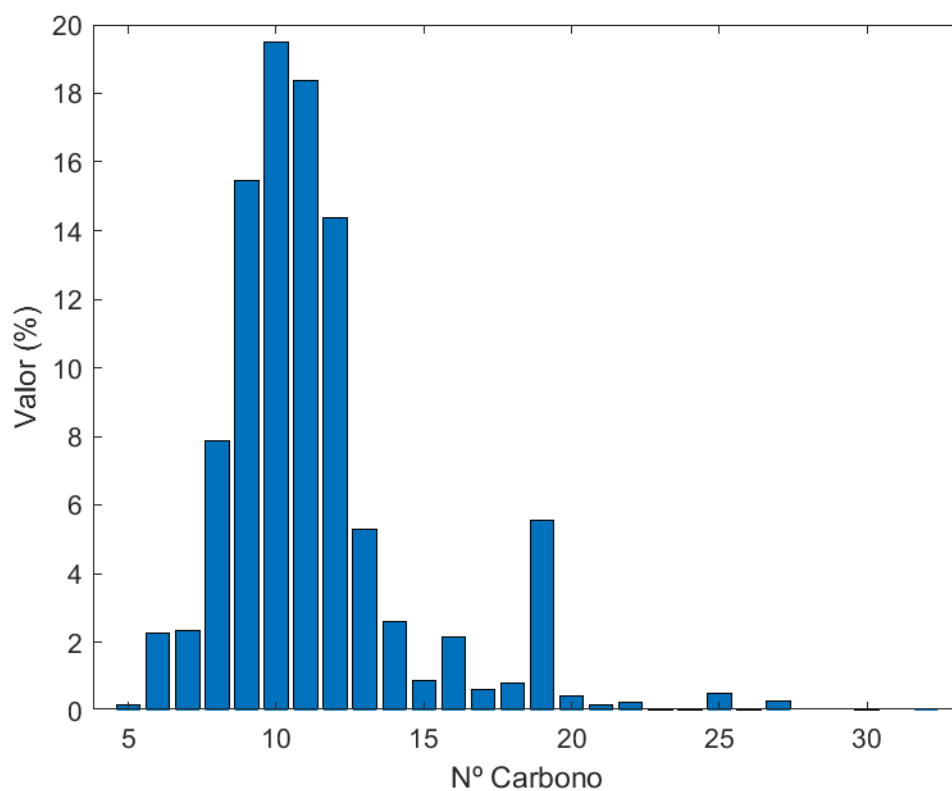
Tabla 0.14: Composición elemental

Temperatura de congelación: -11°C

Ensayo de densidad:

Temperatura (°C)	Primera medida (g/cm3)	Segunda medida (g/cm3)	Tercera medida (g/cm3)
0	0,7937	0,7937	0,7937
5	0,7899	0,7899	0,7899
10	0,7861	0,7861	0,7861
15	0,7822	0,7822	0,7822
20	0,7784	0,7784	0,7784
25	0,7745	0,7745	0,7745
30	0,7707	0,7707	0,7706
35	0,7668	0,7668	0,7668
40	0,7630	0,7630	0,7630
45	0,7592	0,7592	0,7592
50	0,7553	0,7553	0,7553
55	0,7514	0,7514	0,7514
60	0,7476	0,7476	0,7476
65	0,7437	0,7437	0,7437
70	0,7397	0,7397	0,7397

Distribución de número de carbonos muy parecida al combustible A-1, con una menor relevancia de cadenas de 19 carbonos. Densidad similar al combustible comercial. El resto de propiedades son similares a las otras muestras obtenidas de LDPE.

LDPE 10g F4

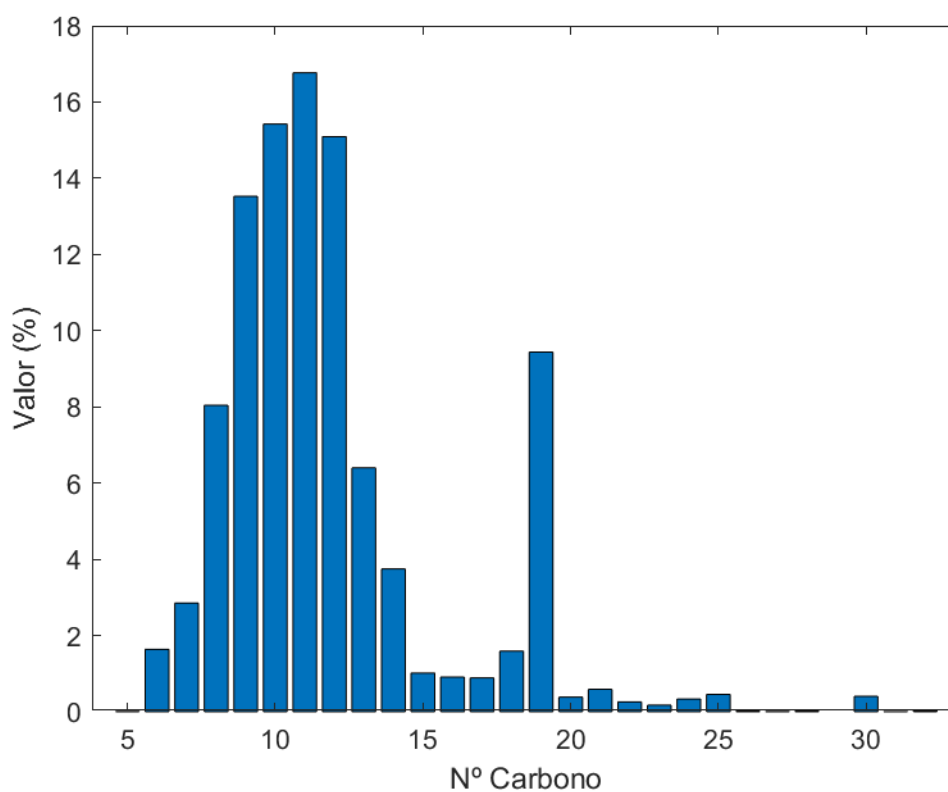
N %	C %	H %	S %	O %
0,081	86,064	14,063	0,006	0

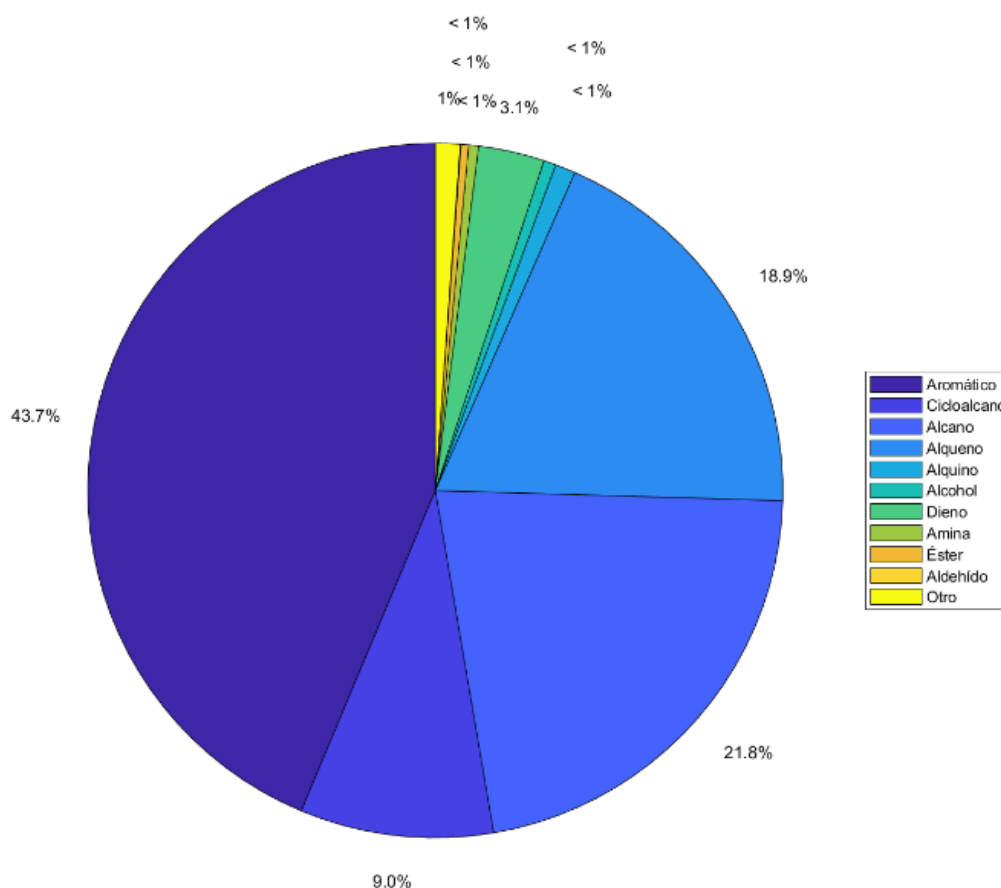
Tabla 0.15: Composición elemental

Temperatura de congelación: -12°C

Resultados prácticamente iguales a la fracción anterior, con un contenido en aromáticos aún mayor.

LDPE 10g F5



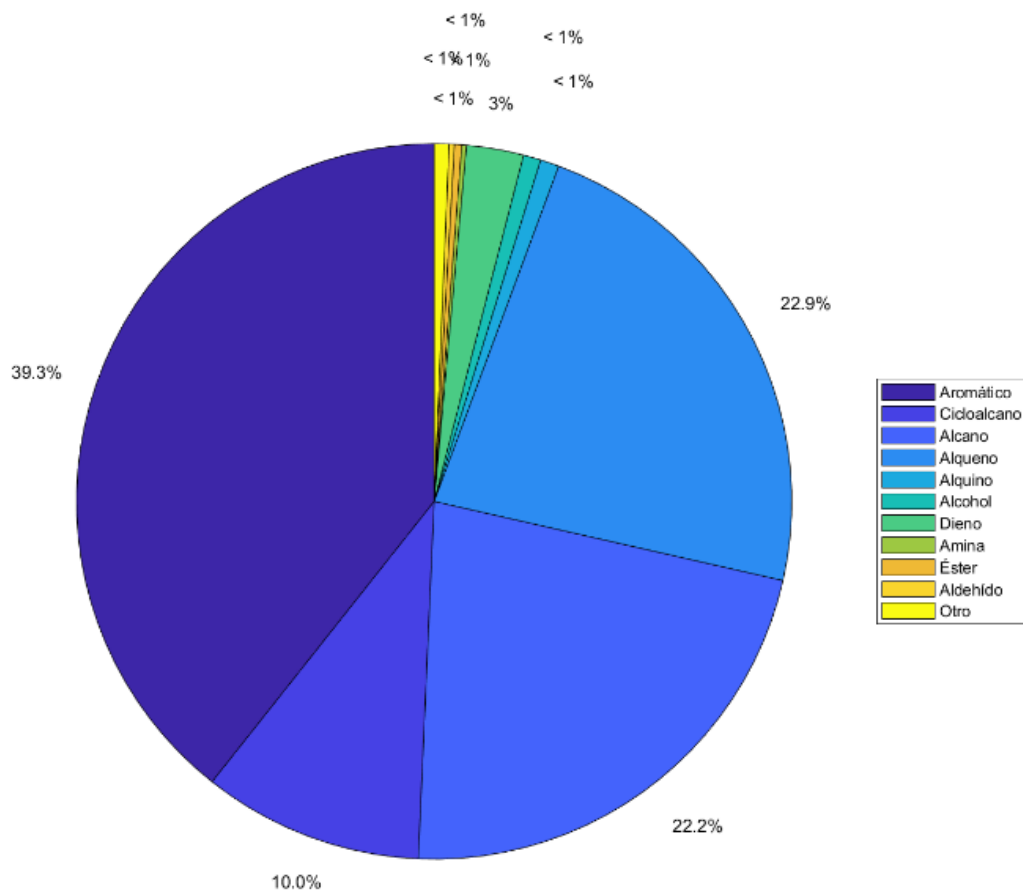
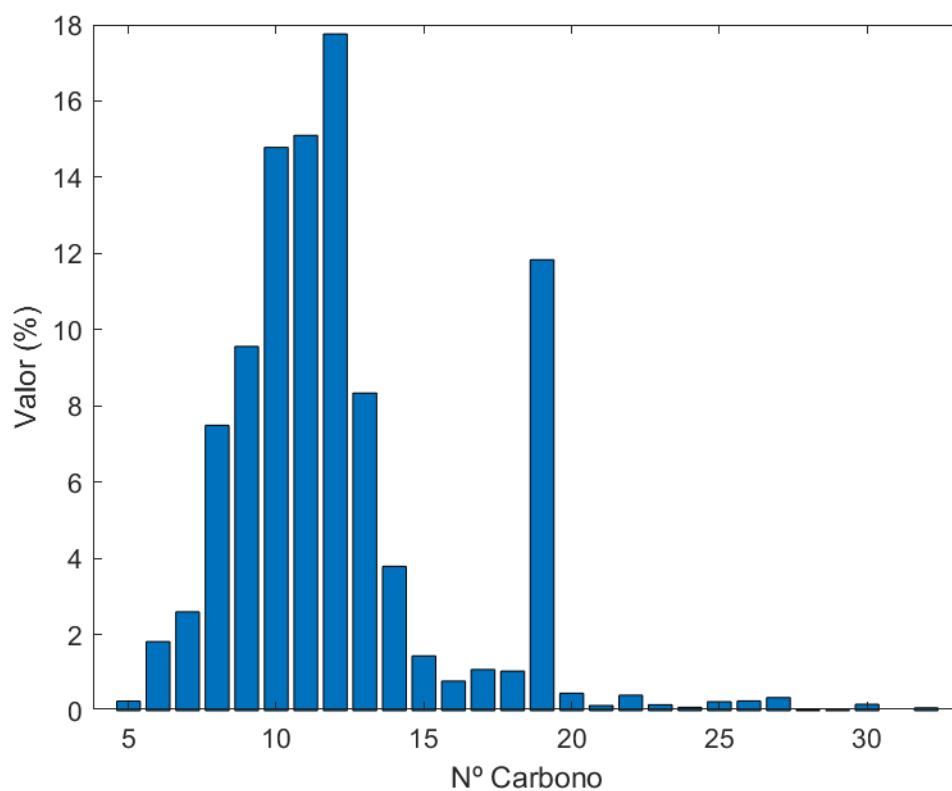


N %	C %	H %	S %	O %
0,069	86,894	14,096	0,009	0

Tabla 0.16: Composición elemental

Temperatura de congelación: -9,3°C

En esta fracción se revierte la tendencia de las ultimas dos muestras y se asemeja a las características de las primeras dos fracciones. Mayor relevancia de cadenas de 19 carbonos, un contenido en aromáticos un poco menor y una temperatura de congelación ligeramente mayor.

LDPE 10g F6

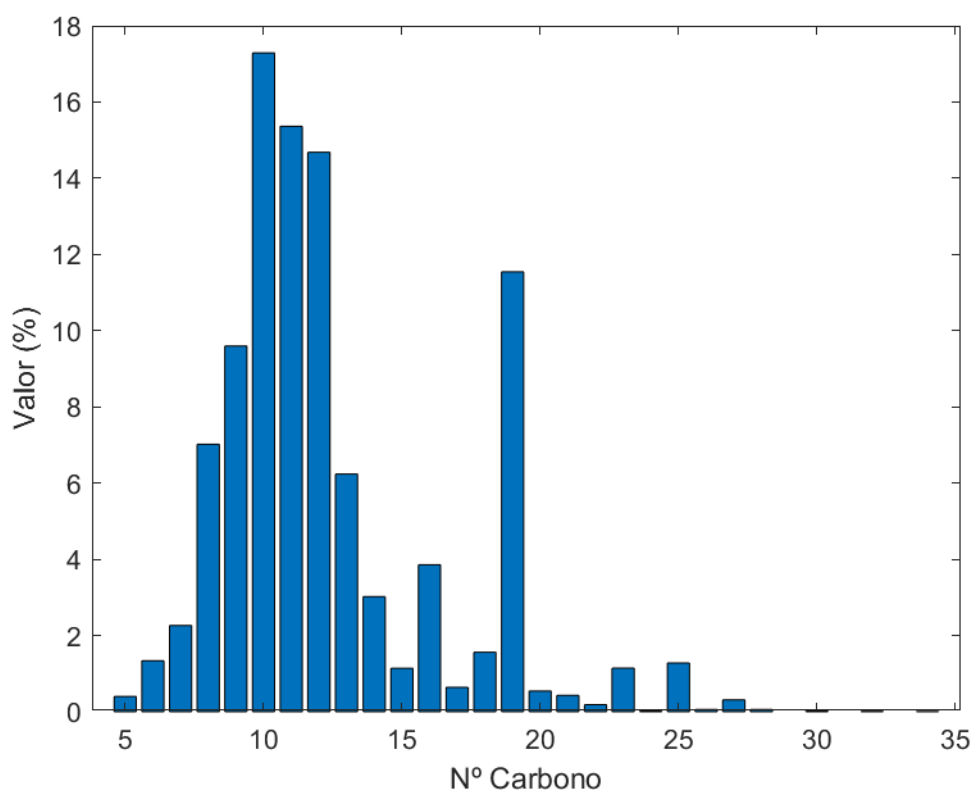
N %	C %	H %	S %	O %
0,066	86,091	14,027	0,014	0

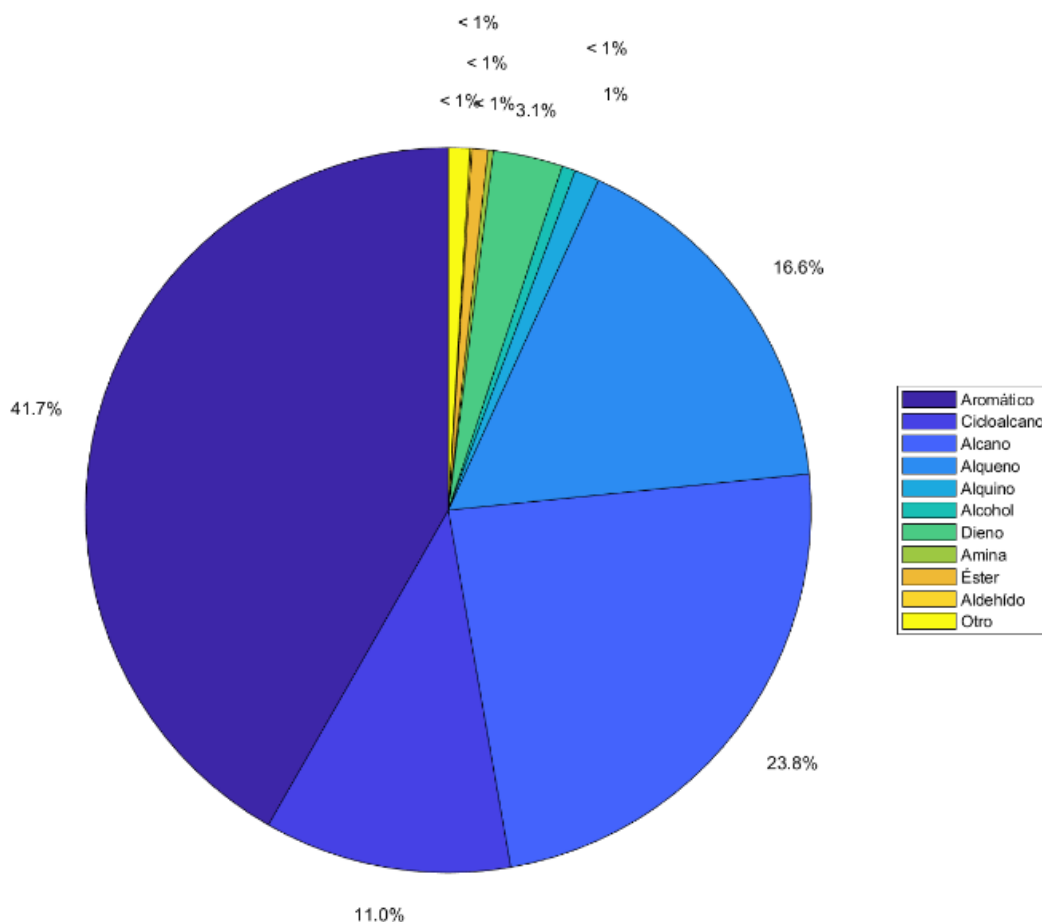
Tabla 0.17: Composición elemental

Temperatura de congelación: -7,4°C

Esta fracción continua la tendencia iniciada por la muestra anterior en todas las métricas señaladas anteriormente.

LDPE 10g F7





N %	C %	H %	S %	O %
0,082	87,106	14,123	0,015	0

Tabla 0.18: Composición elemental

Temperatura de congelación: $-5,1^{\circ}\text{C}$

De nuevo se cumple la tendencia iniciada por la fracción 5, más cadenas de 19 carbonos, un 40% de aromáticos y un punto de fusión mayor, cercano a los de las fracciones 1 y 2.

Los resultados obtenidos indican que ninguno de los combustibles experimentales ensayados satisface todas las características necesarias para

7. Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que ninguno de los combustibles experimentales ensayados satisface todas las características necesarias para su uso en aviación comercial. Sin embargo, algunos de ellos mostraban propiedades prometedoras, especialmente las muestras 20/6 2 y 21/6 4, por su baja temperatura de congelación y alto poder calorífico. Su alto contenido en aromáticos hace inviable su uso comercial. No obstante, iteraciones sucesivas del proceso que generó estas muestras pueden tener el potencial de cumplir con la normativa y ser viables para ser mezcladas en una baja proporción con combustibles tradicionales.

La serie obtenida a partir de LDPE muestra buenas propiedades, con la excepción de sus temperaturas de congelación, las cuales están uniformemente lejos de las requeridas en la industria. Las investigaciones futuras con respecto a esta familia de residuos plásticos posiblemente vayan a estar centradas en aumentar esta temperatura.

El resto de muestras no destaca en demasía con excepción de su excepcionalmente extraña distribución de familias de compuestos.

En cuanto a investigaciones futuras, se abren distintas opciones:

- Entender mejor los resultados proporcionados por el espectrómetro de masas para poder corregir y mejorar el código que interpreta los datos.
- Tratar de obtener muestras de mayor tamaño para poder realizar ensayos que no se han podido realizar por requerir más cantidad de muestra de la disponible (viscosidad, densidad para algunas muestras).
- Empezar a experimentar con mezclas entre los distintos combustibles experimentales y combustibles comerciales.
- En caso de obtener una muestra lo suficientemente grande como para mezclarla con combustible tradicional. Experimentar con la turbina disponible en el laboratorio, comparando sus valores de empuje, presiones, temperaturas y consumo a los obtenidos con combustible A-1.



Figura 27: *Turbina con la que se ha ensayado con combustible Jet A-1*

Bibliografía

- Antonopoulos, I., Faraca, G., & Tonini, D. (2021). Recycling of post-consumer plastic packaging waste in the EU: Recovery rates, material flows, and barriers. *Waste Management*, 126, 694-705. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.04.002>
- Boeckel + Co (GmbH + Co). (2024). BOECO Balances BAS Plus. Recuperado de [[BOECO Balances BAS Plus | Boeco Germany](#)]
- [Balanza HCK - Balanzas Cobos](#)
- Parr Instrument Company. (n.d.). Calorímetro de chaqueta compensada modelo 6050. Recuperado de [[Calorímetro de Chaqueta Compensada 6050 - Parr Instrument \(Español\)](#)]
- Holladay, J., Abdullah, Z., & Heyne, J. (2024). Sustainable Aviation Fuel: Review of Technical Pathways. Pacific Northwest National Laboratory, National Renewable Energy Laboratory, University of Dayton. <https://doi.org/10.2172/1660415>
- Kamal, R. S., Shaban, M. M., Raju, G., & Farag, R. K. (2021). High-density polyethylene waste (HDPE)-waste-modified lube oil nanocomposites as pour point depressants. *ACS omega*, 6(47), 31926-31934. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04567>
- Kulkarni, P., Ravekar, V., Rao, P. R., Waigokar, S., & Hingankar, S. (2022). Recycling of waste HDPE and PP plastic in preparation of plastic brick and its mechanical properties. *Cleaner Materials*, 5, 100113. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100113>
- Kundungal, H., Gangarapu, M., Sarangapani, S., Patchaiyappan, A., & Devipriya, S. P. (2019). Efficient biodegradation of polyethylene (HDPE) waste by the plastic-eating lesser waxworm (*Achroia grisella*). *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 18509-18519.
- Kusenbergh, M., Zayoud, A., Roosen, M., Dao Thi, H., Seifali Abbas-Abadi, M., Eschenbacher, A., Kresovic, U., De Meester, S., & Van Geem, K. M. (2022). A comprehensive experimental investigation of plastic waste pyrolysis oil quality and its dependence on the plastic waste composition. *Fuel Processing Technology*, 227, 107090. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107090>
- Mejia, E. B., Al-Maqdi, S., Alkaabi, M., Alhammadi, A., Alkaabi, M., Cherupurakal, N., & Mourad, A. H. I. (2020, February). Upcycling of HDPE waste using additive manufacturing: Feasibility and challenges. In *2020 Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)* (pp. 1-6). IEEE. <https://doi.org/10.1109/ASET48392.2020.9118269>
- [\(Microsoft Word - QUEROSENO AVIACI\323N JETA1 issue 12.docx\) \(exolum.com\)](#)
- PlasticsEurope, *Plastics e the Facts 2020 an analysis of European plastics production, demand and waste data*. PlasticsEurope Brussels, Belgium, 2020.
- Qureshi, M. S., Oasmaa, A., Pihkola, H., Deviatkin, I., Tenhunen, A., Mannila, J., Minkkinen, H., Pohjakallio, M., & Laine-Ylijoki, J. (2020). Pyrolysis of plastic waste: Opportunities

and challenges. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 152, 104804.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104804>

Walker, T. R. y Fequet, L. (2023). *Current trends of unsustainable plastic production and micro(nano) plastic pollution. Trends in Analytical Chemistry*, 160, 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.116984>

Zamora Morales, J. C. (2021). *Estudio experimental para la determinación del poder calorífico de distintos combustibles utilizados en MCIA. Universidad de Jaén, Escuela Politécnica Superior de Jaén.*

Zhang, S., Li, M., Zuo, Z., & Niu, Z. (2023). *Recent advances in plastic recycling and upgrading under mild conditions1. Green Chemistry.*
<https://doi.org/10.1039/d3gc01872e>

Agradecimientos

El autor agradece el apoyo técnico y humano del Centro de Instrumentación Científico Técnica (CICT) de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Jaén

(UJA, MICINN, Junta de Andalucía, FEDER).