



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

DISEÑO Y PUESTA A PUNTO DE UN PROTOCOLO PARA DETERMINAR EL PODER CALORÍFICO DE SÓLIDOS. APLICACIÓN A RESIDUOS PLÁSTICOS.

AUTOR: ALBERTO CÁMARA MEROÑO

TUTOR: MARÍA TERESA MONTAÑÉS SANJUAN



Curso Académico: 2016-17

RESUMEN

El estudio realizado tiene como objeto establecer un protocolo de trabajo normalizado para la utilización de una bomba calorimétrica, recientemente adquirida, que permita conocer las posibilidades de valorización energética de sólidos plásticos mediante la determinación de su poder calorífico. Se establecen las condiciones operativas de la bomba calorimétrica utilizada, concretando cantidades de muestras (400 mg), longitud del hilo de ignición (10 cm) cantidad de agua en el vaso Dewar (850 g) y presión de O₂ en la bomba (8 bar) con objeto de asegurar una combustión completa. La capacidad calorífica del sistema se ha establecido utilizando como sustancia de referencia ácido benzoico, obteniéndose un valor de $4965,54 \pm 240,65$ J/°C y se ha comprobado el correcto funcionamiento del calorímetro calculando el calor de combustión del naftaleno ($38,34 \pm 0,38$ kJ/g), que presenta una pequeña desviación con respecto a su valor teórico (error < 5%). Finalmente, se ha aplicado el protocolo de trabajo para calcular el poder calorífico de tres muestras de plástico de polietileno de alta densidad (una puro y dos recicladas) obteniendo valores similares para todas ellas ($45,93 \pm 0,48$, $45,74 \pm 0,29$ y $46,57 \pm 0,19$ kJ/g) y superiores a algunos combustibles fósiles (46,0 kJ/g petróleo), lo que indica que la valorización energética de residuos plásticos es adecuada ya que permitiría reducir el consumo de los combustibles tradicionales derivados del petróleo.

Palabras Clave: calorimetría, bomba calorimétrica, residuos plásticos, valorización energética

ABSTRACT

This study aims to make a standardized working protocol for the use of a newly acquired calorimeter, which allows knowing the possibilities of energy recovery of plastic solids by determining their calorific value. The operating conditions of the calorimeter used are established; specifying the amount of water in the Dewar vessel (850 g) and O₂ pressure (8 bar) in order to ensure complete combustion. The heat capacity of the system has been settled down using benzoic acid as the reference substance, obtaining a value of $4965,54 \pm 240,65$ J/°C. The correct functioning of the calorimeter has been verified by calculating the combustion heat of the naphthalene ($38,34 \pm 0,38$ kJ/g) which shows a small deviation from its theoretical value (error <5%). Finally, the work protocol was applied to calculate the calorific value of three samples of high density polyethylene plastic (pure and two recycled) obtaining similar values for all of them ($45,93 \pm 0,48$, $45,74 \pm 0,29$ y $46,57 \pm 0,19$ kJ/g) and higher than some fossil fuels (46.0 kJ/g petroleum), which indicates that the energetic recovery of plastic waste is suitable since it would reduce the consumption of traditional fuels derived from petroleum.

Keywords: calorimetry, calorimeter, plastic waste, energy recovery

RESUM

L'estudi realitzat té com objecte establir un protocol de treball normalitzat per a la utilització d'una bomba calorimètrica, recentment adquirida, que permetia conèixer les possibilitats de valorització energètica de sòlids plàstics mitjançant la determinació del seu poder calorífic. S'estableixen les condicions operatives de la bomba calorimètrica utilitzada, concretant quantitats de mostres (400 mg), longitud del fil d'ignició (10 cm), quantitat d'aigua en el vas Dewar (850 g) i pressió d'O₂ en la bomba (8 bar) amb objecte d'assegurar una combustió completa. La capacitat calorífica del sistema s'ha establert utilitzant com substància de referència àcid benzoic, obtenint-se un valor de $4965,54 \pm 240,65$ J/°C i s'ha comprovat el correcte funcionament del calorímetre calculant la calor de combustió del naftalè ($38,34 \pm 0,38$ kJ/g), que presenta una xicoteta desviació respecte al valor teòric (error <5%). Finalment, s'ha aplicat el protocol de treball per a calcular el poder calorífic de tres mostres de plàstic de polietilè d'alta densitat (una pura i dues reciclades), obtenint-se valors similars per a totes elles ($45,93 \pm 0,48$, $45,74 \pm 0,29$ y $46,57 \pm 0,19$ kJ/g) i superiors a alguns combustibles fòssils (46,0 KJ/g del petroli), la qual cosa indica que la valorització energètica de residus plàstics és adequada ja que permetria reduir el consum dels combustibles tradicionals derivats del petroli.

Paraules Clau: calorimetria, bomba calorimètrica, residus plàstics, valorització energètica

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG:

- MEMORIA DESCRIPTIVA
- PRESUPUESTO

DOCUMENTO I: MEMORIA DESCRIPTIVA

1. OBJETO Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO	9
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1 CALORIMETRÍA	13
2.2. COMBUSTIBLES	15
2.2.1. Poder calorífico superior (PCS) y poder calorífico inferior (PCI).....	16
2.2.2 Combustibles sólidos recuperados (CSR) y combustibles derivados de residuos (CDR)	16
2.3. RESIDUOS PLÁSTICOS.....	18
2.3.1. Tipos de aprovechamiento térmico de residuos plásticos	20
2.4. ECONOMÍA CIRCULAR.....	23
2.4.1. Principios y características de la economía circular	25
2.4.2. Economía circular de los residuos plásticos	27
2.5. NORMATIVA	27
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1. EQUIPOS Y APARATOS	30
3.1.1. Bomba de combustión	30
3.1.2. Vaso del calorímetro	31
3.1.3. Agitador	32
3.1.4. Sensor de temperatura	33
3.1.5. Circuito de ignición	34
3.1.6. Prensa.....	34
3.1.7. Balanza analítica	35
3.1.8. Equipo auxiliar de presión de oxígeno	36
3.1.9. Campana de extracción de gases.	36
3.2. MATERIALES	37
3.2.1. Hilo de ignición	37
3.2.2. Muestras de plásticos.....	38
3.3. REACTIVOS.....	39
3.3.1. Ácido benzoico	39

3.3.2. Naftaleno.....	40
3.3.3. Oxígeno	40
3.4. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	41
3.4.1. Calibración bomba calorimétrica	42
3.4.2. Determinación poder calorífico del naftaleno.....	44
3.4.3. Determinación del poder calorífico de plásticos.....	44
3.4.4. Protocolo de trabajo.....	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1. MONTAJE DEL SISTEMA CALORIMÉTRICO.....	48
4.2. CAPACIDAD CALORÍFICA DEL CALORÍMETRO.....	51
4.3. DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL NAFTALENO	59
4.3. DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DE PLASTICOS.....	67
5. CONCLUSIONES	73
6. BIBLIOGRAFÍA.....	74
ANEXO I: ÍNDICE TABLAS	77
ANEXO II: ÍNDICE FIGURAS	78

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO PARCIAL.....	82
1.1 REACTIVOS Y MUESTRAS.....	82
1.2 MATERIALES.....	83
1.3 EQUIPOS AUXILIARES.....	83
1.4 MANO DE OBRA.....	84
2. PRESUPUESTO TOTAL.....	85

DOCUMENTO I

MEMORIA DESCRIPTIVA

DOCUMENTO I: MEMORIA DESCRIPTIVA

1. OBJETO Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO	9
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1 CALORIMETRÍA	13
2.2. COMBUSTIBLES	15
2.2.1. Poder calorífico superior (PCS) y poder calorífico inferior (PCI).....	16
2.2.2 Combustibles sólidos recuperados (CSR) y combustibles derivados de residuos (CDR)	16
2.3. RESIDUOS PLÁSTICOS.....	18
2.3.1. Tipos de aprovechamiento térmico de residuos plásticos	20
2.4. ECONOMÍA CIRCULAR.....	23
2.4.1. Principios y características de la economía circular	25
2.4.2. Economía circular de los residuos plásticos	27
2.5. NORMATIVA	27
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3.1. EQUIPOS Y APARATOS	30
3.1.1. Bomba de combustión	30
3.1.2. Vaso del calorímetro	31
3.1.3. Agitador.....	32
3.1.4. Sensor de temperatura	33
3.1.5. Circuito de ignición.....	34
3.1.6. Prensa.....	34
3.1.7. Balanza analítica.....	35
3.1.8. Equipo auxiliar de presión de oxígeno	36
3.1.9. Campana de extracción de gases.	36
3.2. MATERIALES	37
3.2.1. Hilo de ignición	37
3.2.2. Muestras de plásticos.....	38
3.3. REACTIVOS.....	39
3.3.1. Ácido benzoico	39
3.3.2. Naftaleno.....	40
3.3.3. Oxígeno	40
3.4. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	41
3.4.1. Calibración bomba calorimétrica	42
3.4.2. Determinación poder calorífico del naftaleno.....	44
3.4.3. Determinación del poder calorífico de plásticos	44
3.4.4. Protocolo de trabajo.....	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1. MONTAJE DEL SISTEMA CALORIMÉTRICO.....	48
4.2. CAPACIDAD CALORÍFICA DEL CALORÍMETRO.....	51
4.3. DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL NAFTALENO	59

4.3. DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DE PLASTICOS.....	67
5. CONCLUSIONES	73
6. BIBLIOGRAFÍA.....	74
ANEXO I: ÍNDICE TABLAS	77
ANEXO II: ÍNDICE FIGURAS	78

1. OBJETO Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

La obtención de energía a partir de compuestos sólidos es uno de los elementos esenciales de la gestión sostenible de los residuos en el ámbito de la Unión Europea y el complemento indispensable para los ambiciosos objetivos de reciclado y valorización dentro de la cultura de la prevención y el máximo aprovechamiento de los recursos, de acuerdo con la Directiva de la Unión Europea 2008/98/CE de residuos, por la que se posterga el vertido a la última de las opciones de la gestión de residuos.

En este sentido, hay que señalar que después de la reutilización o reciclaje de los residuos generados por la actividad humana (industrial, agrícola o doméstica), la valorización energética es una de las prioridades establecidas. La creciente demanda energética y la cada vez más necesaria utilización de fuentes de energía renovables implican conocer la posible utilización de otros combustibles que por su capacidad calorífica sean capaces de sustituir a los combustibles fósiles.

Para diseñar estrategias que permitan obtener combustibles alternativos apropiados es necesario llevar a cabo previamente una caracterización de los mismos atendiendo entre otras cuestiones a su capacidad calorífica, verdadero factor limitante desde el punto de vista económico, así como garantizar que no tengan impacto ambiental en su combustión

Por ello, en este trabajo se propone el establecimiento de un protocolo de trabajo normalizado para la utilización de una bomba calorimétrica en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València que permita conocer las posibilidades de valorización energética de sólidos mediante la determinación de su poder calorífico.

Por dicho motivo, en este Trabajo Fin de Grado se ha realizado un estudio con el fin de conseguir los siguientes objetivos:

1. Montaje y calibración de una bomba calorimétrica, determinando su capacidad calorífica mediante la calibración con ácido benzoico.
2. Establecer una metodología de trabajo válida para la determinación del poder calorífico de materiales sólidos, mediante el uso de una bomba calorimétrica.
3. Estudio del poder calorífico de un material plástico (polietileno) de síntesis y reciclado, con el fin de evaluar la idoneidad de estos residuos para que se pueda llevar a cabo una valorización energética de los mismos evitando así el caso más desfavorable en la pirámide de la gestión de residuos: la eliminación por entierro en vertedero.

El trabajo desarrollado se puede resumir en el esquema de la figura 1.1.

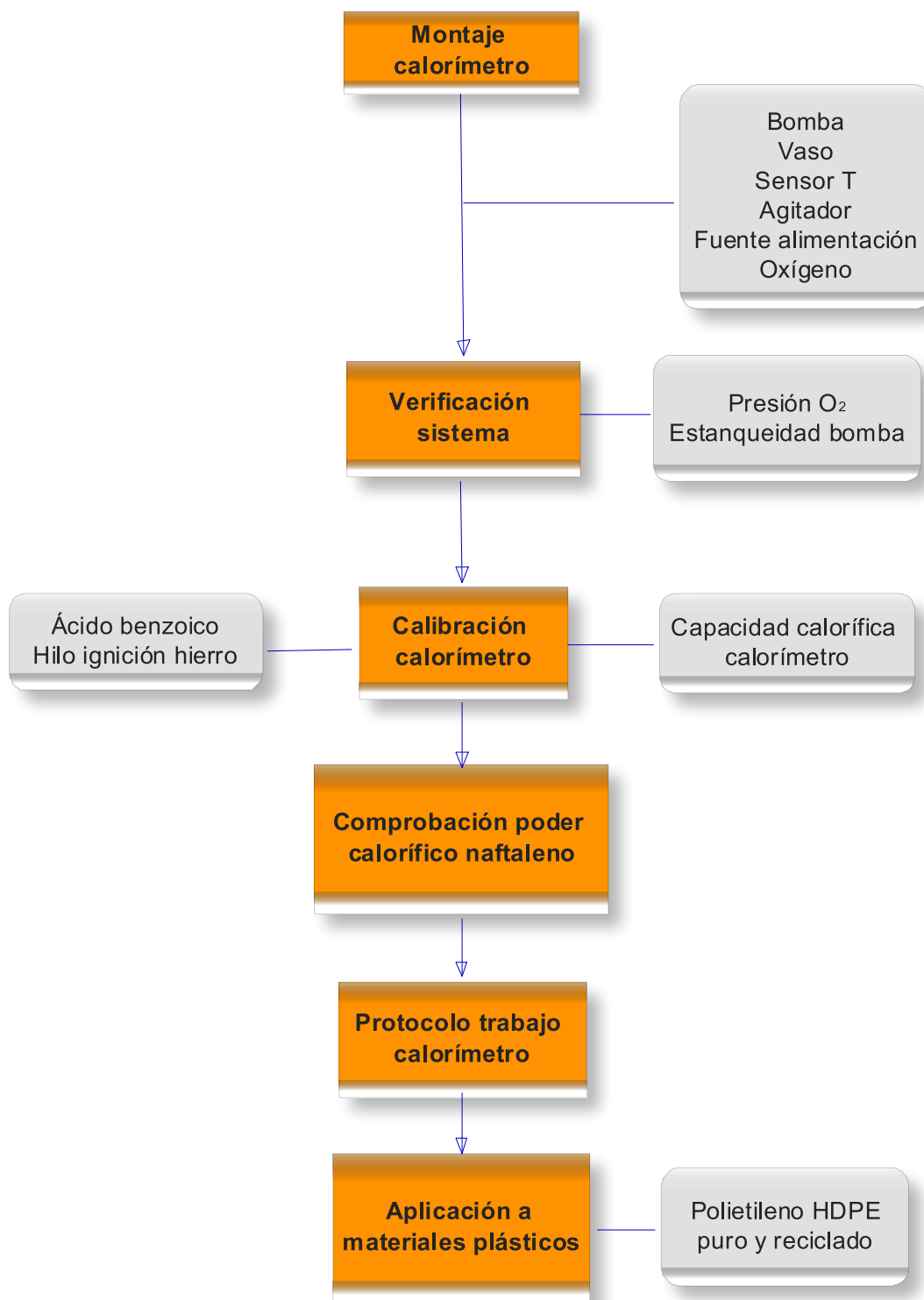


Figura 1.1. Esquema del plan de trabajo de este TFG.

2. INTRODUCCIÓN

En la actualidad las necesidades de suministro de energía son cada vez más elevadas, no sólo para atender las necesidades domésticas de la población, sino también para mantener la creciente demanda de producción industrial. Por tanto se debe conseguir incrementar la producción de energía de forma constante sin ocasionar daños irreversibles al medio ambiente.

Hoy día, nadie discute la necesidad de incrementar la utilización de fuentes renovables de energía para completar el balance energético mundial. Hace unas décadas cuando el coste de combustibles fósiles como el fuel oil no era elevado y por ello la producción de energía eléctrica tampoco lo era, el uso de otras fuentes energéticas renovables, como la combustión de residuos, no era económicamente rentable ni justificable en la mayor parte de los casos.

La situación actual es bastante diferente. Ha habido un continuo incremento en el coste de la energía, y en particular el fuel-oil, con un crecimiento acelerado en los últimos años y las perspectivas futuras no indican ninguna disminución. Además, la cada vez mayor concienciación medioambiental existente en la sociedad obliga a reconsiderar la dependencia de la generación de energía a partir de este tipo de combustibles.

Esta situación ha dado lugar a la idea de utilizar determinados compuestos para aprovechar su capacidad calorífica, y así, generar energía de una manera más económica y medioambientalmente aceptable.

Los tipos de energía renovables que la mayoría de la población conoce son los que provienen del Sol y el viento, pero desconocen que hay otro tipo de fuentes renovables como la biomasa o los residuos plásticos, que contienen un alto poder calorífico y aportan un alto porcentaje de la energía consumida en el mundo.

El término biomasa, se refiere a toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales que pueden ser convertidos en energía o la proveniente de la agricultura (residuos vegetales), del aserradero (podas, ramas, aserrín, cortezas) y de los residuos urbanos (basuras orgánicas, plásticos y otros) (Biomasasomar, 2015). Para obtener la energía de la biomasa, ya desde la antigüedad, utilizaban la combustión directa. Esta ha sido la forma más común, convirtiendo todo el poder calorífico en energía para suplir las necesidades.

El aprovechamiento de los residuos y su transformación en calor, se debe principalmente al su poder calorífico que en algunos casos es muy similar al de los combustibles fósiles como gas natural, fuel-oil, etc. y superiores al carbón o la madera (Ramírez, 2011; Castells, 2000). En la Figura 2.1. se exponen los valores del poder calorífico de algunos compuestos y combustibles.

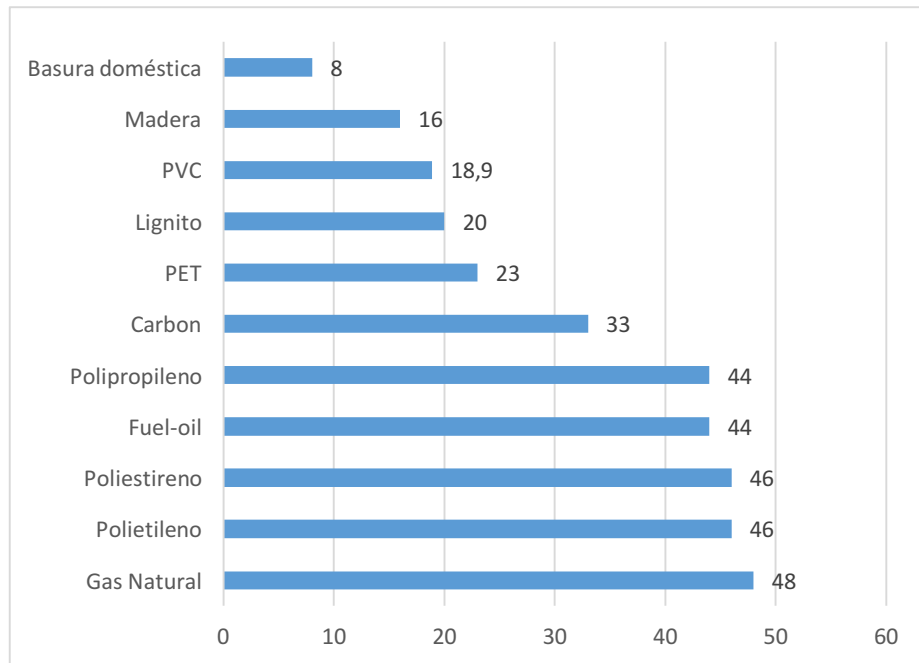


Figura 2.1. Poder calorífico de algunos materiales (fuente BOE 2004).

La cada vez mayor calidad de vida y el incremento del consumo está provocando un incesante incremento en la generación de residuos, lo cual se está convirtiendo en un grave problema para la sociedad, por lo que las políticas públicas de gestión de residuos están dirigidas a conseguir la valorización de dichos residuos, bien mediante su reutilización, reciclado o valorización energética.

La obtención de energía a partir de residuos es uno de los elementos esenciales de la gestión sostenible de los residuos en el ámbito de la Unión Europea y el complemento indispensable para los ambiciosos objetivos de reciclado dentro de la cultura de la prevención y el máximo aprovechamiento de los recursos tal como establece la Directiva 2008/98/CE de gestión de residuos que fue traspuesta al ordenamiento jurídico español mediante la Ley 22/2011, y que deja el vertido a vertedero como la última de las opciones de gestión de residuos (BOE, 2011a).

La valorización energética de los residuos consiste en la sustitución de combustibles fósiles como por combustibles derivados de residuos con alto poder calorífico. En este sentido se debe señalar la utilización de la valorización energética de residuos en hornos de cementeras es una operación segura, limpia y eficiente que se inició hace ya varias décadas y que se está desarrollando con éxito en la mayoría de los países de la Unión Europea, Estados Unidos y Japón (AFCE, 2011).

En los países europeos más concienciados en protección medioambiental, como por ejemplo Alemania, Noruega o Austria, los porcentajes de sustitución de combustibles fósiles por residuos son bastante elevados, oscilan entre el 50 y el 65%. En España este porcentaje no supera el 35 %, con lo que todavía queda mucho camino por recorrer (Figura 2.2.).

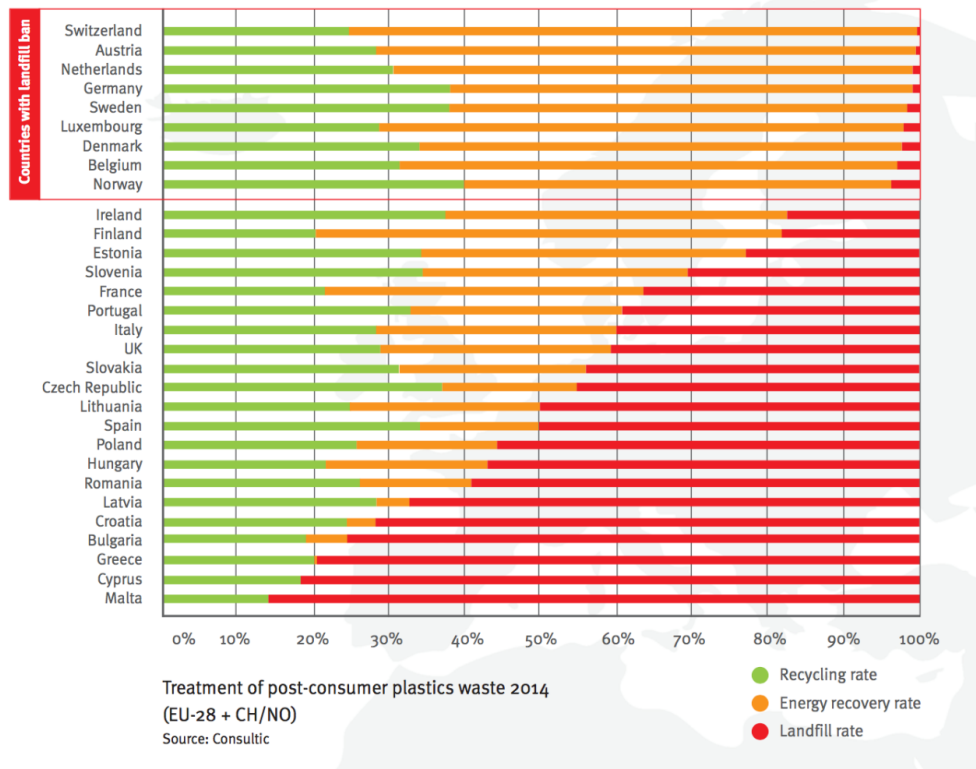


Figura 2.2. Tratamientos de los residuos plásticos en 2014 en Europa (PlasticsEurope, 2015).

2.1 CALORIMETRÍA

La primera distinción entre calor (cantidad de energía) y temperatura (rango térmico) se debe a Joseph Black en 1776, que además introdujo los conceptos de calor específico y calor latente de cambio de estado, observando que cada sustancia aumenta la temperatura en diferente magnitud al suministrar la misma cantidad de calor. Así, comprobó que para aumentar la temperatura del agua de 15° C a 25°C hacía falta aplicar 1,7 veces más calor que para producir el mismo cambio de temperatura en una masa igual de alcohol. También observó que en los procesos de cambio de estado de los sustancias, el suministro de calor no causa un aumento de temperatura sino un cambio de estado físico. En resumen, observó que cada sustancia aumenta la temperatura en diferente magnitud al suministrar la misma cantidad de calor.

Estos experimentos los realizó a presión constante cuando se trataba de líquidos, y a volumen constante cuando eran gases, por lo que el calor intercambiado por el sistema con el exterior era siempre despreciable, dando origen a la creencia errónea de que el calor se conservaba en los procesos térmicos, lo que se reflejaba en la famosa teoría del calórico.

El calórico, según Lavoisier, justificaba el equilibrio de las moléculas de todos los cuerpos de la naturaleza mediante una atracción que tiende a aproximarlas y el calórico, que tiende a separarlas.

En termodinámica, hasta el descubrimiento de Joseph Black, predominaban las teorías de los fluidos sutiles basadas en hechos experimentales que entre otros postulados mantenían que el calórico se conserva en cualquier transformación, como demuestra la calorimetría.

Fue así como definió los conceptos de calor latente y calor específico:

- La **capacidad calorífica específica, calor específico o capacidad térmica específica** es una magnitud física que se define como la cantidad de calor que hay que suministrar a una unidad de masa de una sustancia para elevar su temperatura en una unidad; se mide en $J/^\circ C$
- El **calor latente** es una magnitud física que se define como la cantidad de energía requerida por una sustancia para cambiar de fase, ya sea de sólido a líquido como de líquido a gaseoso. Esta energía solo se utiliza para cambiar una fase a otra, y no aumentar la temperatura.

El calorímetro es el instrumento con el que se mide la cantidad de energía generada en los procesos de intercambio de calor, y la calorimetría es la rama de la termodinámica que la estudia.

El primer calorímetro (Figura 2.3.) fue diseñado por Lavoisier y Laplace, que estaba formado por un vaso cilíndrico sujetado al suelo mediante tres barras y su interior tenía forma de embudo con una salida al exterior. Dentro se colocaba otro vaso semejante con un tubo con llave que atravesaba el vaso exterior. En una especie de rejilla metálica se colocaba el cuerpo cuyo calor específico se quiere determinar.

En 1780 realizó el primer experimento utilizando un conejillo de indias para medir la producción de calor. Este primer calorímetro se diseñó para determinar el calor específico de un cuerpo por el método de la fusión de hielo, ya que el calor producido por la respiración del conejillo fundía la nieve que rodeaba el calorímetro. Así, el calor que cedía el cuerpo fundía una cierta cantidad de hielo, que se medía abriendo la llave del depósito interno y recogiendo el agua fundida, la cual se pesaba.

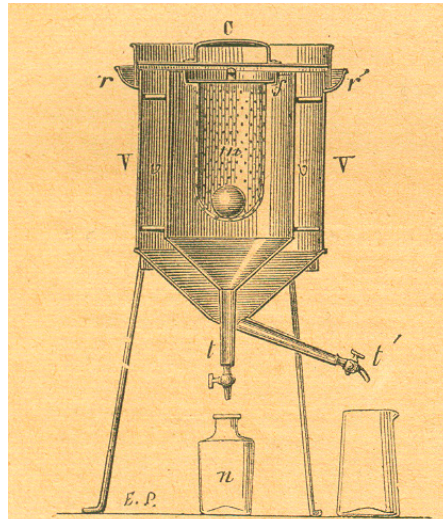


Figura 2.3. Calorímetro de Lavoisier y Laplace (Feliú y Pérez, 1886).

Los calorímetros que se utilizan en la actualidad para evaluar el poder calorífico de una sustancia pueden ser de varios tipos, según se realice el experimento a presión constante o a volumen constante, pero tienen una característica común que es el contenedor adiabático que poseen. El calorímetro en general, se basa en la utilización de un recipiente cerrado y perfectamente aislado que se coloca en un baño de agua, un dispositivo para agitar y un termómetro. Se conecta una fuente de energía, se agita el agua hasta lograr el equilibrio térmico, y se mide el aumento de temperatura durante la combustión, para finalmente determinar el poder calorífico del compuesto.

2.2. COMBUSTIBLES

En términos generales, podemos considerar el término de combustible industrial a cualquier materia que suministre calor al arde, siempre que este sea suficientemente económico.

Como ejemplo, el calor suministrado por un combustible se puede aprovechar directamente para generar energía en una turbina por medio del vapor de agua producido en una caldera. Asimismo, el calor desarrollado por el combustible también se puede aprovechar en los motores industriales llamados de combustión interna o en las turbinas de gas.

Los combustibles pueden presentarse en sus distintas naturalezas: sólidos, líquidos o gaseosos, como el carbón, el gasoil y el gas natural, respectivamente entre otros. Para decidir la posible utilización de un combustible en una aplicación particular hay que tener en cuenta las características principales y las específicas que requiera esa aplicación.

En general la característica principal de los combustibles es el calor desprendido durante su combustión, es decir su poder calorífico; no obstante también conviene tener en cuenta otras

características que pueden ser de utilidad para ciertas aplicaciones como son la temperatura de ignición y la naturaleza y la cantidad de los residuos generados durante la combustión.

2.2.1. Poder calorífico superior (PCS) y poder calorífico inferior (PCI)

La principal característica de un combustible, como ya indicamos, es su poder calorífico, el cual se define como la cantidad de energía (kJ o kcal) que produce la combustión de 1 kilogramo del mismo. El poder calorífico de un mismo combustible no cambia de valor; sin embargo, existen diferentes formas de medir el calor generado al arder. En la práctica se han definido dos valores: poder calorífico superior (abreviadamente, PCS o GCV por sus siglas en inglés) y poder calorífico inferior (abreviadamente, PCI o NCV por sus siglas en inglés).

- La **potencia calorífica superior (PCS)** es la cantidad de calor producido en el proceso de combustión, en el que se incluye el calor de la condensación del vapor de agua originado en la combustión, es decir, tiene en cuenta el calor latente.
- La **potencia calorífica inferior o neta (PCI)** es la cantidad de calor producido en el proceso de combustión el cual se obtiene restando de la PCS el calor de condensación o calor latente. Esta última potencia tiene mayor interés práctico, pues en las condiciones ordinarias de la combustión el vapor de agua no condensa.

En el uso habitual de los combustibles en los procesos industriales, los gases se expulsan a altas temperatura, con lo que se hace imposible el enfriamiento de los productos de la combustión. Esto significa que el vapor de agua no llega a condensar y, por ello, no se puede aprovechar el calor de condensación del vapor debido al cambio de estado, por eso es necesario distinguir entre los dos tipos de potencia. En la práctica se usa el poder calorífico inferior, el cual no tiene en cuenta el calor latente de vaporización del agua formada.

En resumen, se utiliza la denominación poder calorífico superior (PCS) para el calor verdaderamente producido en la reacción de combustión y poder calorífico inferior (PCI) para el calor realmente aprovechable, es decir, el producido sin tener en cuenta la energía de condensación del agua y otros procesos de pequeña importancia. Así pues, la potencia calorífica inferior o neta (PCI) siempre será menor que la potencia calorífica superior (PCS). En todos los casos, la temperatura de combustión aumenta con la potencia calorífica y disminuye la cantidad de productos y residuos de la combustión.

2.2.2 Combustibles sólidos recuperados (CSR) y combustibles derivados de residuos (CDR)

Existen tipos de combustibles alternativos, llamados combustibles derivados de residuos (CDR) y combustibles sólidos recuperados (CSR). Los combustibles sólidos recuperados (CSR) son aquellos

que se obtienen a partir de residuos no peligrosos para su valorización energética y los combustibles derivados de residuos (CDR) son los preparados a partir de residuos peligrosos o no peligrosos.

El poder calorífico de los dos tipos de combustibles de residuos se calcula de acuerdo a la norma UNE 15400 (AENOR, 2011a) y tienen que cumplir la clasificación y especificación de la normativa CEN/TS 15359 del Comité Europeo de Normalización (AENOR, 2011b), la cual está basada en los valores límite de tres propiedades del combustible:

- El valor medio del poder calorífico inferior (PCI)
- El valor medio del contenido de cloro en base seca
- El valor medio del contenido en mercurio en relación al poder calorífico inferior (PCI)

Garcés (2014) plantea que la utilización de residuos en la generación de combustibles presenta un triple impacto positivo sobre la sostenibilidad ambiental, social y económica. Algunas de las ventajas de la utilización de los combustibles sólidos recuperados (CSR) son:

- Evita el depósito de residuos en vertedero y reduce las inversiones necesarias al aprovechar instalaciones ya existentes.
- Recupera la energía que contienen los residuos que van a parar al vertedero por la imposibilidad de reutilización o reciclaje.
- Reduce las emisiones de gases de efecto invernadero gracias a la sustitución de combustibles fósiles, con lo que reduce el consumo de combustibles fósiles.
- Garantiza la destrucción de los compuestos orgánicos existentes en el residuo transformándolos en energía.

Los materiales que componen los CSR y CDR son muy variables, aunque suelen tener un contenido medio del 50-60% de elementos biogénicos,. La composición típica de un CSR/CDR se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición típica de los CSR/CDR (Yaque, 2013).

Material	Porcentaje en peso
Plásticos	15 – 40 %
Papel y cartón	15 – 40 %
Maderas	5 – 15 %
Inertes	2 – 15 %
Otros	5 – 40 %

Los residuos industriales generados tienen un papel importante en la fuente para la obtención de CSR y CDR y, dentro de éstos, destacan fundamentalmente los plásticos y desechos biodegradables. Parte de estos residuos provienen del rechazo de las plantas de tratamiento de Residuo Urbano (RU) y de las plantas de clasificación de envases ligeros las cuales proceden del contenedor amarillo.

Estos combustibles alternativos han sido ampliamente utilizados en la industria cementera española, que apuesta por la valoración energética de los residuos *“como una herramienta válida para reducir el consumo de materias primas y disminuir las emisiones de dióxido de carbono en su proceso productivo”*, según señalan algunos representantes del sector en la presentación de un estudio en Barcelona de la Fundación Laboral del Cemento y el Medio Ambiente (CEMA, 2014).

2.3. RESIDUOS PLÁSTICOS

En la actualidad es indispensable el uso de los plásticos para desarrollar la actividad humana, ya que son materiales altamente versátiles, ligeros, mejoran nuestra calidad de vida, ayudan a minimizar los efectos del cambio climático y contribuyen al ahorro de recursos de materias primas que pueden ser más difíciles de obtener y más costosas.

Así, en una vivienda actual se puede encontrar más de 130 aplicaciones distintas, fabricadas con plástico, que están presentes en todos los ámbitos de una vivienda aportando calidad y confort. También es notable el ahorro energético debido a los plásticos, por ser elementos presentes en aislamientos y ventanas que contribuyen a reducir de forma significativa la demanda energética de las viviendas. Hay que tener en cuenta que el aislamiento térmico ahorra 233 veces la energía que fue necesaria para fabricarlo.

Otros ejemplos podrían ser los componentes de plástico de un avión, que reducen su peso significativamente, lo cual hace que necesite menos potencia el motor para despegarlo o los envases de alimentos que consiguen que sólo se estropee el 3% de los alimentos conservados (EPRO, 2017).

El problema es que cada vez se fabrican más productos de plástico y la economía circular no es capaz de proveer todos esos plásticos reutilizados, por lo que la necesidad de recursos crecerá, pese a la economía circular, en una proporción nada despreciable.

El consumo de plástico en España supera los 2,8 millones de toneladas según la investigación de Cicloplast (2017), siendo destinados a embalajes y envases más de un 50% de los plásticos. Mientras que en otros países europeos sólo se reciclan las botellas, en España se recicla todo tipo de envases plásticos, garantizando que el 100% de los plásticos que se depositen en el contenedor amarillo serán reciclados.

No obstante, hay que señalar que al contenedor amarillo destinado al reciclado sólo llega un 35% de la generación total de plásticos, con un constante incremento anual (Figura 2.4.), mientras que el resto de envases plásticos se entierran en vertederos, siendo responsables del 3% de los gases de efecto invernadero (GEI) (Cicloplast,2017).’



Figura 2.4. Evolución de los plásticos depositados en contenedor amarillo en España (Cicloplast,2017).

El reciclado mecánico de los residuos plásticos no es infinito, ya que al ir perdiendo propiedades por cada ciclo de reciclado, alcanza un punto en el que ya no es viable técnica ni económicamente y, por tanto, es necesario optar por otras vías de recuperación del valor de los residuos plásticos. Otra opción de recuperación es el reciclado químico, pero hoy en día todavía es una técnica que no está demasiado avanzada y los costes son demasiado elevados para volver a recuperar las materias primas del plástico.

Al final de su vida útil, los plásticos pueden ser valorizados energéticamente y pueden actuar como combustibles alternativos, ya que tienen un interesante poder calorífico muy similar al del gas natural y superior a combustibles tradicionales como el fuel-oil, la madera o el carbón (Hilado, 1998).

Por ello, hay que usar el pensamiento de economía circular y redirigir esos plásticos que no pueden ser reciclados de forma material y fomentar su valorización energética. Promover la valorización energética no supone abandonar el reciclado material. Hay que tener en cuenta que mientras en el reciclado mecánico de plásticos España muestra un índice similar a la media europea (29,4 frente al 33%), en el caso de la valorización energética se encuentra a un nivel muy inferior (16,8 frente al 39,2%) respecto a la media europea (Figura 2.5.), especialmente si se compara con países punteros en medio ambiente como Alemania (66%), Dinamarca (71%) o Bélgica (66%) en materia de aprovechamiento energético (PlasticsEurope, 2015).

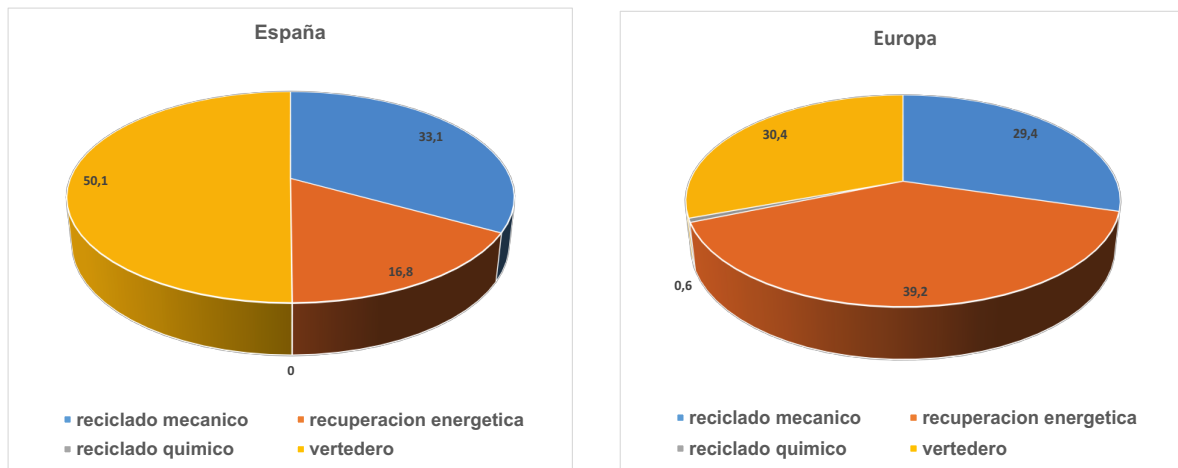


Figura 2.5. Tratamiento de residuos plásticos en España y Europa en 2014 (PlasticsEurope, 2015).

2.3.1. Tipos de aprovechamiento térmico de residuos plásticos

Existen diferentes tipos de tecnologías de aprovechamiento térmico (Castells, 2005), dependiendo del tipo de atmósfera en la que se efectúa el proceso: pirólisis, combustión, reducción con H_2O oxidación parcial. Las reacciones asociadas a estos procesos tienen como objetivo conseguir energía, obteniéndose bien energía eléctrica/química y carburante o materias primas para la industria química. A continuación se expone un breve resumen de los distintos procesos para la obtención de energía a partir de residuos plásticos (Garcés Alonso, 2014):

a) Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico en el que el residuo es transformado en un gas combustible mediante un agente gasificante. Presenta las siguientes ventajas: la cantidad de gases generados es muy inferior a los de la incineración; los gases son lavados y fácilmente transformados; y el rendimiento térmico es muy superior.

b) Craqueo

En el craqueo, las moléculas orgánicas complejas (residuos) se descomponen en moléculas más simples (hidrocarburos ligeros) por ruptura de los enlaces carbono-carbono. Dependiendo de si se utilizan o no catalizadores se habla de craqueo térmico o craqueo catalítico. La temperatura del craqueo térmico es mayor que la temperatura del craqueo catalítico, mientras que el volumen necesario es menor en este último.

c) Pirólisis

La pirólisis consiste en la degradación térmica de compuestos orgánicos (400 – 800 °C) en ausencia de oxígeno para producir gas combustible y otros productos. Este proceso presenta una serie de ventajas e inconvenientes, los cuales se resumen en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Ventajas e inconvenientes de la pirólisis.

VENTAJAS	INCONVENIENTES
Obtención de materias primas y generación de energía	Eficacia del proceso no muy alta
Menos contaminantes que en la incineración (no O ₂)	Proceso endodérmico
	Con plásticos: baja conductividad térmica
	Diversidad de productos: se requiere purificación

d) Hidrogenación catalítica

La hidrogenación catalítica consiste en la degradación térmica del residuo en presencia de hidrógeno. En este proceso las macromoléculas se rompen y los fragmentos se saturan con hidrógeno. Como resultado se obtienen sólidos con PCI alto. Las principales ventajas e inconvenientes de este procedimiento se resumen en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Ventajas e inconvenientes de la hidrogenación catalítica.

VENTAJAS	INCONVENIENTES
No plantea problemas la presencia de Cl, N o S	Problemas de corrosión por HCl y otros compuestos generados
Temperaturas relativamente bajas (400-500 °C)	Elevadas presiones (100 bares)
Elevados rendimientos para hidrocarburos líquidos (85%)	
Metales y halógenos se hidrogenan	

e) Valorización energética

Otra alternativa es la valorización energética, siguiendo la forma de actuación de los países europeos más avanzados y comprometidos con la gestión de residuos y la protección del medio ambiente, y que tiene por objeto aprovechar la energía contenida en los plásticos.

La valorización energética consiste en un proceso de combustión controlada con exceso de aire en el que se transforman los residuos en cenizas, escorias y gases y que presenta las ventajas e inconvenientes indicados en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Ventajas e inconvenientes de la valorización energética.

VENTAJAS	INCONVENIENTES
Reducción del peso de los residuos	Rigidez del dimensionamiento
Poca ocupación de espacio	Baja flexibilidad para adaptarse a temporalidad
Posible aprovechamiento energético	Producción de escorias y cenizas
	Controvertido socialmente

2.4. ECONOMÍA CIRCULAR

En primer lugar, el término "economía circular" aparece por primera vez al relacionar la economía y el medio ambiente (Pearce y Turner, 1990) y fue durante la celebración de la cumbre de Río de 1992 cuando comenzó a expandirse su aplicación como un modelo de desarrollo económico sostenible. Se trataba de hacer y pensar las cosas de distinta manera, de conseguir el desarrollo económico teniendo en cuenta las implicaciones que tenía sobre el ecosistema y sobre todo planteaba la necesidad de establecer un modelo de desarrollo compatible con el máximo aprovechamiento de los recursos y con la mínima incidencia ambiental.

Uno de los principales propulsores del modelo de economía circular, Ezio Manzini, planteó el diseño sostenible con un enfoque en el que se tiene en cuenta el ambiente, la cultura, los procesos de producción, los materiales, su uso y los aspectos posteriores a su vida útil. Planteó el papel del diseñador no sólo como creador de materiales, sino también de espacios, así como de nuevas iniciativas que contribuyeran a mejorar el bienestar de las personas (Manzini y Bigues, 2000).

El ecodiseño, se convirtió de esta forma en una herramienta necesaria para la fabricación de productos y servicios sostenibles, eficientes y socialmente responsables. El ecodiseño se planteaba como un modelo circular integral donde confluyen las diversas ideas sobre las que se asienta la economía circular, desde las primeras de los años 70 como la "permacultura" hasta las más recientes como la "economía azul": A lo largo de los años se han ido planteando diferentes formas y filosofías de aplicación de los conceptos básicos de desarrollo sostenible en torno a la economía circular: Diseño regenerativo, economía del rendimiento, Cradle to cradle, ecología industrial, biomimesis y economía azul.

a) Diseño regenerativo

El concepto "regeneración", se aplica a los procesos que restauran, renuevan o revitalizan sus propias fuentes de energía y materiales. Inicialmente se aplicó en agricultura, pero John T. Lyle, arquitecto de EEUU, comenzó a desarrollar ideas sobre diseño regenerativo que podían aplicarse a todos los sistemas, es decir, más allá de la agricultura. En este sentido podría decirse que puso las bases de la economía circular, que posteriormente McDonough y Braungart desarrollaron.

b) Economía del rendimiento

Walter Stahel y Genevieve Reday (1981) propusieron un nuevo planteamiento a la hora de estudiar la economía y su impacto en la creación de empleo, la competitividad económica, el ahorro de recursos y la prevención de residuos, de forma que su visión era la de una economía circular en forma de bucle. En este sentido hay que señalar que el enfoque de bucle cerrado en los procesos de producción tiene en cuenta entre otros la vida útil del producto, los bienes de larga duración, las actividades de mantenimiento y reacondicionamiento y finalmente la prevención de los residuos generados.

Además, resalta la idea de que son más importante los servicios que los productos, considerando la economía más que como productora de bienes como suministradora de servicios, lo que es conocido como “economía de servicios funcional” y que actualmente se incluye de más general en el concepto de “economía del rendimiento”.

c) Cradle to cradle

McDonough y Braungart (2005) escribieron el libro “De la cuna a la cuna. rediseñando la forma en la que hacemos las cosas”, en el que desarrollaron sus ideas acerca de la eficiencia respecto al diseño de productos con impacto positivo en un comercio eficiente. Plantean que los materiales de los procesos industriales son de dos tipos: técnicos y biológicos, y suprimen el concepto de residuo.

Por ello, consideran que se deben diseñar productos con periodos de utilidad que sean seguros para la salud humana y el medio ambiente y que puedan reutilizarse permanentemente, así como diseñar sistemas que sean capaces de recuperar el valor de los productos tras su uso, evitando la generación de residuos.

También propone un uso extensivo de las energías renovables, aprovechando la energía solar y una gestión eficaz del agua para mantener ecosistemas saludables, garantizar su calidad y accesibilidad y evitar impactos negativos a nivel local, lo que definen como “Celebrar la diversidad”, con el objetivo de garantizar el desarrollo y cohesión social.

d) Ecología industrial

Se podría definir la ecología industrial como el estudio de los flujos de materiales y de la energía a través de sistemas industriales en la que la actividad industrial se plantea como si fuera un ecosistema biológico. Trata de dar respuesta a quienes pretenden alcanzar aplicar los criterios de sostenibilidad al amparo de las diferentes legislaciones nacionales o internacionales, Esta forma de plantear la actividad tiene como objetivo que los residuos generados puedan ser el inicio de otro proceso y no el final de un producto, suprimiendo de esta manera el término de subproducto no aprovechable.

La ecología industrial diseña los procesos productivos teniendo en cuenta las limitaciones ecológicas y el impacto global desde el principio, centrándose también en el bienestar social. Esta especial visión interdisciplinar de los procesos de producción a veces recibe la denominación de “ciencia de la sostenibilidad”, ya que puede aplicarse también en el sector servicios. Sin embargo, la ecología industrial también es muy criticada porque no atiende suficientemente la reducción de las cargas ambientales.

e) Biomímesis

Janine Benyus, escribió el libro Biomímesis (2012) y definió este concepto como “una nueva disciplina que estudia las mejores ideas de la naturaleza y luego imita estos diseños y procesos para

resolver problemas humanos”. Trata de examinar la naturaleza para imitarla o inspirarse en ella para resolver problemas, por ejemplo, estudiar una hoja para diseñar una célula fotovoltaica.

Piensa que es la innovación inspirada por la Naturaleza y se basa en tres principios fundamentales que tienen como base la naturaleza:

- La Naturaleza como modelo plantean modelos de estudio de la Naturaleza emular formas, procesos, sistemas y estrategias a la hora de resolver los problemas humanos.
- La Naturaleza como medida: utiliza un estándar ecológico para juzgar la sostenibilidad de nuestras innovaciones.
- La Naturaleza como mentor se trata de ver y valorar que la Naturaleza no se basa en lo que se puede extraer de ella, sino en lo que se puede aprender del mundo natural.

f) Economía azul

Gunter Pauli (2010) escribió un libro “Economía azul”, en el que se describe métodos de innovación sostenible sobre la energía, el agua, la construcción y los alimentos. Hace especial hincapié en la necesidad de plantear soluciones ante la necesidad de garantizar el abastecimiento de energía o alimentos mediante nuevas e innovadoras ideas. Considera que gran parte de las soluciones se deben plantear en el entorno local y describe 100 innovaciones que pueden crear 100 millones de puestos de trabajo durante los próximos 10 años.

Su planteamiento se basa en la idea de que el uso de los recursos disponibles en los sistemas productivos se pueden aprovechar al máximo haciendo posible que los residuos que genera el empleo de un determinado producto se puede convertir en una nueva fuente de producción de otro producto necesario, creando un nuevo flujo de aprovechamiento

2.4.1. Principios y características de la economía circular

Hoy en día, la actividad productiva se basa en un modelo económico lineal (tomar, hacer, desechar) cuyo objetivo es disponer de la mayor cantidad de energía y recursos posibles al menor precio y con facilidad de acceso a ellos.

La economía circular surge como solución al problema que se plantea por la capacidad limitada de acceso a los recursos (Stahel, 2016). Conceptualmente, la economía circular es reparadora y regenerativa, y pretende conseguir que los productos, componentes y recursos en general mantengan su utilidad y valor en todo momento. Se basa en el principio de optimizar sistemas más que componentes, es decir la idea del diseño a medida un nuevo modelo que pretende dar respuesta al final de la era de materiales y combustibles baratos y limitados. Este concepto distingue entre ciclos técnicos y biológicos.

La economía circular proporciona múltiples variantes para la creación de valor que no están vinculadas con el consumo de recursos agotables. En la economía circular, el uso sustituye al consumo y los recursos se regeneran dentro del ciclo biológico o se recuperan y restauran gracias al ciclo técnico. Dentro del ciclo biológico, diversos procedimientos permiten regenerar los materiales descartados, con o sin la intervención humana. En el ciclo técnico, la intervención humana recupera los distintos recursos y reproduce sus características.

Según la Fundación Ellen MacArthur (2010), creada para acelerar la transición a la economía circular, la economía circular se basa en tres aspectos fundamentales:

- Preservar y mejorar el capital natural controlando existencias finitas y equilibrando los flujos de recursos renovables.
- Optimizar el uso de los recursos rotando productos, componentes y materiales con la máxima utilidad en todo momento, tanto en los ciclos técnicos como en los biológicos.
- Fomentar la eficacia del sistema revelando y eliminando externalidades negativas.

En base a ello también justifica las características fundamentales que definirían lo que se entiende como una economía circular:

- Diseñar sin residuos: Diseñar todos los componentes biológicos y técnicos de un producto con objeto de adaptarse dentro de un ciclo constante de fabricación y generación de residuos, de manera que no se generan residuos.
- Aumentar la resistencia por medio de la diversidad: Incrementar las conexiones y escalas de los sistemas ya que así serán más resistentes a los impactos externos que los sistemas contruidos simplemente para maximizar la eficiencia y el rendimiento con resultados de fragilidad extremos.
- Trabajar hacia un uso de energía de fuentes renovables: El funcionamiento de los sistemas productivos o de servicios debe acometerse mediante el suministro de energías renovables y un consumo reducido de la misma.
- Pensar en “sistemas”: Los elementos se consideran en relación con sus entornos medioambientales y sociales. El pensamiento de sistemas se refiere normalmente a que la inmensa mayoría de los sistemas del mundo real no son lineales, tienen una gran retroalimentación y son interdependientes.

- Pensar en cascadas: Se entiende que la creación de valor de productos y materiales es la oportunidad de sacar un valor adicional, mediante su paso por otras aplicaciones en cascada.

2.4.2. Economía circular de los residuos plásticos

Los residuos son los recursos clave de la economía circular, ya que todos los recursos deben aprovecharse. Los productos plásticos son un claro ejemplo de recursos que pueden ser utilizados como verdaderos recursos.

Ser sostenible es particularmente un reto para las grandes empresas y para las complejas cadenas de suministro; el problema está en que en muchos países, el vertedero sigue siendo la opción más barata, siendo España un claro ejemplo de ello. Se han fomentado soluciones restringiendo la capacidad legal de enviar los residuos al vertedero, pero aún así más del 50% de los residuos en España se llevan a estos vertederos sin poder aprovechar su capacidad energética.

En relación a esta situación, Irene Mora, responsable de sostenibilidad de la Asociación Europea de Fabricantes de Materias Primas Plásticas, ha afirmado (ABC, 2015) que “sólo una prohibición de entrada a vertedero a nivel europeo puede proporcionar la seguridad que requieren las inversiones en la infraestructura necesaria para una gestión eficiente y sostenible de los residuos”.

Otro dato importante a tener en cuenta es el potencial energético de los residuos no reciclables que podrían generar unos 330 Twh de energía al año, equivalente a casi un 23% del gas que Europa importa de Rusia. Por ello, es de gran interés evaluar la capacidad calórica de los residuos plásticos con objeto de su valorización energética para un posible uso como combustible.

2.5. NORMATIVA

Los procedimientos a desarrollar para la determinación de la potencia calorífica de un compuesto están normalizados con objeto de estandarizar su aplicación y sobre todo garantizar la fiabilidad de los resultados; por ello, se han elaborado unas normas que aseguran que los métodos analíticos utilizados sean los adecuados y, además, sean fiables y reproducibles. Para la determinación de la potencia calorífica se dispone de la norma UNE-EN 14918 – Biocombustibles Sólidos. Determinación Del Poder Calorífico, versión oficial, en español, de la Norma Europea EN 14918:2009 y aprobada por la Dirección General de Industria del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (BOE, 2011b, AENOR, 2011c).

Esta norma europea especifica un método para la determinación del poder calorífico bruto de un biocombustible sólido a volumen constante y a una temperatura de referencia de 25 °C, usando una bomba calorimétrica calibrada mediante la combustión de ácido benzoico certificado.

El resultado obtenido es el poder calorífico bruto a volumen constante, con toda el agua de los productos de combustión como agua líquida. En la práctica, los biocombustibles se queman a presión constante (atmosférica) y el agua o bien no se condensa (se elimina como vapor con los gases de escape) o se condensa. En ambas condiciones, el calor de combustión clave que se usa es el poder calorífico neto del combustible a presión constante. También se puede usar el poder calorífico neto medido del combustible a volumen constante. En la norma se dan fórmulas para calcular ambos valores.

Los principios generales y los procedimientos para las calibraciones y los experimentos con biocombustibles se presentan en el texto principal, mientras que aquellos concernientes al uso de un tipo particular de instrumento calorimétrico se describen en los anexos de A a C. El anexo D contiene listas de comprobación para llevar a cabo la calibración y los experimentos de combustibles usando tipos de calorímetros especificados. El anexo E proporciona ejemplos para ilustrar alguno de los cálculos.

El seguimiento estricto de todas las medidas prescritas en la norma UNE-EN 14918:2011 es de obligatorio cumplimiento para asegurar al técnico que manipule el equipo frente a la rotura explosiva de la bomba siempre que la bomba tenga el diseño y la construcción adecuada sin ningún defecto de fábrica.

Asimismo, se han establecido una serie de protocolos indispensables para la aplicación de esta norma, relacionados con los métodos de muestreo, preparación de la muestra y conversión de resultados: EN 14774-3 biocombustibles sólidos. Determinación del contenido de humedad; prE N 14778-1 biocombustibles sólidos. Muestreo. Parte 1: métodos de muestreo; prE N 14780 biocombustibles sólidos. Métodos para la preparación de muestras; y prE N 15296 biocombustibles sólidos. Conversión de los resultados analíticos de una base a otra.

La Directiva 2008/98/CE (UE, 2008) establece un marco jurídico para el tratamiento de los residuos en la UE. Su objetivo es proteger el medio ambiente y la salud humana enfatizando la importancia de utilizar unas técnicas adecuadas de gestión, recuperación y reciclado de residuos para reducir la presión sobre los recursos y mejorar su uso. Esta Directiva refunde en un solo texto la anterior Directiva Marco de Residuos (06/12/CE), la Directiva sobre residuos peligrosos (94/31/CE) y la Directiva de aceites usados (87/101/CE). Además, incorpora la obligación de establecer planes de prevención y gestión de residuos en cada organismo, que deben integrar en su método de operación la toma en consideración de los impactos medioambientales.

En España, la Ley 22/2011 (BOE, 2011a) que traspone la anterior Directiva Comunitaria establece como norma que las comunidades autónomas tienen la obligación de la elaboración de los programas de prevención de residuos y los planes de gestión de residuos. Esta normativa establece una jerarquía de gestión de residuos, según el siguiente orden de prioridad, de mayor a menor: prevención, minimización de residuos, reutilización, reciclaje, algún método de recuperación energética, y como última opción, la eliminación.

Esta idea se centra en tratar de reutilizar, reciclar o valorizar energéticamente antes de considerar la eliminación de residuos. La ley establece la necesidad de proceder a la valorización energética. Por tanto, ésta será aplicable a aquellos residuos no reutilizables ni reciclables por inviabilidad técnica, ambiental o económica pero que reúnen condiciones que los hacen aptos para

aprovechar la energía que contienen. Además, confirma el principio “quien contamina paga”, por el que el productor original de los residuos debe pagar los costes de la gestión de dichos residuos.

En el caso que nos ocupa, los plásticos utilizados corresponden a pequeñas porciones del material empleado para la fabricación de distintos objetos. Se trata de plásticos puros o sometidos a varios ciclos de reciclado y que una vez agotada su vida útil podrían terminar en vertedero.

Por ello, el objetivo de este trabajo es montar un calorímetro y poner a punto un protocolo de trabajo que permita evaluar la idoneidad de estos residuos para que se pueda llevar a cabo una valorización energética de los mismos evitando así el caso más desfavorable en la pirámide de la gestión de residuos: la eliminación por entierro en vertedero.

3. PARTE EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los equipos, aparatos, materiales y reactivos empleados en las experiencias llevadas a cabo en el laboratorio, así como la metodología seguida para poder determinar el poder calorífico de materiales sólidos.

3.1. EQUIPOS Y APARATOS

A continuación se describen todos los equipos que han sido necesarios para efectuar una medición completa del poder calorífico de una sustancia cualquiera en una bomba calorimétrica.

3.1.1. Bomba de combustión

La bomba calorimétrica PHYWE 04403-00 utilizada en la determinación cuantitativa del calor de combustión de materiales sólidos bajo alta presión de oxígeno se muestra en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Bomba calorimétrica utilizada.

La bomba de combustión cuyo esquema se presenta en la Figura 3.2., consiste en un contenedor resistente a la presión (1) y una tapa (3) para cerrar el interior donde habrá gas a alta presión. En la parte superior de la tapa hay dos conectores de 4mm (4) conectados a los electrodos de níquel (8) situados en la parte inferior de la tapa. Entre estos dos electrodos puede conectarse un hilo de ignición. Entre los conductores de níquel se ubica un porta-muestras (12) que sirve para mantener un crisol (11) donde se coloca la muestra del material a ensayar. Un disco (7) hecho de cerámica actúa

como un aislante de calor. Una válvula de regulación (5) y un conector rápido (6) permiten la conexión de la bomba calorimétrica a la bala de oxígeno para llenarla de dicho gas. La bomba de combustión y la tapa se cierran fuertemente mediante una abrazadera (2) (PHYWE, 2017).

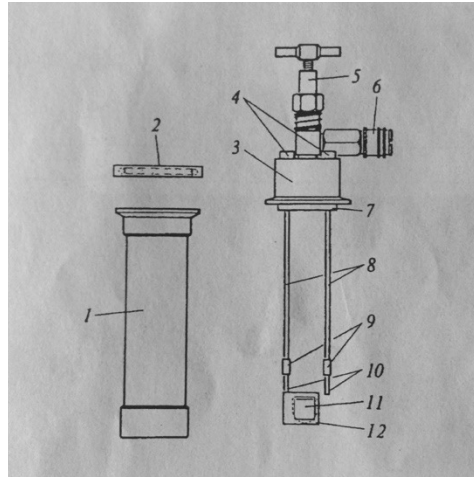


Figura 3.2. Esquema de los distintos componentes de la bomba calorimétrica utilizada.

3.1.2. Vaso del calorímetro

El vaso del calorímetro PHYWE 04402-00 consiste en un vaso de cristal Dewar (Figura 3.3.) de aproximadamente 1,2 L con una base y una tapa. Los agujeros en la tapa sirven para insertar la bomba calorimétrica, la sonda de temperatura y un agitador mecánico. El vaso del calorímetro es transparente para poder observar las reacciones químicas o cambios de color si se usa para mezclar sustancias y tiene una base diseñada con el fin de permanecer firme en la placa de base del agitador magnético. Este vaso Dewar es un accesorio suministrado para el equipo de la bomba calorimétrica anteriormente descrita por PHYWE.



Figura 3.3. Vaso Dewar utilizado.

3.1.3. Agitador

En este ensayo se ha usado un agitador electromagnético, con calefacción y regulación de velocidad de 60 a 1600 r. p. m. (Figura 3.4.), el sistema de calefacción no se ha utilizado en ningún momento para evitar interacciones no deseadas que pudieran producir errores en las medidas. Aunque no se use el calefactor, se ha elegido este tipo de agitador ya que posee una base que nos permite en caso de que el ensayo llegue a altas temperaturas, la seguridad de que no se dañará el agitador.



Figura 3.4. Agitador magnético utilizado.

El agitador electromagnético se usa para poder agitar el agua en la que estará sumergida la bomba calorimétrica. La velocidad de agitación debe ser lo suficientemente alta para asegurar que no se desarrollen puntos calientes durante la parte rápida del cambio de temperatura del calorímetro.

Sin embargo, una potencia de agitación excesiva daría lugar a un incremento indeseado en el nivel de agitación lo cual derivaría en dificultades para mantenerlo constante. Asimismo, la potencia de agitación se debe mantener constante a lo largo de todo el ensayo.

Las ventajas de usar un agitador electromagnético frente a un agitador mecánico son la poca generación de ruido al estar en funcionamiento, la dificultad para averiarse gracias a la falta de partes móviles, facilidad de limpieza de la barra magnética y el no requerimiento de ningún tipo de lubricante, haciéndola más económica. El funcionamiento del agitador magnético es el siguiente:

- Una vez que se ha depositado la sustancia a agitar dentro de un contenedor, la barra magnética es introducida en dicho contenedor.
- El contenedor se coloca sobre la placa que se encuentra sobre los magnetos.
- Al accionar el agitador magnético, los magnetos comienzan a formar un campo magnético rotatorio que atrae a la barra magnética que se mueve en forma circular.

- Durante su movimiento, la barra magnética se encarga de agitar la sustancia que se depositó dentro del contenedor.

3.1.4. Sensor de temperatura

Se ha usado un equipo para la medida de la temperatura con el fin de tener una suficiente precisión. El sensor de temperatura consiste en un termopar de tipo K. El termopar usado es un multímetro inteligente digital IEC1010-1 Lendher, en la Figura 3.5. se muestra una imagen del sensor utilizado.

Un termopar se compone de una unión de dos hilos conductores con diferente composición metalúrgica, unidos en un extremo. El termopar dependiendo de la diferencia de temperatura que haya entre los dos metales genera una fuerza electromotriz. Uno de los extremos se denomina “punto caliente” o “unión caliente” o de “medida” y el otro extremo se denomina “punto frío” o “unión fría” o de “referencia”. Los termopares están disponibles en diferentes combinaciones de metales o calibraciones para adaptarse a diferentes aplicaciones. Los tres más comunes son las calibraciones tipo J, K y T, de los cuales el termopar tipo K es el más popular debido a su amplio rango de temperaturas y bajo costo.

Para el ensayo se debe conocer la temperatura absoluta con una aproximación de $\pm 0,01$ °C en la temperatura de referencia de las mediciones calorimétricas.

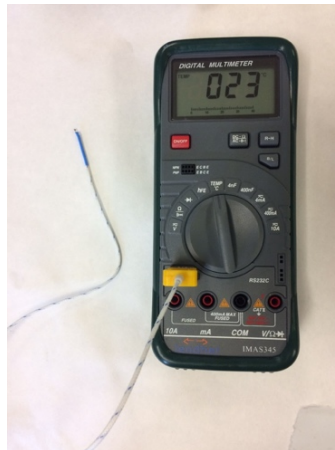


Figura 3.5. Multímetro inteligente digital IEC1010-1 Lendher.

3.1.5. Circuito de ignición

El suministro eléctrico se encarga de transformar la corriente alterna de la línea eléctrica que se recibe en corriente continua o directa, que es la que utilizan los dispositivos electrónicos. Es necesario un suministro eléctrico en el ensayo de la bomba calorimétrica ya que esta fuente aportará la energía para iniciar la combustión.

La fuente de alimentación estará conectada a la corriente eléctrica y a los bornes de la bomba calorimétrica que se encuentran en la parte superior de la tapa, de tal manera que conectando el polo positivo y el negativo en las conexiones (en cualquier polaridad), también estarán conectados los electrodos de níquel que llegan hasta donde está la muestra a ensayar. En los extremos finales estará colocado el fino hilo de hierro que hará de iniciador de la combustión.

Una vez que se aplique una tensión, que no puede ser menor que 15 V/1 A, el fino hilo de hierro se consumirá iniciando una combustión y dando lugar a una reacción en cadena en la que se generará una combustión en todo el interior de la bomba calorimétrica. Se ha escogido un suministro eléctrico LENDHERMACK DC POWER SUPPLY HY30030D (Figura 3.6.) cuyos valores límites que puede ofrecer son 30 V y 5 A.



Figura 3.6. Fuente de alimentación utilizada.

3.1.6. Prensa

El prensado de las sustancias (Figura 3.7.) que se han de poner en la bomba calorimétrica tiene por objetivo ayudar a que sea más fácil la combustión completa de la muestra y, por tanto, facilitar la adquisición de los datos reales. Por ello, en el caso de sustancias sólidas se debe garantizar el mínimo tamaño de partícula, y una vez conseguido prensar para obtener una pastilla de la muestra que permita que la mayor parte de la misma este en contacto con el fino hilo de hierro, ya que con una sustancia prensada va a ser más fácil la combustión completa de la sustancia a ensayar. Para que el prensado de

una sustancia en polvo pueda formar una pastilla compactada, se ha añadido la ayuda de un torno de mesa para ejercer una fuerza mayor y permitir que todos los compuestos en polvo puedan compactarse bien.



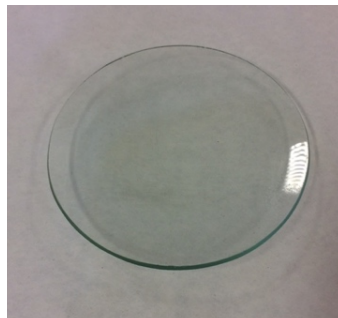
Figura 3.7. Prensa para obtener las pastillas del compuesto a analizar.

3.1.7. Balanza analítica

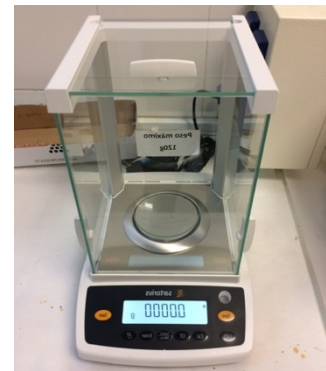
Para la medición de la masa de las sustancias a pesar para el posterior prensado se ha usado un equipo de medida que consiste en una balanza de precisión SARTORIUS con una precisión de 0,0001g. Se ha usado adicionalmente y un mortero para triturar las sustancias en polvo fino para introducirlo en la prensa y un vidrio de reloj para facilitar la pesada del polvo (Figura 3.8.).



a) Mortero.



b) Vidrio de reloj.



c) Balanza analítica.

Figura 3.8. Equipo y material utilizados para la preparación de muestras y su pesada.

3.1.8. Equipo auxiliar de presión de oxígeno

Para que en el interior de la cámara interna del calorímetro se produzca una combustión completa, tiene que haber el oxígeno necesario para que se dé esta reacción. Por esto, es necesario inyectar suficiente oxígeno mediante una válvula que está acoplada a la bomba calorimétrica.

Para el llenado se requiere de una bala de oxígeno, un tubo de presión, un regulador de presión o manorreductor para controlar el llenado de la bomba con oxígeno y un manómetro de presión para indicar la presión en la bomba. Se ha usado una bala de oxígeno, así como manorreductores acoplables marca AIR LIQUIDE (Figura 3.9).



Figura 3.9. Equipo de presión de oxígeno utilizado.

3.1.9. Campana de extracción de gases.

El uso de la campana de extracción de humos se hace indispensable en dos momentos clave del ensayo de la bomba calorimétrica. El primero es a la hora de manipular las sustancias de calibración, en este caso, el ácido benzoico y el naftaleno. El segundo es al finalizar el ensayo, una vez terminada la combustión, ya que en los gases de combustión pueden aparecer residuos no quemados debido a que no se ha realizado una combustión completa.

Estos residuos no quemados pueden ser nocivos y, por eso, a la hora del vaciado de los gases de combustión hay que tomar ciertas precauciones, tal como se establece en las instrucciones de seguridad para el manejo de la bomba calorimétrica *“Al final del ensayo se advierte que cuando la reacción haya terminado, hay que comprobar que la bomba calorimétrica se ha enfriado. Sólo cuando se haya enfriado se abre la válvula. No se permite que los gases peligrosos escapen al medio ambiente.*

Se recomienda que el despresurizado o evacuación de gases de combustión de la bomba calorimétrica sea realizado en una campana de extracción de gases” (PHYWE, 2017).

Las campanas de extracción de gases (Figura 3.10.) son el método principal de control de la exposición en el laboratorio. Son un tipo de sistema de ventilación cuya función principal es controlar la exposición a humos, vapores, gases, polvo y aerosoles tóxicos, ofensivos o inflamables.



Figura 3.10. Campana de extracción utilizada.

3.2. MATERIALES

A continuación se describen los materiales utilizados para efectuar una medición completa de una sustancia cualquiera en una bomba calorimétrica.

3.2.1. Hilo de ignición

El hilo de ignición consiste en un de hilo de hierro PHYWE 06104-00 (Diámetro = 0,2 mm, Longitud = 100 m y Resistencia: 4 Ω /m), el cual ha sido adquirido junto con el vaso del calorímetro y la bomba calorimétrica del mismo fabricante (Figura 3.11.). Este hilo es calentado por una corriente elevada hasta que llega a fundirse; esto hace que se den las condiciones necesarias para desatar una reacción en cadena dando lugar a una combustión en el interior de la bomba calorimétrica.

De acuerdo con lo establecido en la norma UNE-EN 14918:2011, el hilo de ignición debe ser de níquel-cromo, platino u otro material conductor adecuado con un comportamiento térmico durante la combustión y bien caracterizado.



Figura 3.11. Hilo de hierro usado para la ignición.

3.2.2. Muestras de plásticos

Las muestras de plástico que se ha utilizado son de polietileno de alta densidad (HDPE) fabricado por JV Uz-Kor Gas Chemical UGCC (Akchalak, Kungrad Región, Republic of Karakalpakstan, Uzbekistan). Asimismo se ha empleado también polietileno de alta densidad reciclado suministrado por iCLEAN Chemical SLU (Murcia, España) preparado para su utilización en la fabricación de botellas destinadas a detergentes y friegasuelos (Figura 3.12.). En cuanto a las muestras de HDPE reciclado hay de 2 tipos: unas se han sometido a un único ciclo de reciclado y otras provienen de un segundo ciclo de reciclado.

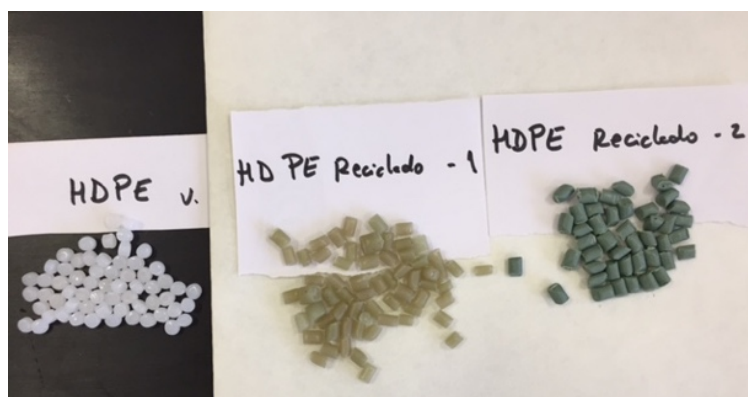


Figura 3.12. Muestras utilizadas de polietileno (HDPE) puro y reciclado.

3.3. REACTIVOS

A continuación se describen los reactivos empleados para poner a punto el método de determinación del poder calorífico de sólidos y las muestras de plástico empleadas para determinar su poder calorífico.

3.3.1. Ácido benzoico

El ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) es un ácido carboxílico aromático que en condiciones normales es un sólido incoloro con un ligero olor característico, poco soluble en agua fría pero tiene buena solubilidad en agua caliente o disolventes orgánicos.

Esta sustancia, utilizada para calibrar la bomba calorífica y suministrada por PANREAC (Barcelona, España), tiene como misión establecer la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica de acuerdo a la norma UNE-EN 14918:2011 que establece este compuesto como referencia en calibraciones ya que se conoce su entalpía (Castellán, 1998) y está formado únicamente por C, H y O.

Las principales características de este producto se han resumido de la ficha oficial del INSHT:

Nº CAS 65-85-0 , Nº RTECS DG0875000 , Nº ICSC 0103, Código NFPA: H 2; F 1; R 0;

- Peso molecular: 122,1 g/mol
- Entalpía de combustión: -3231,5 KJ/mol
- Punto de ebullición: 249°C
- Punto de fusión: 122°C
- Densidad relativa (agua = 1/cm³): 1,3
- Solubilidad en agua a 20°C: 0,29 (g/100 ml)
- Presión de vapor a 96°C: 133 Pa
- Punto de inflamación: 121°C
- Temperatura de autoignición: 570°C
- Vías y efectos de exposición: La sustancia se puede absorber por inhalación y por ingestión. Puede irritar los ojos, la piel y el tracto respiratorio. El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel

Se trata de un compuesto que puede ser fácilmente manipulado y con pocos riesgos tóxicos si se hace correctamente.

3.3.2. Naftaleno

El naftaleno ($C_{10}H_8$) es un hidrocarburo aromático, formado exclusivamente por C e H, en forma de cristales incoloros que tienen un olor peculiar. Es insoluble en agua, pero se disuelve fácilmente en la mayoría de los disolventes orgánicos. Al quemarlo produce luminosidad y una gran llama de humo.

Fue suministrado por PANREAC (Barcelona, España) calidad reactivo y las principales características de este producto se han resumido de la ficha oficial del INSHT:

Nº CAS 91-20-3, Nº RTECS QJ0525000, Nº ICSC 0667, Código NFPA: H2; F2; R0;

- Peso molecular: 128,18 g/mol
- Entalpía de combustión teórica: 5157 KJ/mol
- Punto de ebullición: 218°C
- Punto de fusión: 80°C
- Densidad: 1,16 g/cm³
- Solubilidad en agua, g/100 ml a 25°C: ninguna
- Presión de vapor a 25°C: 11 Pa
- Punto de inflamación: 80 °C
- Temperatura de autoignición: 540°C
- Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 0,9-5,9
- Vías y efectos de exposición: La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión. Por evaporación a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire. La sustancia puede afectar a la sangre, dando lugar a lesiones en las células sanguíneas (hemólisis). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata y su ingestión puede producir la muerte. Puede dar lugar a anemia hemolítica crónica o al desarrollo de cataratas. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos

3.3.3. Oxígeno

El oxígeno O_2 se encuentra contenido en una bala de gas a altas presiones desde donde se puede abastecer cualquier equipo con ayuda de un manorreductor. El oxígeno es necesario para poder realizar una combustión completa en una atmósfera de oxígeno a alta presión. En la combustión, los componentes se oxidan completamente formando dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). En la práctica se ha usado una bala de AIR LIQUID de 200 bar de capacidad (Figura 3.13.)



Figura 3.13. Equipo utilizado para el suministro de oxígeno.

Las principales características del oxígeno se han resumido de la ficha oficial del INSHT:

Nº 7782-44-7, Nº RTECS RS2060000, Nº ICSC 0138, Código NFPA: H 2; F 1; R 0;

- Peso molecular: 32,0 g/mol
- Punto de ebullición: -183°C
- Punto de fusión: -218,4°C
- Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20°C: 3,1
- Vías y efectos de exposición: La sustancia se puede absorber por inhalación. A altas concentraciones irrita el tracto respiratorio y puede afectar al sistema nervioso central, pulmón y ojos. Los pulmones pueden resultar afectados por la inhalación de altas concentraciones.

3.4. METODOLOGÍA DE TRABAJO

La bomba calorimétrica se usa para determinar el poder calorífico de un combustible cuando se quema a volumen constante, ya que se basa en un recipiente cerrado donde se inyectará oxígeno a alta presión para obtener una combustión completa.

La determinación calorimétrica que se va a realizar en este trabajo consiste en dos experimentos separados: la combustión del material de calibración (ácido benzoico) y la combustión de la sustancia de la que se quiere calcular su poder calorífico, ambos bajo las mismas condiciones.

El compuesto cuyo poder calorífico se desea determinar se coloca en un crisol; si es sólido, deberá colocarse en forma de pastilla mediante prensado previo. Dentro de la bomba calorimétrica se

agregará el oxígeno necesario para la combustión. La bomba calorimétrica está sumergida en un recipiente con agua destilada que absorberá el calor liberado por el combustible.

Sin embargo, el calor que absorbe el agua no es el poder calorífico del combustible, debido a diversos factores que se comentarán más adelante entre los que pueden nombrarse la absorción de calor por la propia bomba, la liberación de calor del hilo que provoca el encendido del combustible y la liberación de calor por la formación de ácido nítrico y sulfúrico, entre otros.

Al aplicar la ecuación de la Primera Ley de la Termodinámica al proceso de combustión a volumen constante, y teniendo en cuenta todos estos factores, se obtiene la siguiente ecuación que permite calcular el poder calorífico del compuesto (H):

$$H = \frac{Cv_s \Delta T - e_1 - e_2}{M_c} \quad [1]$$

$$e_2 = m \cdot h \quad [2]$$

donde Cv_s es el calor específico promedio de la bomba calorimétrica, sus accesorios y el agua utilizada (calor específico del sistema) en $J/^\circ C$; ΔT es el cambio de temperatura registrado durante la experiencia; H es el poder calorífico del compuesto en J/g ; e_1 es la corrección por el calor que libera la formación de ácidos de nitrógeno y azufre; e_2 es la corrección por el calor generado por la combustión del filamento de ignición; m es la masa o longitud del filamento de ignición en g; h es el calor de combustión del hierro en J.

3.4.1. Calibración bomba calorimétrica

La combustión de ácido benzoico puro del cual se conoce su entalpía, permite establecer la capacidad calorífica del calorímetro, mediante la medida de la evolución del incremento de temperatura del agua situada en el vaso Deward antes, durante y después de su combustión en la bomba. Esta característica se define como capacidad calorífica del calorímetro.

En nuestro sistema calorimétrico, para la calibración se ha de pesar con exactitud unos 400 mg de ácido benzoico y 850 gr de agua destilada. Y se usa como dato el valor teórico del poder calorífico del ácido benzoico 26435,8 kJ/kg (Haynes, 2016).

Como ya se ha mencionado, la capacidad calorífica del calorímetro será la misma siempre que se use la misma cantidad de agua en el vaso del calorímetro. Esta constante de calibración no debería cambiar de modo significativo a lo largo del tiempo, con lo que permite que la calibración del instrumento se pueda llevar a cabo con seguridad y precisión. El procedimiento de la calibración de la bomba calorimétrica se realiza 3 veces para establecer su repetibilidad y así garantizar una excelente calibración, ya que de ello depende la exactitud en las determinaciones realizadas posteriormente en la bomba.

Primero se pesa el ácido benzoico y se cortan 10 cm de hilo de ignición de hierro. Se prepara con la prensa una pastilla de la sustancia y se atraviesa con el hilo de ignición. A continuación, se procede al llenado del calorímetro de la bomba con oxígeno hasta que alcance la presión como máximo de 10 bar. Una vez obtenida la presión requerida en la bomba calorimétrica se repite la operación con objeto de asegurar la menor cantidad de aire dentro de la misma, ya que nuestro equipo no cuenta con válvula de purga. Después, se llena el vaso del calorímetro con 850 g de agua destilada, se introduce la bomba en el vaso con agua del calorímetro, se conectan los cables del circuito de ignición, se introduce la sonda de temperatura y se conecta el agitador magnético.

Al final del periodo previo (5 min), cuando ya se ha establecido la temperatura inicial se presiona el interruptor de la fuente de alimentación para comenzar la combustión. Se anota la temperatura que indica la sonda a intervalos de 30 s. El tiempo correspondiente al tiempo inicial marca el comienzo del periodo principal. Cuando sea constante la temperatura más alta alcanzada y ésta empiece a disminuir, se da por finalizada la combustión.

Una vez se han anotado todas las lecturas de temperatura necesarias, se saca la bomba del calorímetro, se libera lentamente de la presión y se desarma la bomba. Se examina cuidadosamente el interior de la bomba, el crisol y cualquier residuo sólido en busca de signos de combustión incompleta. Se rechaza el ensayo en caso de que sea visible cualquier resto de muestra no quemada o abundantes restos de hollín (Figura 3.14).

En el ejemplo de la muestra con combustión incompleta se puede apreciar una gran cantidad de restos en los que se puede identificar el ácido benzoico de color grisáceo en su estado original. En cambio, en el ejemplo de la muestra con combustión completa se puede observar que en el interior del crisol solo hay unos pocos restos de hollín.

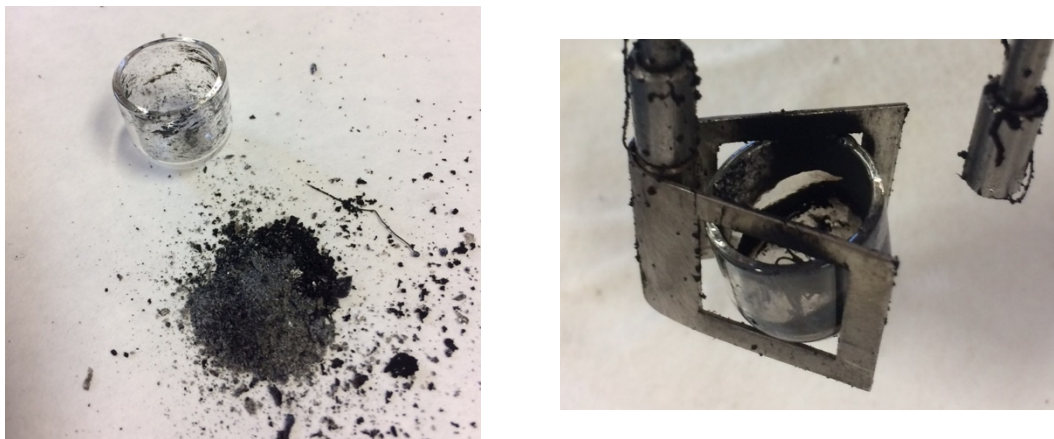


Figura 3.14. Ejemplo de muestra con combustión incompleta (izquierda) y combustión completa (derecha).

Tras tomar todas las medidas del incremento de temperatura con el tiempo, se procede al cálculo de la capacidad calorífica, según la fórmula anteriormente expuesta.

3.4.2. Determinación poder calorífico del naftaleno

Con objeto de comprobar y verificar el funcionamiento de la bomba calorimétrica, y una vez calibrada con el ácido benzoico, se procede a determinar el poder calorífico del naftaleno, el cual está formado únicamente por carbono e hidrógeno y cuya entalpía de combustión es conocida al tratarse de un compuesto puro. Los resultados obtenidos permitirán establecer la fiabilidad del método, así como su margen de error.

El procedimiento experimental seguido para la obtención del poder calorífico es similar al descrito en la sección anterior para el ácido benzoico, tanto en la cantidad de muestra utilizada como en la operativa a desarrollar.

3.4.3. Determinación del poder calorífico de plásticos

Para preparar las muestras de plástico para determinar su poder calorífico con la bomba calorimétrica, en primer lugar se debe procurar que el tamaño de partícula de la muestra sea lo más pequeño posible con el objetivo de lograr una porción de ensayo homogénea y representativa y facilitar la completa combustión de la misma. En este sentido, cabe señalar que los materiales empleados han sido granzas o pequeños pellets de HDPE puro o reciclado con un tamaño adecuado para la completa combustión del mismo en la bomba calorimétrica.

3.4.4. Protocolo de trabajo

A modo de resumen, el procedimiento seguido para la determinación del poder calorífico de sustancias sólidas en este trabajo ha sido el siguiente:

- Se pesan aproximadamente 400 mg de la sustancia a ensayar y se cortan exactamente 10 cm de hilo de ignición de hierro.
- Se prepara una pastilla con la sustancia y se atraviesa con el hilo de ignición. Para ello, se utiliza una prensa poniendo especial cuidado en que la pastilla no quede ni muy dura ni muy blanda, pues la sustancia puede saltar al quemarse y la combustión entonces sería incompleta. La prensa de pellets se usa de la siguiente manera:
 - Colocar la prensa de pellets en posición vertical con las ranuras de guía en posición superior e introducir la pequeña barra de acero por el orificio hasta el fondo de la prensa.
 - Introducir usando un embudo la porción de sustancia a ensayar pesada anteriormente.

- Colocar el hilo de ignición en las ranuras de guía de la prensa de pellets de tal manera que se forme un pequeño bucle o "loop" en medio de la sustancia a ensayar para que proporcione un buen contacto con la pastilla.
 - A continuación, insertar la barra de acero grande y comprimir la sustancia un poco.
 - La sustancia sólida se habrá compactado en forma de pastilla.
 - Tener cuidado de no cortar el extremo del fino cable de hierro o hilo de ignición.
 - Presionar la pastilla compactada fuera del prensador de pellets con la barra de acero larga y pesar lo obtenido con una precisión de 1mg.
 - Restar la masa del hilo de ignición de hierro para obtener la masa de la sustancia a ensayar.
 - El calor de combustión del hilo de hierro no puede ser descartado porque está presente tanto durante la calibración como durante la medida real.
- Ahora se debe ajustar la pastilla comprimida con los dos extremos de los hilos en los orificios que tienen los contactos de níquel (Figura 3.15.) bajando los pasadores hasta que sujeten levemente el hilo y debiendo situar la pastilla en el centro del crisol para que pueda quemarse una vez que el cable de encendido se haya consumido.

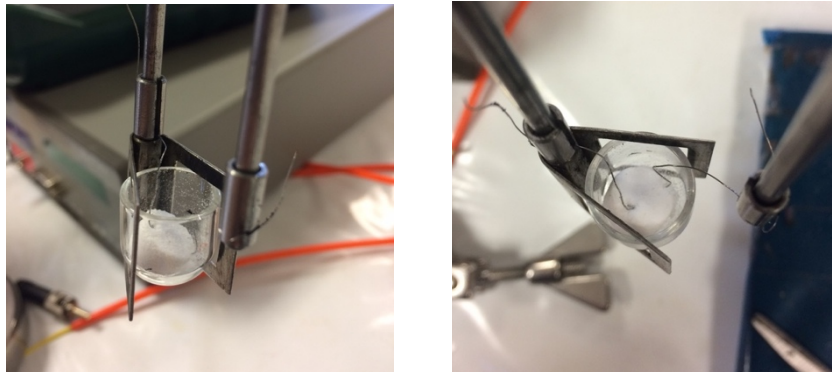


Figura 3.15. Crisol con la muestra de ácido benzoico y alambre de ignición conectado a los electrodos.

- A continuación se procede al llenado del calorímetro de la bomba con oxígeno:
- Se conecta el tubo de presión a la válvula manorreductora de la bala de oxígeno. Se tendrá que asegurar con una abrazadera por seguridad.
 - Colocar el acoplamiento rápido (*quick-connect*) del calorímetro en el extremo del tubo de presión de la bala de oxígeno. Una vez unido se debe asegurar con una abrazadera y conectarlo con la bomba calorimétrica.

- Después de realizar la conexión bala de oxígeno-bomba calorimétrica se comprueba que se ha cerrado perfectamente la tapa de la bomba calorimétrica con la abrazadera especial que tiene antes de empezar a llenarlo.
 - Se abre la válvula de la bomba calorimétrica y a continuación la válvula de control de la bala de oxígeno.
 - Abrir poco a poco el manorreductor acoplado a la bala y llevar la presión como máximo a 10 bar.
 - Una vez alcanzada la presión, cerrar la válvula de la bomba calorimétrica y la válvula de control de la bala de oxígeno.
 - Con precaución, lentamente retirar el acoplamiento rápido del calorímetro de la conexión con la bomba calorimétrica.
 - Una vez obtenida la presión requerida en la bomba calorimétrica, se podría incrementar las posibilidades de una combustión completa realizando una vez más la presurización, ya que la bomba no se puede purgar. Esto implica que contendrá una pequeña parte de aire, el nitrógeno el cual no ayudará a que se complete la combustión. Realizando dos llenados de la bomba se asegura una menor cantidad de aire dentro de la bomba calorimétrica.
 - Por último, señalar las precauciones a tener en cuenta a la hora de operar con la bomba calorimétrica. Los equipos para oxígeno a alta presión se deben mantener libres de aceites y grasas (se puede usar grasa para alto vacío recomendada por el fabricante según las instrucciones de manejo del instrumento). No se ensaya o calibra el manómetro con hidrocarburos.
- Se llena el vaso del calorímetro con la cantidad necesaria de agua destilada, que en este ensayo será de 850 gr. La cantidad de agua en el vaso del calorímetro debe ser la misma en todos los ensayos dentro de una desviación de $\pm 0,5$ g o menos según lo establecido en la norma UNE-EN 14918:2009.
 - Se monta la bomba en el vaso del calorímetro. Se comprueba que no hay fugas de gas en la bomba tan pronto como queda sumergida en el agua mediante una gota de agua alrededor de la abertura expuesta. Se conectan los cables del circuito de ignición y se introduce la sonda de temperatura.
 - Si hay escapes de gas en la bomba, se desecha el ensayo, se elimina la causa de fuga y se comienza de nuevo. Además de suponer un riesgo, las fugas conllevan inevitablemente resultados erróneos.
 - El agitador electromagnético, la sonda de temperatura y la fuente de alimentación se encienden y se ajustan según lo establecido en el manual del instrumento. Normalmente se necesita un periodo de unos cinco minutos para que el agitador electromagnético consiga homogeneidad y se alcance una temperatura constante en el interior del vaso calorimétrico.
 - Tan pronto como el calorímetro alcanza el estado estacionario, se comienza a tomar lectura de la temperatura. Normalmente, es suficiente con lecturas a intervalos de 1 min para establecer la velocidad de desviación del periodo previo o para verificar el funcionamiento adecuado de un sistema adiabático.

- Al final del periodo previo, cuando se ha establecido la temperatura inicial (5 min), se inicia la combustión. Se presiona el interruptor de la fuente de alimentación para empezar; la corriente se interrumpe automáticamente cuando el hilo conductor comienza a quemarse o a fundirse parcialmente. Mientras se mantenga la resistencia del circuito de ignición de la bomba de combustión en su valor normal bajo, la energía eléctrica para iniciar la reacción es tan baja que no es necesario medirla y contabilizarla por separado.
- Se continúa tomando lecturas de la temperatura a intervalos de 30 seg. El tiempo correspondiente al tiempo inicial marca el comienzo del periodo principal. Una vez sea constante la temperatura más alta alcanzada se dará por finalizada la combustión.
- Al final, cuando se han completado todas las lecturas de temperatura necesarias, se saca la bomba del calorímetro, se libera lentamente de la presión (siguiendo las instrucciones del fabricante PHYWE) y se desarma la bomba.
- Se examina cuidadosamente el interior de la bomba, el crisol y cualquier residuo sólido en busca de signos de combustión incompleta. Se rechaza el ensayo cuando se observen restos de hollín o parte de muestra sin quemar.
- Una vez tomadas todas las medidas del incremento de temperatura con el tiempo, se procede al cálculo del poder calorífico. Como ya se ha visto, al aplicar la ecuación [1] y [2] de la Primera Ley de la Termodinámica, al proceso de combustión a volumen constante, se obtiene la ecuación que permite calcular el poder calorífico.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. MONTAJE DEL SISTEMA CALORIMÉTRICO

Antes de realizar los diferentes ensayos se procedió a efectuar el montaje del sistema calorimétrico (bomba, vaso, agitador, sonda de temperatura, etc.) con objeto de poner a punto el calorímetro. En este sentido, y antes de pasar a presentar los resultados obtenidos en la calibración del sistema, es necesario comentar algunos aspectos a tener en cuenta durante la operación del montaje del sistema con objeto de evitar errores o incidencias durante la operativa, bien debidos al operador a de deficiencias en el montaje del equipo y que durante este trabajo de puesta a punto del calorímetro se pudo comprobar:

a) Combustión incompleta

El primer error surgió con las primeras muestras de ensayo. Al conectar todos los equipos, presionar correctamente el ácido benzoico y realizar la combustión en la bomba, se obtenían incrementos de temperatura muy bajos. Esto se debía a que la combustión que se producía en el interior de la bomba calorimétrica no era una combustión completa ya que no se había llenado completamente con O_2 y seguramente todavía tenía aire en su interior. Así, se apreciaban restos de muestra no quemados y bastante cantidad de hollín (Figura 4.1), señal de mala o incompleta combustión.

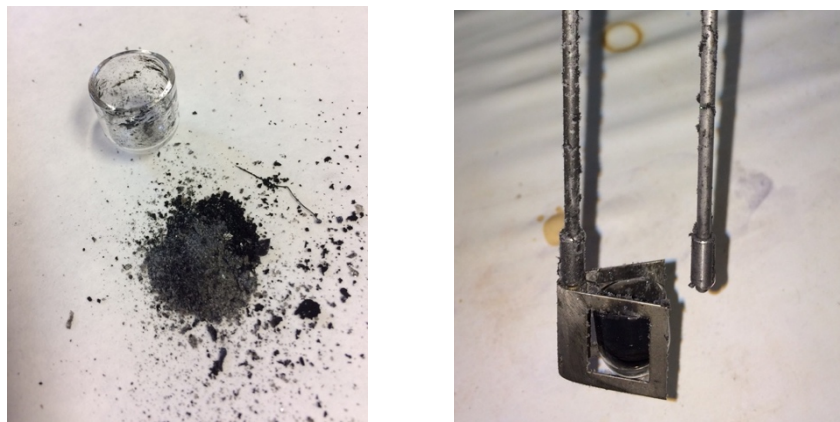


Figura 4.1. Muestras de ácido benzoico tras una combustión incompleta, con abundantes restos hollín.

Analizando el comportamiento del equipo se consideró conveniente aumentar la presión de oxígeno dentro de la bomba calorimétrica para asegurar la cantidad suficiente que permita saturar el interior de la misma y, por tanto, que se produzca una combustión total (el manual de instrucciones estipula un máximo de 10 bar). Hasta ese momento se estaba trabajando con una presión de 4 bar por impedimento del manorreductor de la bala suministradora de oxígeno, el cual sólo llegaba hasta esa presión. Se acopló un nuevo manorreductor y se consiguió llegar hasta una presión de 8 bar, con lo que al elevar la presión se consiguió crear una atmósfera más rica en oxígeno y de esta manera la combustión pudo completarse. En la Figura 4.2. se observa la muestra de ácido benzoico completamente quemada en estas nuevas condiciones.



Figura 4.2. Muestra de ácido benzoico tras una combustión completa.

b) Desplazamiento de la muestra

Otro de los errores que se cometieron, y que fue difícil de averiguar fue cuando una vez montado todo el equipo, preparada la pastilla de ácido benzoico y llenado con oxígeno el interior de la bomba calorimétrica, al conectar la fuente de alimentación para proceder a la combustión, no se llegaba a obtener ningún incremento de temperatura en el sistema.

Además, el hilo de hierro para la ignición unas veces aparecía fuera de los orificios de los electrodos de níquel y otras se había desplazado y no estaba en contacto con la sustancia. Después de varias pruebas se pudieron determinar los diversos factores que hacían que el hilo de hierro se desplazase anulando la medición.

El primer motivo era a la hora del llenado de la bomba con oxígeno. Si se abría la válvula del manorreductor para el llenado demasiado rápido, la corriente de oxígeno podía mover la muestra y desplazar a la vez el hilo de hierro de su sitio. Por ello, una vez realizadas diferentes pruebas, se consideró que se ha de hacer el presurizado con oxígeno muy poco a poco.

El otro motivo fue a la hora de conectar el hilo de hierro a los orificios de los electrodos de níquel. En las primeras pruebas, se prensaba la sustancia y se colocaba en el crisol y, en paralelo, se cortaba un trozo de hilo y se conectaba entre los dos electrodos dejándolo caer cerca de la sustancia pero sin estar en contacto.

Tras diferentes ensayos se estableció que si el hilo de ignición estaba en contacto con la sustancia prensada, la combustión se facilitaría y podría producir una mejor y más completa combustión. De esta manera, se llegó a la conclusión de que si el hilo de hierro se colocaba en medio de la pastilla de ácido benzoico se podría producir la combustión total. En este sentido, y para asegurar el contacto del hilo con la muestra, se dobló en forma de "loop" y se introducía en medio de la pastilla de la muestra, tal como se puede apreciar en la Figura 4.3.

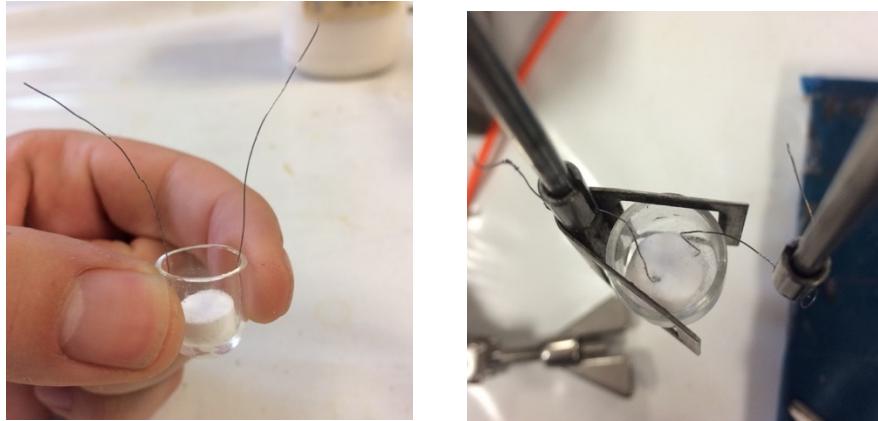


Figura 4.3. Hilo de hierro integrado en la pastilla de la muestra.

c) Seguridad en las conexiones

La conexión del equipo de presión que suministra oxígeno a la bomba calorimétrica se ha de hacer con total seguridad para que el equipo pueda aguantar la presión de trabajo. La primera vez que se montó el equipo se usó un tubo grueso de plástico para conectar la bala de oxígeno con la bomba calorimétrica. A ese tubo se le acoplaba en un extremo la pieza de conexión rápida para la entrada a la válvula de la bomba calorimétrica.

Sin embargo, no se consideró que ese tubo de plástico necesitaba estar muy bien asegurado en su unión con la pieza de conexión rápida a la bomba calorimétrica y el acople se efectuó con una simple brida de plástico (Figura 4.4.).



Figura 4.4. Sujeción primitiva del tubo de suministro de O₂ a la conexión de la bomba calorimétrica.

Este deficiente montaje tuvo unas consecuencias graves ya que, realizando un ensayo, al llegar a la presión de trabajo la sujeción no consiguió evitar la separación espontánea del tubo y la bomba calorimétrica y, al soltarse, empujó la bomba calorimétrica que cayó al suelo llegando a romper la válvula anti-retorno (Figura 4.5.). Este problema supuso un cierto retraso en la experimentación, hasta la sustitución de la válvula dañada y obligó a asegurar las conexiones con abrazaderas metálicas para conseguir una unión más segura.

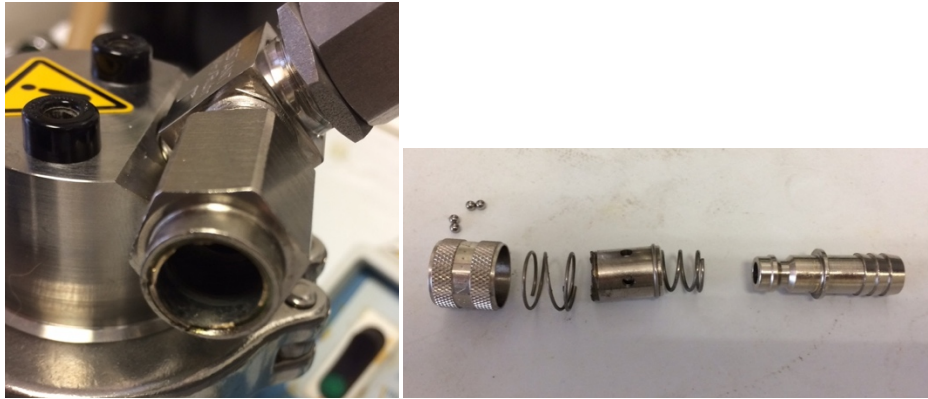
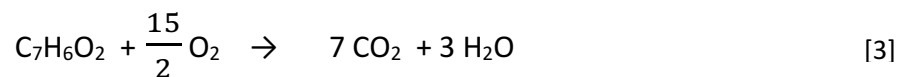


Figura 4.5. Imagen de la válvula anti-retorno rota de la bomba calorimétrica.

4.2. CAPACIDAD CALORÍFICA DEL CALORÍMETRO.

Una vez montado correctamente el equipo, se precedió a realizar el cálculo de la capacidad calorífica del sistema calorimétrico completo (bomba, agua, sonda de temperatura, vaso, etc.), lo que se denomina calibración del calorímetro. Para ello, la sustancia pura habitualmente utilizada en este tipo de bombas calorimétricas es el ácido benzoico del que se conoce su entalpia de combustión estándar (26435,8 J/g), siendo su reacción de combustión la siguiente:



La combustión se lleva a cabo dentro de la bomba y el calor liberado por la reacción es absorbido por el sistema, para una vez medido en el agua poder calcular la entalpia de reacción. Así, el calor liberado viene dado por:

$$q_{total} = C_{cal} * \Delta T \quad [4]$$

y operando se obtiene la capacidad calorífica del calorímetro C_{cal} en J/°C :

$$C_{cal} = \frac{q_{total}}{\Delta T} \quad [5]$$

Donde q_{total} es la cantidad total de calor liberado en el calorímetro de la combustión; ΔT es la diferencia de temperaturas en °C.

Con esta última ecuación conociendo la capacidad calorífica del calorímetro y el cambio de temperatura total que sufre, se puede determinar la cantidad de calor liberado por la reacción química de la combustión. Esta ecuación proporciona la relación entre el cambio de temperatura medido y el calor que causa ese aumento de temperatura en el calorímetro. La masa de la bomba y el peso del agua que rodea la bomba en el vaso del calorímetro son los componentes más significativos del calorímetro a la hora de calcular su capacidad calorífica.

El calor liberado por la combustión del hilo de hierro y el calor asociado con la formación del producto deben ser considerados términos de corrección experimental. En una reacción de combustión el cálculo del flujo de calor también es importante, y se expresa como:

$$q_{total} = (q_m * m) + q_1 + q_2 \quad [6]$$

donde $(q_m * m)$ es el calor liberado por la combustión de la muestra y $q_1 + q_2$ son los términos de corrección experimental mencionados anteriormente. q_1 se obtiene pesando la cantidad de hilo de hierro antes y después de la ignición y multiplicando este valor por un factor de conversión, que es proporcionado por el fabricante (5858 J/g); por lo tanto:

$$q_1 = 5858 * m_{Fe} \quad [7]$$

Durante el proceso la bomba calorimétrica se llena completamente de O_2 antes de la combustión, eliminando prácticamente en su totalidad el aire. Esto elimina el segundo término correccional (q_2), con lo que la ecuación quedaría de la siguiente forma: .

$$C_{cal} = \frac{q_{total}}{\Delta T} = \frac{(q_m * m) + q_1}{\Delta T} \quad [8]$$

Resolviendo para el término ($q_m * m$) se puede obtener la cantidad total de calor liberado por la reacción de combustión:

$$(q_m * m) = C_{cal} * \Delta T - q_1 \quad [9]$$

En la calibración de la bomba calorimétrica con el ácido benzoico la ecuación que determina la capacidad calorífica del sistema, como anteriormente hemos indicado, es la siguiente:

$$q_{total} = (m_{Benzoico} * q_{Benzoico}) + (m_{Fe} * q_{Fe}) \quad [10]$$

$$C_{cal} = \frac{q_{total}}{\Delta T} = \frac{(m_{Benzoico} * q_{Benzoico}) + (m_{Fe} * q_{Fe})}{\Delta T} \quad [11]$$

Donde,

q_{total} = Calor total de la reacción (J)

$m_{Benzoico}$ = Masa del ácido benzoico utilizado para la combustión (g)

$q_{Benzoico}$ = Calor de combustión del ácido benzoico (26435,8 J/g)

m_{Fe} = Masa del hilo de ignición de hierro utilizado para la combustión (g)

q_{Fe} = Calor de combustión del hierro (5858 J/g)

ΔT = Incremento de temperatura del calorímetro (°C)

C_{cal} = Capacidad calorífica del calorímetro (J/ °C)

En este trabajo se han realizado tres repeticiones para establecer el valor medio de la capacidad calorífica del sistema, en la Tabla 4.1. se exponen los resultados obtenidos en cada uno de los tres ensayos. En las tablas 4.2. a 4.4. se expone la variación de la temperatura a lo largo del tiempo para cada uno de los ensayos realizados y en las Figuras 4.6. a 4.8., se muestra gráficamente la evolución de la temperatura durante el proceso de combustión en cada uno de los ensayos realizados con el ácido benzoico.

Tabla 4.1. Peso de muestra de hilo de hierro, y temperaturas inicial y final del proceso, y capacidad calorífica del calorímetro calculada en cada uno de los ensayos realizados.

Muestra	Ácido benzoico (g)	Hilo ignición (g)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Capacidad calorífica (J/ °C)
m1	0,3606	0,0247	21,90	23,93	4767,32
m2	0,4142	0,0247	21,23	23,35	5233,31
m3	0,3427	0,0247	22,45	24,33	4895,99

Tabla 4.2. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra m1 de ácido benzoico en la calibración del calorímetro.

t (min)	T ^a (°C)	t (min)	T ^a (°C)	t (min)	T ^a (°C)
0	21,88	8,33	23,58	13,33	23,93
1	21,88	8,67	23,67	13,67	23,93
2	21,89	9	23,73	14	23,93
3	21,89	9,33	23,79	14,5	23,93
4	21,90	9,67	23,83	15	23,93
5	21,90	10	23,86	15,5	23,92
5,33	21,95	10,33	23,88	16	23,92
5,67	22,02	10,67	23,90	16,5	23,92
6	22,16	11	23,90	17	23,91
6,33	22,35	11,33	23,91	17,5	23,91
6,67	22,56	11,67	23,91	18	23,91
7	22,84	12	23,91	19	23,91
7,33	23,08	12,33	23,91	20	23,90
7,67	23,32	12,67	23,92	21	23,90
8	23,50	13	23,93	22	23,90

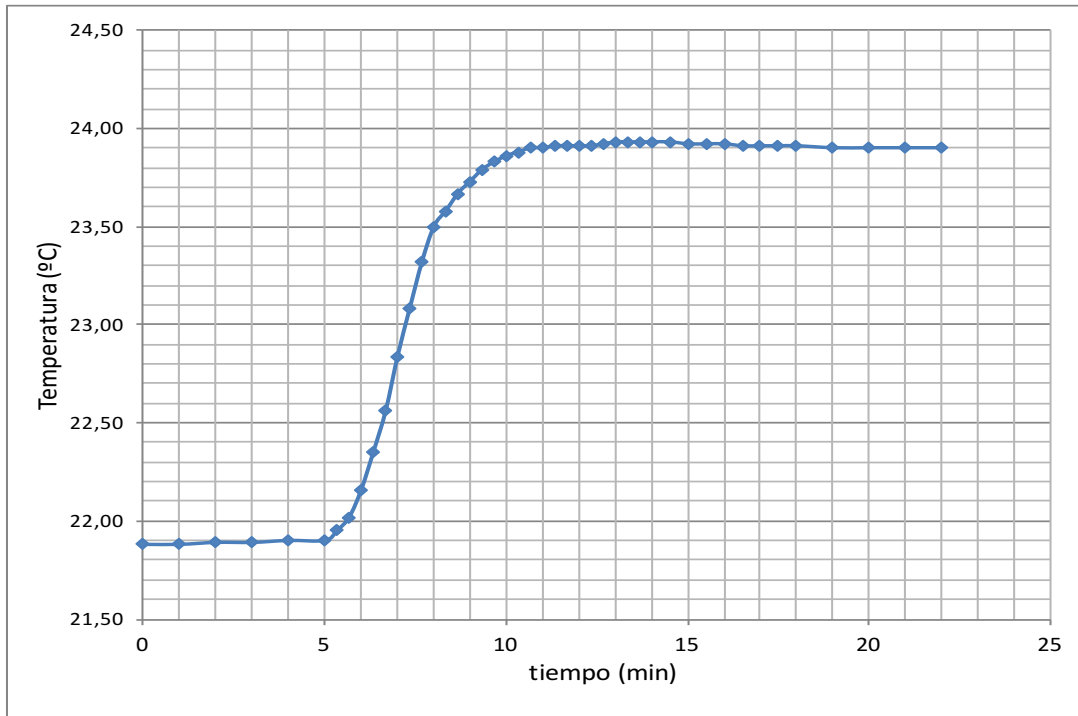


Figura 4.6. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del ácido benzoico para la muestra m1.

Los resultados para la muestra m1 permiten calcular la capacidad calorífica del calorímetro del siguiente modo:

$$Q = (0,3606 * 26435,8) + (0,0247 * 5858) = 9677,66 \text{ J}$$

$$C_{cal} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{9677,66}{2,03} = 4767,32 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}}$$

Tabla 4.3. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra m2 de ácido benzoico en la calibración del calorímetro.

t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)
0	21,22	8,33	22,92	13,33	23,33
1	21,22	8,67	23,01	13,67	23,34
2	21,23	9	23,07	14	23,35
3	21,23	9,33	23,13	14,5	23,35
4	21,23	9,67	23,17	15	23,34
5	21,23	10	23,20	15,5	23,34
5,33	21,29	10,33	23,22	16	23,34
5,67	21,35	10,67	23,24	16,5	23,33
6	21,48	11	23,25	17	23,33
6,33	21,69	11,33	23,26	17,5	23,33
6,67	21,90	11,67	23,27	18	23,33
7	22,18	12	23,29	19	23,32
7,33	22,42	12,33	23,30	20	23,32
7,67	22,66	12,67	23,31	21	23,32
8	22,84	13	23,32	22	23,32

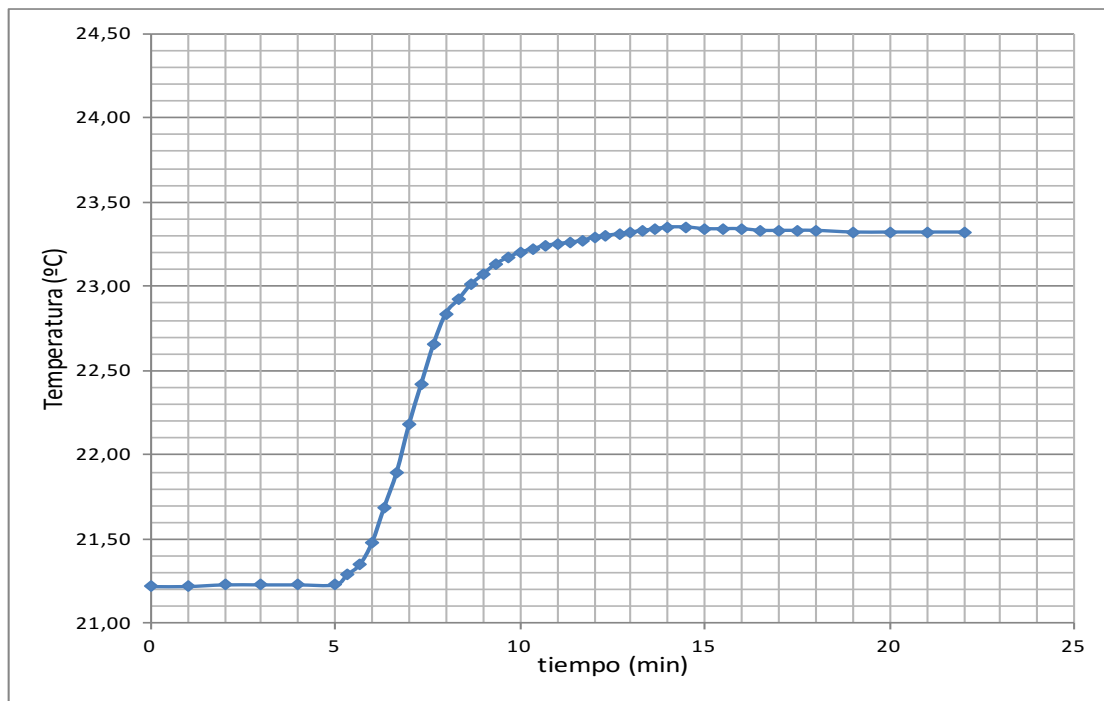


Figura 4.7. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del ácido benzoico para la muestra m2

Los resultados para la muestra m2 proporcionan el siguiente valor para la capacidad calorífica del calorímetro:

$$Q = (0,4142 * 26435,8) + (0,0247 * 5858) = 11094,62 \text{ J}$$

$$C_{cal} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{11094,62}{2,12} = 5233,31 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}}$$

Tabla 4.4. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra m3 de ácido benzoico en la calibración del calorímetro.

t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)
0	22,45	8,33	23,71	13,33	24,32
1	22,45	8,67	23,82	13,67	24,33
2	22,45	9	23,90	14	24,33
3	22,45	9,33	23,97	14,5	24,32
4	22,45	9,67	24,03	15	24,32
5	22,45	10	24,10	15,5	24,32
5,33	22,56	10,33	24,15	16	24,31
5,67	22,68	10,67	24,21	16,5	24,31
6	22,80	11	24,24	17	24,32
6,33	22,97	11,33	24,28	17,5	24,31
6,67	23,10	11,67	24,30	18	24,30
7	23,24	12	24,31	19	24,30
7,33	23,37	12,33	24,32	20	24,30
7,67	23,50	12,67	24,33	21	24,30
8	23,60	13	24,33	22	24,29

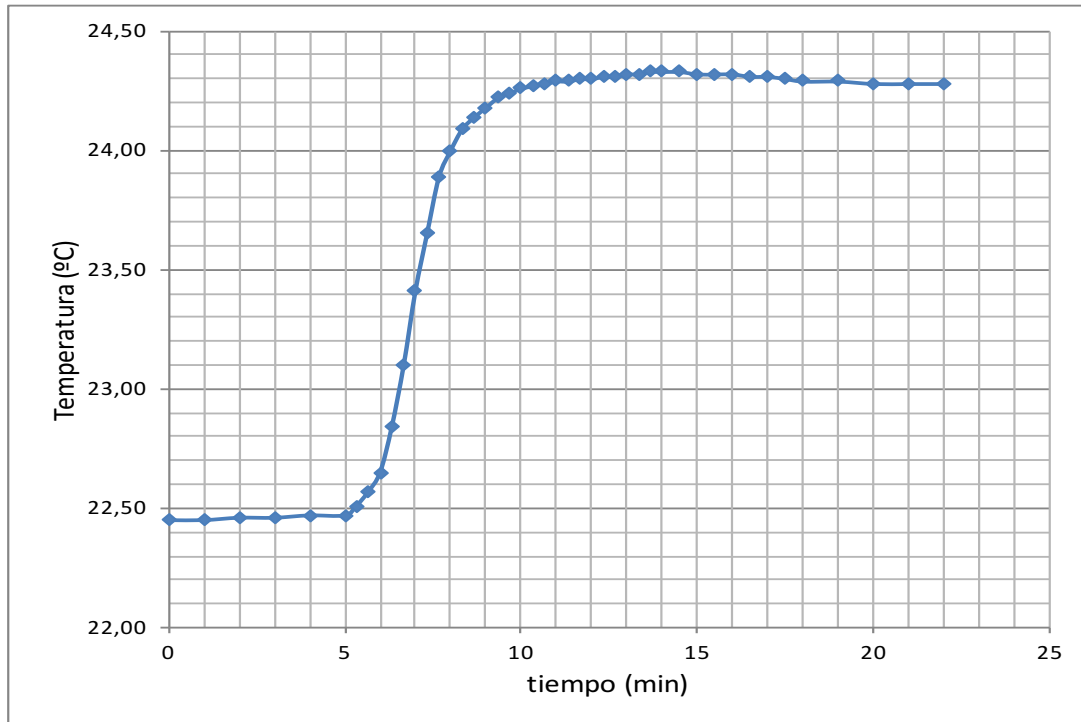


Figura 4.8. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del ácido benzoico para la muestra m3.

Los resultados para la muestra m3 proporcionan la siguiente capacidad calorífica del calorímetro:

$$Q = (0,3427 * 26435,8) + (0,0247 * 5858) = 9204,46 \text{ J}$$

$$C_{cal} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{9204,56}{1,88} = 4895,99 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}}$$

Una vez realizados los ensayos de calibración por triplicado se ha procedido a calcular el valor medio de la capacidad calorífica y su desviación estándar de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Media ponderada} = \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad [12]$$

$$\text{Desviación estándar de } x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N N(x_i - \{x\})^2}{N(N-1)}} \quad [13]$$

Donde x_i son los datos de C_{cal} y N son el número de ensayos. Hay que señalar que al ser reducido el número de ensayos el error estimado puede no ser muy preciso.

$$\text{Media ponderada} = \bar{x} = \frac{1}{3} (4767,32 + 5223,31 + 4895,99) = 4965,54 \frac{J}{^{\circ}C}$$

La desviación estándar por consiguiente es:

$$\begin{aligned} &\text{Desviación estándar de } x \\ &= \sqrt{\frac{3(4767,32 - \{4965,54\})^2 + 3(5223,31 - \{4965,54\})^2 + 3(4895,99 - \{4965,54\})^2}{3(3 - 1)}} \\ &= 240,65 \frac{J}{^{\circ}C} \end{aligned}$$

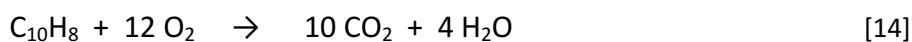
Luego el valor que vamos a utilizar como referencia de la capacidad calorífica de nuestro sistema calorimétrico será: $C_{cal} = 4965,54 \pm 240,65 \frac{J}{^{\circ}C}$

Este valor es la cantidad de calor necesaria para incrementar en 1 $^{\circ}C$ la temperatura del sistema de medida del calorímetro.

4.3. DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL NAFTALENO

Con objeto de comprobar la correcta calibración del calorímetro realizada con el ácido benzoico, así como el posible error existente en la medida, se ha procedido a calcular el poder calorífico de una sustancia pura formada únicamente por carbono e hidrógeno: naftaleno ($C_{10}H_8$). Para ello, conociendo la capacidad calorífica del sistema se procederá a determinar la entalpía de combustión del naftaleno y se comparará el valor experimental con el teórico (-5153 kJ/mol) establecido en la bibliografía (Haynes, 2016).

El naftaleno combustiona totalmente en atmósfera saturada con oxígeno formando dióxido de carbono y vapor de agua según la siguiente reacción:



La ecuación que determina la entalpía de combustión o poder calorífico del naftaleno es similar a la anteriormente utilizada:

$$q_{total} = (m_{Naftaleno} * q_{Naftaleno}) + (m_{Fe} * q_{Fe}) \quad [15]$$

$$(m_{Naftaleno} * q_{Naftaleno}) = C_{cal} * \Delta T - (m_{Fe} * q_{Fe}) \quad [16]$$

$$q_{Naftaleno} = \frac{C_{cal} * \Delta T - (m_{Fe} * q_{Fe})}{m_{Naftaleno}} \quad [17]$$

Donde,

q_{total} = Calor total de la reacción (J)

$m_{Naftaleno}$ = Masa del naftaleno utilizado para la combustión (g)

$q_{Naftaleno}$ = Calor de combustión del naftaleno (J/g)

m_{Fe} = Masa del hilo de ignición de hierro utilizado para la combustión (g)

q_{Fe} = Calor de combustión del hierro (5858 J/g)

ΔT = Incremento de temperatura del calorímetro (°C)

C_{cal} = Capacidad calorífica del calorímetro (J/ °C)

En la tabla 4.5 se exponen los resultados obtenidos en la determinación del poder calorífico del naftaleno. En las tablas 4.6. a 4.8. se expone la variación de la temperatura a lo largo del tiempo para cada uno de los tres ensayos realizados y en las Figuras 4.9 a 4.11 se muestra gráficamente la evolución de la temperaturas durante el proceso de combustión en cada uno de los ensayos realizados con el naftaleno.

Tabla 4.5. Peso de muestra y de hilo de hierro, y temperaturas inicial y final del proceso y poder calorífico en cada uno de los ensayos realizados para naftaleno.

Muestra	Naftaleno (g)	Hilo ignición (g)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Calor de combustión naftaleno (J/ g)
N1	0,3256	0,0247	21,40	23,92	37986,03
N2	0,3153	0,0247	21,80	24,29	38754,48
N3	0,3205	0,0247	22,07	24,57	38280,63

Tabla 4.6. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra N1 de naftaleno.

t (min)	T ^a (°C)	t (min)	T ^a (°C)	t (min)	T ^a (°C)
0	21,36	8,33	23,60	13,33	23,91
1	21,37	8,67	23,69	13,67	23,91
2	21,38	9	23,75	14	23,92
3	21,39	9,33	23,79	14,5	23,92
4	21,39	9,67	23,83	15	23,92
5	21,40	10	23,86	15,5	23,92
5,33	21,44	10,33	23,87	16	23,91
5,67	21,57	10,67	23,88	16,5	23,91
6	21,94	11	23,88	17	23,90
6,33	22,33	11,33	23,88	17,5	23,90
6,67	22,67	11,67	23,89	18	23,90
7	23,00	12	23,90	19	23,89
7,33	23,22	12,33	23,90	20	23,89
7,67	23,37	12,67	23,90	21	23,88
8	23,49	13	23,91	22	23,88

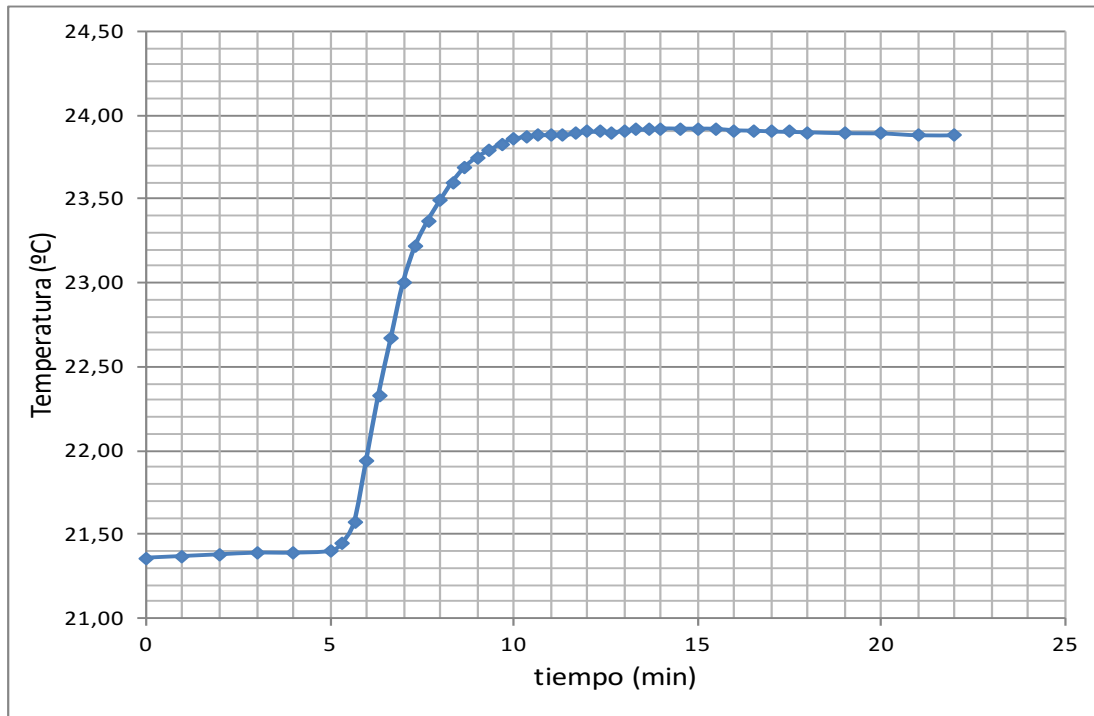


Figura 4.9. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del naftaleno para la muestra N1.

Los resultados para la muestra N1, permiten calcular el poder calorífico del naftaleno:

$$q_{\text{Naftaleno}} = \frac{4965,54 * 2,52 - (0,0247 * 5858)}{0,3256} = 37986,03 \frac{J}{g}$$

Tabla 4.7. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra N2 de naftaleno.

t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)
0	21,76	8,33	23,97	13,33	24,28
1	21,77	8,67	24,06	13,67	24,28
2	21,78	9	24,12	14	24,29
3	21,79	9,33	24,16	14,5	24,29
4	21,80	9,67	24,20	15	24,29
5	21,80	10	24,23	15,5	24,29
5,33	21,81	10,33	24,24	16	24,28
5,67	21,92	10,67	24,25	16,5	24,28
6	22,29	11	24,25	17	24,27
6,33	22,64	11,33	24,25	17,5	24,27
6,67	23,04	11,67	24,26	18	24,27
7	23,37	12	24,27	19	24,26
7,33	23,59	12,33	24,27	20	24,26
7,67	23,74	12,67	24,27	21	24,25
8	23,86	13	24,28	22	24,25

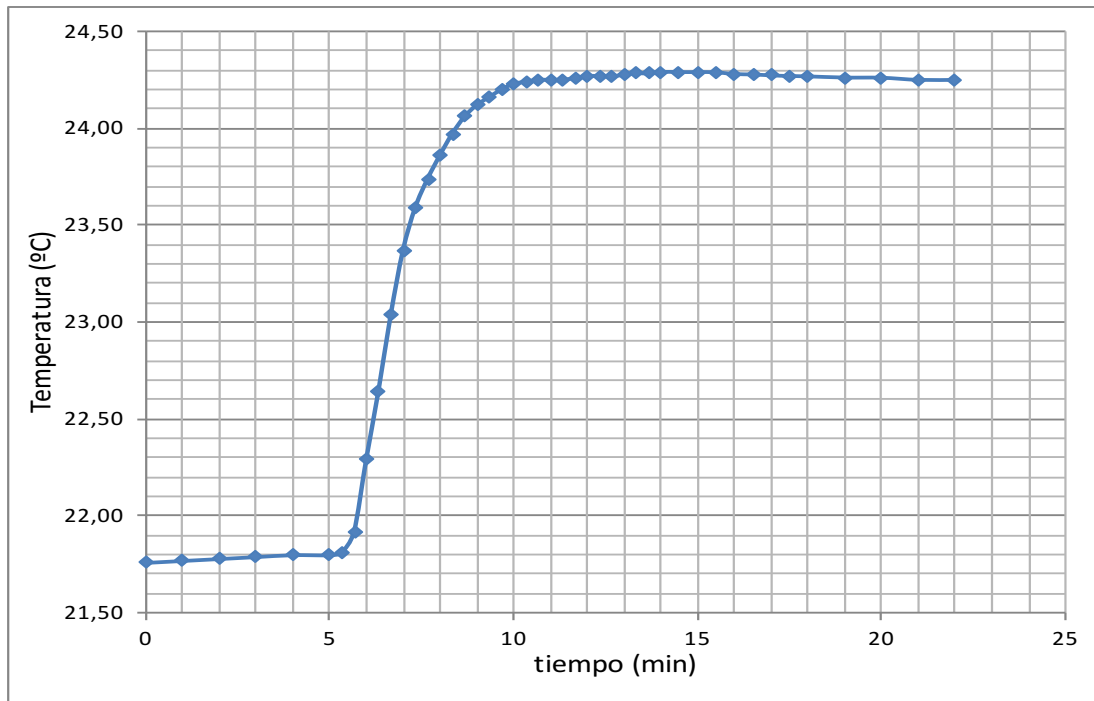


Figura 4.10. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del naftaleno para la muestra N2.

Con los resultados de la muestra N2, se calcula el poder calorífico del naftaleno:

$$q_{\text{Naftaleno}} = \frac{4965,54 * 2,49 - (0,0247 * 5858)}{0,3153} = 38754,48 \frac{J}{g}$$

Tabla 4.8. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra N3 de naftaleno.

t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)
0	22,03	8,33	24,25	13,33	24,56
1	22,04	8,67	24,34	13,67	24,56
2	22,05	9	24,40	14	24,57
3	22,06	9,33	24,44	14,5	24,57
4	22,06	9,67	24,48	15	24,57
5	22,07	10	24,51	15,5	24,57
5,33	22,09	10,33	24,52	16	24,56
5,67	22,22	10,67	24,53	16,5	24,56
6	22,59	11	24,53	17	24,55
6,33	22,98	11,33	24,53	17,5	24,55
6,67	23,32	11,67	24,54	18	24,55
7	23,65	12	24,55	19	24,54
7,33	23,87	12,33	24,55	20	24,54
7,67	24,02	12,67	24,55	21	24,53
8	24,14	13	24,56	22	24,53

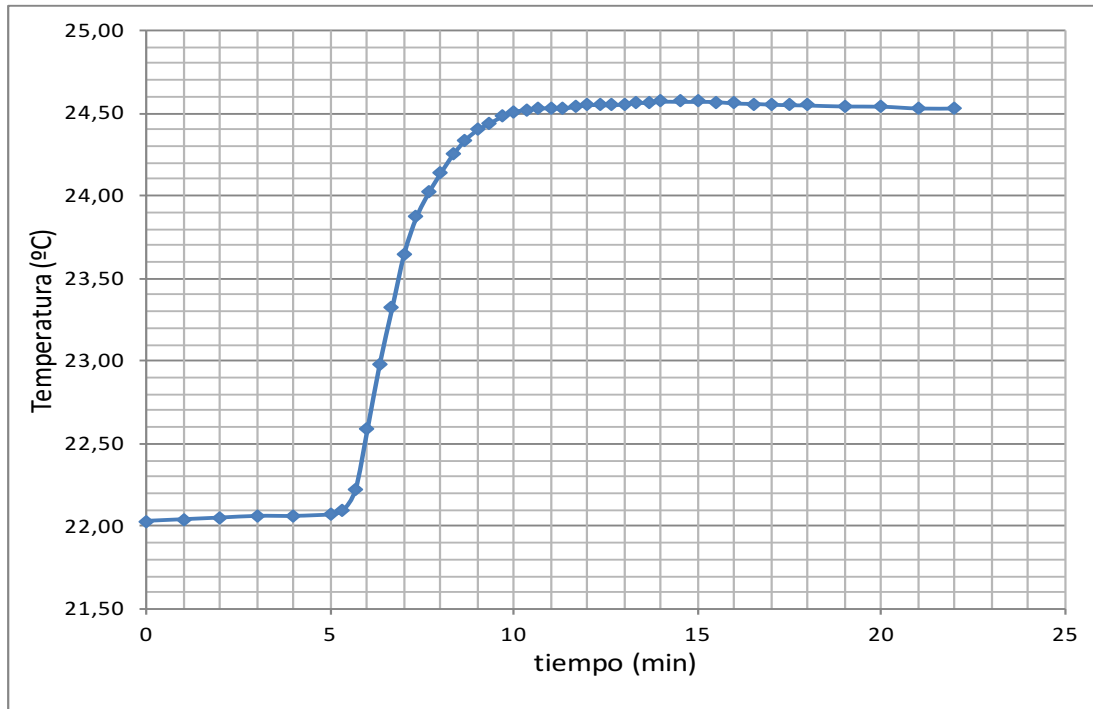


Figura 4.11. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del naftaleno para la muestra N3.

El poder calorífico del naftaleno calculado con los resultados para la muestra N3 es el siguiente:

$$q_{\text{Naftaleno}} = \frac{4965,54 * 2,50 - (0,0247 * 5858)}{0,3205} = 38280,63 \frac{J}{g}$$

Una vez realizados los ensayos por triplicado se ha procedido a calcular el valor medio del poder calorífico del naftaleno y su desviación estándar de acuerdo a las ecuaciones () y () vistas con anterioridad.

$$\text{Media ponderada} = \bar{x} = \frac{1}{3} (37986,03 + 38754,48 + 38280,63) = 38340,38 \frac{J}{g}$$

La desviación estándar por consiguiente es:

$$\begin{aligned} & \text{Desviación estándar de } x \\ & = \sqrt{\frac{3(37986,03 - \{38340,38\})^2 + 3(38754,48 - \{38340,38\})^2 + 3(38280,63 - \{38340,38\})^2}{3(3 - 1)}} \\ & = 387,69 \text{ J/g} \end{aligned}$$

Luego el valor medio del poder calorífico o calor de combustión del naftaleno establecido con nuestro sistema calorimétrico será : $q_{\text{Naftaleno}} = 38340,38 \pm 387,69 \text{ J/g}$

Finalmente, se ha calculado el error experimental de la determinación del poder calorífico del naftaleno mediante su comparación con el valor teórico de bibliografía (-5153 kJ/mol) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\% \text{ Error} = \frac{q_{\text{Naftaleno}} - q_{\text{Naftaleno teóric}}}{q_{\text{Naftaleno teóric}}} * 100 \quad [18]$$

Obteniendo el siguiente resultado:

$$\% \text{ Error} = \frac{38340,38 - 40235,46}{40235,46} * 100 = 4,71 \%$$

El valor obtenido en la medida del calor de combustión del naftaleno para nuestro calorímetro presenta un error frente al valor teórico < 5%, lo que indica que nuestro sistema calorimétrico es adecuado para determinar calores de combustión de distintas sustancias, ya que sus medidas son aceptables en los rangos de temperatura a los que se trabaja. Se puede señalar que el error en la medida está en el rango que otros autores han encontrado en sus sistemas calorimétricos más o menos similares al nuestro y, en concreto, un poco menor al establecido en un sistema similar para naftaleno y antraceno por Fernández (2016), que obtiene con una bomba tipo PHYWE errores en el cálculo de los calores de combustión con el calorímetro respecto a los valores teóricos del 6,07% y 5,11% para naftaleno y antraceno, respectivamente.

4.3. DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DE PLÁSTICOS

Una vez calibrada la bomba calorimétrica y establecida su capacidad calorífica se ha aplicado la metodología de trabajo al cálculo del poder calorífico de tres tipos de polietileno de alta densidad (HDPE): Uno puro utilizado para la fabricación de botellas como ya se ha explicado en el apartado 3.3.4, sintetizado mediante la polimerización del etileno; y otros dos procedentes de su reciclado después de un uso previo (uno correspondiente a un primer ciclo de reciclado y el otro a un segundo ciclo de reciclado). El procedimiento del reciclado HDPE es el habitual de lavado y trituración para obtener pequeños pellets que pueden ser utilizados de nuevo en la fabricación de botellas destinadas a detergentes o material de limpieza.

En las tablas 4.10. a 4.12. se exponen los valores de la variación de la temperatura a lo largo del tiempo para cada una de las tres muestras estudiadas y en las figuras 4.12. a 4.14. se muestra el gráfico correspondiente del incremento de temperatura durante el proceso de combustión. Los datos corresponden a uno de los 3 ensayos efectuados con cada uno de los plásticos ensayados.

Tabla 4.9. Evolución de la temperatura durante la combustión de polietileno HDPE puro.

t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)
0	21,68	9,25	25,63	17	26,07
1	21,69	9,5	25,70	17,5	26,06
2	21,70	9,75	25,75	18	26,06
3	21,70	10	25,79	18,5	26,06
4	21,71	10,25	25,83	19	26,06
5	21,71	10,5	25,86	19,5	26,06
5,25	21,71	10,75	25,89	20	26,06
5,5	21,78	11	25,92	21	26,05
5,75	21,89	11,5	25,95	22	26,05
6	22,16	12	25,99	23	26,04
6,25	22,55	12,5	26,01	24	26,04
6,5	23,12	13	26,03	25	26,03
6,75	23,66	13,5	26,04	26	26,03
7	24,06	14	26,05	27	26,02
7,25	24,46	14,5	26,05	28	26,01
7,5	24,72	15	26,06	29	26,01
7,75	24,95	15,5	26,06	30	26,00
8	25,10	16	26,06		
9	25,26	16,5	26,07		

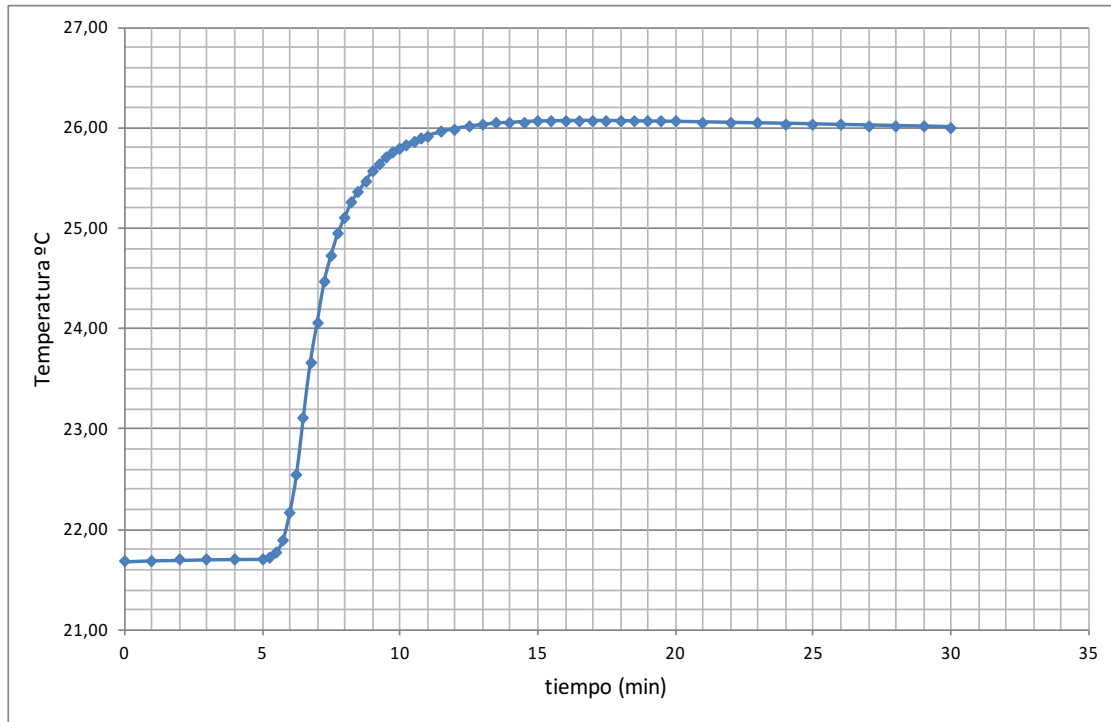


Figura 4.12. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del HDPE puro.

Tabla 4.10. Evolución de la temperatura durante la combustión del HDPE reciclado-1.

t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)
0	20,47	9,33	24,27	16	24,88
1	20,49	9,67	24,39	16,5	24,88
2	20,50	10	24,48	17	24,89
3	20,51	10,33	24,56	17,5	24,89
4	20,52	10,67	24,60	18	24,89
5	20,52	11	24,66	18,5	24,88
5,33	20,52	11,33	24,69	19	24,88
5,67	20,57	11,67	24,73	19,5	24,88
6	20,80	12	24,76	20	24,88
6,33	21,12	12,33	24,78	21	24,88
6,67	21,60	12,67	24,80	22	24,87
7	22,16	13	24,81	23	24,86
7,33	22,61	13,33	24,83	24	24,86
7,67	23,10	13,67	24,84	25	24,85
8	23,47	14	24,85	26	24,85
8,33	23,73	14,5	24,86	27	24,84
8,67	23,98	15	24,87	28	24,83
9	24,13	15,5	24,88		

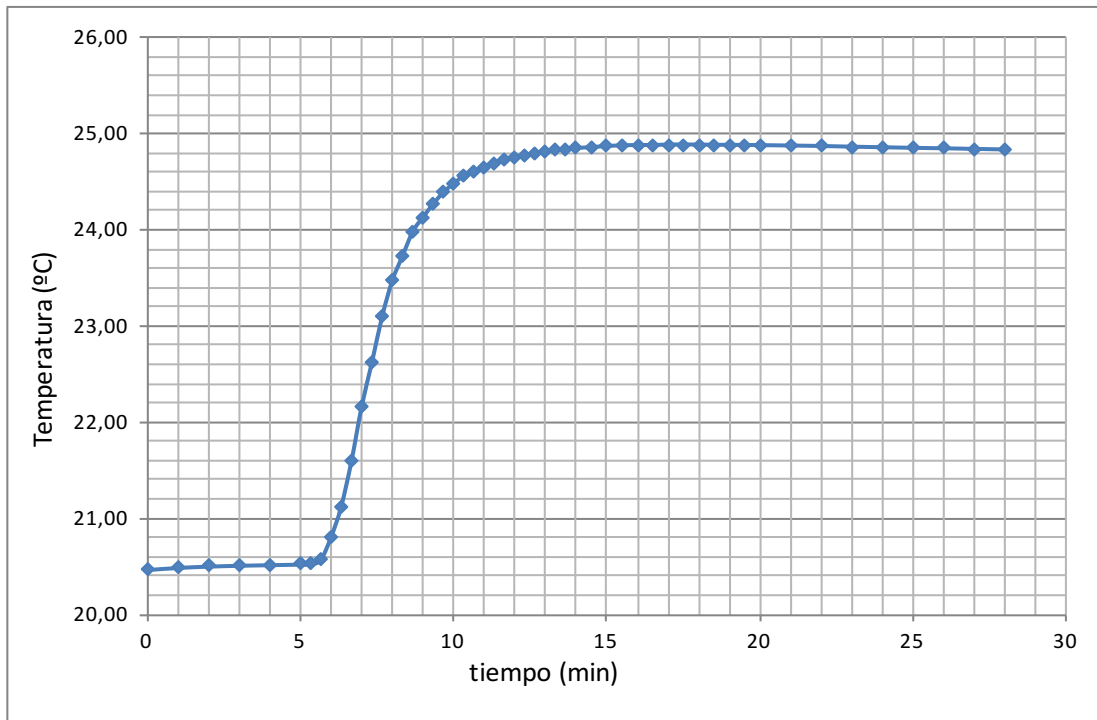


Figura 4.13. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del HDPE reciclado-1.

Tabla 4.11. Evolución de la temperatura durante la combustión del HDPE reciclado-2.

t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)	t (min)	Tª (°C)
0	21,16	8,67	24,86	14	25,62
1	21,17	9	25,06	14,5	25,62
2	21,18	9,33	25,15	15	25,63
3	21,19	9,67	25,25	15,5	25,63
4	21,19	10	25,32	16	25,63
5	21,20	10,33	25,38	16,5	25,63
5,33	21,25	10,67	25,43	17	25,63
5,67	21,31	11	25,47	17,5	25,63
6	21,57	11,33	25,50	18	25,63
6,33	21,97	11,67	25,53	19	25,63
6,67	22,46	12	25,55	20	25,62
7	23,08	12,33	25,57	21	25,61
7,33	23,67	12,67	25,58	22	25,61
7,67	24,06	13	25,59	23	25,60
8	24,45	13,33	25,61	24	25,59
8,33	24,67	13,67	25,61	25	25,59

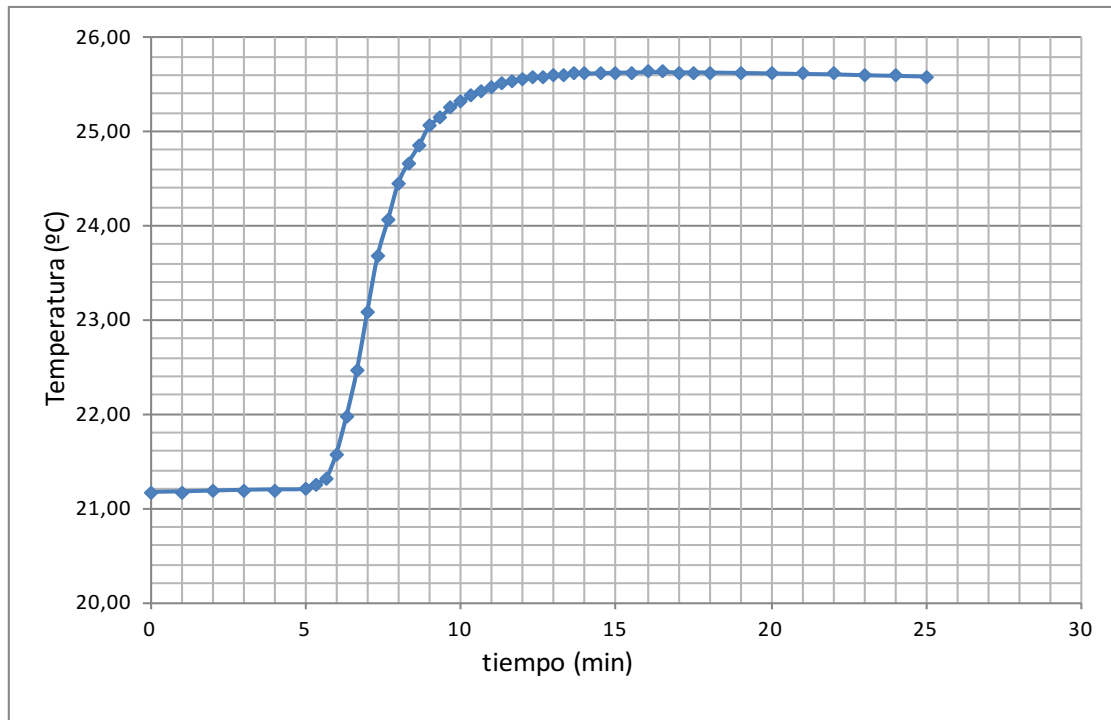


Figura 4.14. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del HDPE reciclado-2.

De acuerdo con los valores de peso de la muestra, el incremento de temperatura alcanzado y la capacidad calorífica del sistema que se ha diseñado y montado, y aplicando las ecuaciones [16] y [17] descrita en el apartado 4.2 se pueden calcular los valores del poder calorífico de las distintas muestras.

En la tabla 4.12. se muestran los pesos de muestra utilizados, los incrementos de temperaturas observados durante el proceso de la combustión y los poderes caloríficos medios calculados para cada una de las muestras de polietileno analizadas.

Tabla 4.12. Peso de muestra de hilo de hierro, variación de temperatura durante la combustión y poder calorífico medio de los plásticos analizados (n=3 ± desviación estándar).

Muestra	Peso muestra (g)	Hilo de ignición (g)	ΔT (°C)	Poder calorífico ($\frac{J}{g}$)	Poder calorífico medio ($\frac{kJ}{g}$)
HDPE	0,46844	0,0247369	4,36	45907,36	45,93 ± 0,48
	0,46093		4,34	46439,88	
	0,47293		4,36	45471,52	
HDPE reciclado-1	0,47460	0,0247369	4,37	45416,14	45,74 ± 0,29
	0,46972		4,38	45993,69	
	0,47266		4,39	45812,66	
HDPE reciclado-2	0,46877	0,0247369	4,43	46616,54	46,57 ± 0,19
	0,46526		4,41	46754,77	
	0,47131		4,43	46365,31	

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que los tres tipos de plásticos analizados presentan valores de poder calorífico del mismo orden de magnitud. Las pequeñas diferencias encontradas ante el HDPE puro y las muestras realizadas puede atribuirse al hecho de que en los plásticos reciclados siempre existe un pequeño porcentaje de otros materiales debido a que en las plantas de clasificación de envases la pureza de las fracciones separadas no es del 100%.

En cuanto al valor obtenido, éste es de un orden de magnitud similar al encontrado en la bibliografía para el HDPE, con valores algo superiores al poder calorífico del petróleo y cercanos al poder calorífico del metano (ver Tabla 4.13.). Por ello, la valorización energética de estos plásticos podría considerarse como una opción factible.

Por otro lado, cabe indicar que no se observan grandes diferencias entre el HDPE proveniente de un ciclo de reciclado y el proveniente de un segundo ciclo de reciclado.

Tabla 4.13. Potencia calorífica de las muestras de HDPE analizadas y de otros compuestos.

Muestra	Poder calorífico ($\frac{kJ}{g}$)	Referencia
Metano	50,2	INSHT, 2004
Petróleo	42,0	INSHT, 2004
HDPE	46,0	Taller Ecologista, 1999
HDPE puro	46,56	obtenido del calorímetro
HDPE reciclado-1	46,36	obtenido del calorímetro
HDPE reciclado-2	47,21	obtenido del calorímetro

Estos datos indican que el uso de plásticos de polietileno como combustible, una vez finalizada su vida útil, es muy apropiado y produce beneficios ambientales al reducir la dependencia de combustibles fósiles y reducir su uso en la generación de energía.

5. CONCLUSIONES

El estudio desarrollado en este trabajo y expuesto en esta memoria permite extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha establecido un protocolo normalizado de trabajo con el sistema calorimétrico que se ha diseñado en el laboratorio para medir el poder calorífico de sustancias sólidas. Se ha aplicado lo establecido en la norma UNE-EN 14918:2011 en cuanto a metodología de trabajo y cálculos de los valores de las medidas.
- Se han establecido las condiciones operativas de la bomba calorimétrica utilizada, concretando cantidades de muestras (400 mg), longitud del hilo de ignición (10 cm), cantidad de agua en el vaso Dewar (850 g) y presión de O₂ en la bomba (8 bar) con objeto de asegurar una combustión completa.
- Se ha calibrado el sistema calorimétrico utilizando ácido benzoico como sustancia de referencia, con objeto de establecer la capacidad calorífica del sistema obteniendo el valor de $4965,54 \pm 240,65$ (J/°C) que será utilizado en las determinaciones del calorímetro para otras sustancias.
- Se ha comprobado el buen funcionamiento del calorímetro midiendo el calor de combustión del naftaleno, encontrando que el poder calorífico medido con el calorímetro presenta un error < 5% respecto al valor establecido en la bibliografía para esta sustancia pura.
- Se ha determinado el poder calorífico de muestras de plástico de polietileno de alta densidad puro y reciclado, encontrando en todos los casos que sus valores ($45,93 \pm 0,48$, $45,74 \pm 0,29$ y $46,57 \pm 0,19$ kJ/g) son similares a los encontrados en bibliografía (46,0 kJ/g) para polietileno e incluso para otros combustibles. Por ello, se constata la idoneidad de la valorización energética de estos plásticos una vez finalice su vida útil.
- Como trabajos futuros se plantea realizar el estudio con otros tipos de plásticos, así como incrementar el número de ciclos de reciclado mecánico de los plásticos ensayados para analizar posibles diferencias.

6. BIBLIOGRAFÍA

- AENOR. 2011a. Norma UNE-EN 15400:2011. Combustibles sólidos recuperados. Determinación del poder calorífico. AENOR. España.
- AENOR.2011b. Norma UNE-EN 15359.2011. Combustibles sólidos recuperados. Especificaciones y clases de combustibles sólidos recuperados,. AENOR. España
- AENOR. 2011c. Norma UNE-EN 14918, febrero 2011. Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico. AENOR. España
- AFCE (Agrupación de Fabricantes de Cemento de España). 2011. Recuperación de combustibles. https://oficemen.com/reportajePag.asp?id_rep=1112. (acceso mayo 2017).
- Benyus, J.M. 2012 . Biomímesis. Como la ciencia innova inspirándose en la naturaleza. Tusquets ed. 376 p.
- BOE. 2011a. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados . BOE de 29 de julio, 85650-85705
- BOE, 2011b. Resolución de 16 de marzo de 2011, de la Dirección General de Industria, por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de febrero de 2011. BOE de 5 abril, 35139-35144.
- BOE 2004. RD 2267/2004 de 3 diciembre por el que aprueba el reglamento de seguridad contra incendios en los establecimientos industriales. 41194-41255. (tabla 1.4 PC)
- CASTELLAN, TG.W. 1998. Físio-Química. Pearson-Addison Wesley Interamericana S.A. Mexico
- CASTELLS, E.X. 2005. Tratamiento y valorización energética de residuos, Ed. Díaz de Santos, S.A, Madrid.
- CASTELLS, E.X. 2000. Reciclaje de residuos industriales, Ed. Díaz de Santos, S.A., Madrid.
- CEMA (Fundación Laboral del Cemento y el medio Ambiente). 2014. Reciclado y Valorización de Residuos en la Industria Cementera en España(actualización año 2014) .
- CICLOPLAST. 2017. Evolución del reciclado del plástico en España. <http://cicloplast.com/index.php?accion=actividades&subAccion=estudios-estadisticos&actopc=45>. (acceso mayo 2017).
- ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. 2016. The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/es/economia-circular/caracteristicas> (acceso mayo 2017).
- EPRO. 2017. European Association of Plastics Recycling and Recovery Organisations. www.euro-plasticsrecycling.org. (acceso mayo 2017).
- FELIU y PÉREZ, B. 1886. Curso elemental de Física experimental y aplicada nociones de química inorgánica. Imp. J.Jpus, 6ª ed. Barcelona, 236 p
- FERNÁNDEZ C. 2016. Estandarización del método calorimétrico para la determinación del poder calorífico de alimentos para la escuela de tecnología química. .Trabajo de Grado. Facultad de Tecnología. Escuela de Química. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia.

GARCÉS, R.V. y VIVIANA P.S. 2007. Estudio del poder calorífico del bagazo de caña de azúcar en la industria azucarera de la zona de Risaralda. Trabajo de Grado. Facultad de Tecnología. Escuela de Química. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia

GARCÉS ALONSO, D. 2014. Análisis del aprovechamiento de diferentes fracciones de residuos generados en Asturias como CSR. Trabajo Fin de Máster “Máster Universitario en Ciencia y Tecnología de los Materiales”. Universidad de Oviedo.

HAYNES, W.M. 2016. Handbook Chemistry and Physics 2016-17.. CRC Press. 97 ed.

HILADO, C.J. 1998. Flammability Handbook of Plastics. 5ª ed. Technomic Publ. Co.Inc. Lancaster, Pennsylvania. USA

INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España). 2004. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Tabla 1.4. Poder calorífico (q) de diversas sustancias. www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Normativa/TextosLegales/RD/.../tabla1_4.pdf

INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España). 2004. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Ácido benzoico.

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/.../nspn0103.pdf>

INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España). 2004. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Naftaleno.

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/.../nspn0667.pdf>

INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España). 2004. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Oxígeno.

<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ//nspn0138.pdf>

MANZINI, E. y BIGUES, J. 2000. Ecología y democracia: de la injusticia ecológica a la democracia ambiental. Icaria ed.

MCDONOUGH, W. y BRAUNGART, M. 2005. Cradle to cradle (de la cuna a la cuna): rediseñando la forma en la que hacemos las cosas. McGraw-Hill . 186 p

MORA, I. 2015. Los plásticos una oportunidad para la economía circular. Diario ABC Natural-Vivir. <http://www.abc.es/natural-vivirenverde/.../abci-plasticos-economia-circular-201509091156.html>.

PAULI, G. 2015. La Economía Azul. Ed. Tusquets, 336 p

PEARCE, D.W. y TURNER, R.K. 1990. Economics of natural resources and the environment. Harvester Wheatsheaf, London 378 pp

PHYWE. 2017. Determination of the enthalpy of combustion using a bomb calorimeter. TESS Expert. - P3021401. PHYWE Systeme GmbH & Co. HG. Alemania

PLASTICS EUROPE. 2016. Plastics – the Facts 2015. An analysis of European plastics, production, demand and waste data, 30 p. Association of Plastics Manufacturers in Europe. Bruselas, www.plasticseurope.org

RAMÍREZ, J. 2011. Evaluación energética de los restos vegetales generados por la agricultura intensiva bajo plástico en Almería. Trabajo Fin Grado Ingeniería Técnica Agrícola. Especialidad Mecanización y Construcciones Rurales. Universidad de Almería

STAHEL, W. R. y REDAY-MULVEY, G. 1981. Jobs for Tomorrow: The Potential for Substituting Manpower for Energy. Vantage Press

STAHEL, W.R. 2016. The circular economy. Nature, 531. <http://www.nature.com/news/the-circular-economy-1.19594>

UE, 2008. DIRECTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.

YAQUE, A. 2013. Combustibles sólidos recuperados y combustibles derivados de residuos. Trabajo Final de Master Tecnología Química y Ambiental. ETSI. Universidad de Sevilla, 121 p

ANEXO I: ÍNDICE TABLAS

Tabla 2.1. Composición de elementos biogénicos de determinados materiales.....	19
Tabla 2.2. Ventajas e inconvenientes de la pirolisis.....	22
Tabla 2.3. Ventajas e inconvenientes de la hidrogenación catalítica.....	23
Tabla 2.4. Ventajas e inconvenientes de la valorización energética.....	23
Tabla 4.1. Peso de muestra de hilo hierro, y temperaturas inicial y final del proceso, y capacidad calorífica calculada del calorímetro en cada uno de los ensayos realizados.....	55
Tabla 4.2. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra m1 de ácido benzoico en la calibración del calorímetro.....	55
Tabla 4.3. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra m2 de ácido benzoico en la calibración del calorímetro.....	57
Tabla 4.4. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra m3 de ácido benzoico en la calibración del calorímetro.....	58
Tabla 4.5. Peso de muestra y de hilo hierro, y temperaturas inicial y final del proceso y poder calorífico en cada uno de los ensayos realizados para naftaleno.....	62
Tabla 4.6. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra N1 de naftaleno.....	62
Tabla 4.7. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra N2 de naftaleno.....	64
Tabla 4.8. Evolución de la temperatura durante la combustión de la muestra N3 de naftaleno.....	65
Tabla 4.9. Evolución de la temperatura durante la combustión de polietileno HDPE puro.....	68
Tabla 4.10. Evolución de la temperatura durante la combustión de polietileno HDPE reciclado-1.....	69
Tabla 4.11. Evolución de la temperatura durante la combustión de polietileno HDPE reciclado-2.....	70
Tabla 4.12. Peso de muestra de hilo hierro, variación de temperaturas durante la combustión y poder calorífico de los plásticos analizados ($n=3 \pm$ desviación estándar).....	72
Tabla 4.13. Potencia calorífica de las muestras de HDPE analizadas y de otros compuestos.....	73

ANEXO II: ÍNDICE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema del plan de trabajo de este TFG.....	11
Figura 2.1. Poder calorífico de algunos materiales (fuente BOE 2004).....	13
Figura 2.2. Tratamientos de los residuos plásticos en 2014 en Europa (PlasticsEurope, 2015).....	14
Figura 2.3. Calorímetro de Lavoisier y Laplace (Feliú y Pérez, 1886).....	16
Figura 2.4. Evolución de los plásticos depositados en contenedor amarillo (Cicloplast, 2017).....	20
Figura 2.5. Tratamiento de residuos plásticos en España y Europa en 2014 (PlasticsEurope, 2005).....	21
Figura 3.1. Bomba calorimétrica utilizada.....	31
Figura 3.2. Esquema de las distintos componentes de la bomba calorimétrica utilizada.....	32
Figura 3.3. Vaso Dewar utilizado.....	32
Figura 3.4. Agitador magnético utilizado.....	33
Figura 3.5. Multímetro inteligente digital IEC1010-1 Lendher.....	34
Figura 3.6. Fuente de alimentación utilizada.....	35
Figura 3.7. Prensa para obtener las pastillas del compuesto a analizar.....	36
Figura 3.8. Equipo y material utilizados para la preparación de muestras y de pesada.....	36
Figura 3.9. Equipo de presión de oxígeno utilizado.....	37
Figura 3.10. Campana de extracción utilizada.....	38
Figura 3.11. Hilo de hierro usado para la ignición.....	39
Figura 3.12. Muestras utilizadas de poliuretano (HDPE) puro y reciclado.....	39
Figura 3.13. Equipo utilizado para el suministro de oxígeno.....	42
Figura 3.14. Ejemplo de muestra con combustión incompleta (izquierda) y combustión completa (derecha).....	44
Figura 3.15. Crisol con la muestra de ácido benzoico y alambre de ignición conectado a los electrodos.....	46
Figura 4.1. Muestras de ácido benzoico tras una combustión incompleta, con abundantes restos de hollín.....	49
Figura 4.2. Muestra de ácido benzoico tras una combustión completa.....	50
Figura 4.3. Hilo de hierro integrado en la pastilla de la muestra.	51
Figura 4.4. Sujeción primitiva del tubo de suministro O ₂ a la conexión de la bomba calorimétrica.....	51
Figura 4.5. Imagen de la válvula anti-retorno rota de la bomba calorimétrica.....	52

Figura 4.6. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del ácido benzoico para la muestra m1.....	56
Figura 4.7. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del ácido benzoico para la muestra m2.....	57
Figura 4.8. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del ácido benzoico para la muestra m3.....	59
Figura 4.9. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del naftaleno para la muestra N1.....	63
Figura 4.10. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del naftaleno para la muestra N2.....	64
Figura 4.11. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del naftaleno para la muestra N3.....	66
Figura 4.12. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del polietileno HDPE puro.....	69
Figura 4.13. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del polietileno HDPE reciclado-1.....	70
Figura 4.14. Evolución de la temperatura con el tiempo durante la combustión del polietileno HDPE reciclado-2.....	71

DOCUMENTO II

PRESUPUESTO

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO PARCIAL.....	82
1.1 REACTIVOS Y MUESTRAS.....	82
1.2 MATERIALES.....	83
1.3 EQUIPOS AUXILIARES.....	83
1.4 MANO DE OBRA.....	84
2. PRESUPUESTO TOTAL.....	85

1. PRESUPUESTO PARCIAL:

El presupuesto de este TFG se ha dividido en diferentes partidas: reactivos y muestras, materiales, equipos auxiliares y mano de obra.

Se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones:

- Se ha incluido el IVA (21%) a todos los precios de las tablas.
- Se ha incluido el transporte de todas las piezas.
- Los artículos con un precio de 0€ fueron suministrados gratuitamente por los fabricantes para la realización del trabajo.

1.1 REACTIVOS Y MUESTRAS

CONCEPTO	UNIDAD	CANTIDAD	PRECIO(€)	IMPORTE(€)
Ácido benzoico	Kg	0,8	64,80	64,80
Naftaleno	Kg	0,8	53,40	53,40
HDPE Puro	Kg	0,8	0,00	0,00
HDPE Reciclado 1	Kg	1	0,00	0,00
HDPE Reciclado 2	Kg	1	0,00	0,00
Bala de oxígeno	Ud	1	130,00	130,00
Agua destilada	l	8	0,63	5,04
TOTAL				253,24

1.2 MATERIALES

CONCEPTO	Ud	CANTIDAD	PRECIO(€)	IMPORTE(€)
Vaso calorímetro	ud	1	405,33	405,33
Bomba calorimétrica	ud	1	2146,67	2146,67
Hilo ignición	ud	1	9,20	9,20
Prensa de pellets	ud	1	66,53	66,53
Crisol	ud	1	35,87	35,87
Vidrio de reloj	ud	1	2,59	2,59
Mortero	ud	1	16,88	16,88
Espátula	ud	1	1,73	1,73
Tubo de goma	m	1	1,50	1,50
Abrazaderas	ud	2	3,05	5,05
TOTAL				2691,35

1.3 EQUIPO AUXILIAR

CONCEPTO	Ud	CANTIDAD	PRECIO(€)	IMPORTE(€)
Agitador electromagnético	ud	1	95,99	95,99
Multímetro inteligente Lendher	ud	1	22,24	22,24
Lendhermack DC Power Supply HY3003D	ud	1	90,97	90,97
Balanza analítica SARTORIUS	ud	1	1250,00	1250,00
Torno de mesa	ud	1	23,40	23,40
Manorreductor	ud	1	87,03	87,03
TOTAL				1569,63

1.4 MANO DE OBRA

Los costes de mano de obra cuantifican las horas en las que se ha realizado todo el trabajo. Se han descompuesto en las diferentes etapas de operación.

CONCEPTO	Ud	CANTIDAD	PRECIO(€)	IMPORTE(€)
Preparación de muestras	h	20	30,00	600,00
Puesta a punto del método	h	20	30,00	600,00
Calibración de la bomba	h	25	30,00	750,00
Ensayos a plásticos	h	45	30,00	1350,00
Revisión bibliográfica	h	20	30,00	600,00
Redacción TFG	h	170	30,00	5100,00
TOTAL				9000,00

2. PRESUPUESTO TOTAL

A continuación se presenta el presupuesto total que engloba todo el trabajo realizado:

CAPITULO	DENOMINACIÓN	TOTAL
1.1	REACTIVOS Y MUESTRAS	253,24
1.2	MATERIALES	2691,35
1.3	EQUIPOS AUXILIARES	1569,63
1.4	MANO DE OBRA	9000,00
TOTAL		13514,22

La suma de todos los presupuestos parciales asciende a **TRECE MIL QUINIENTOS CATORCE EUROS CON VEINTIDOS CÉNTIMOS.**

A estos gastos se les han de incluir también los gastos generales de agua, luz y electricidad.

Presupuesto	13514,22 €
Gastos generales	638,83 €
PRESUPUESTO TOTAL	14153,05 €

Asciende el presupuesto total a: **CATORCE MIL CIENTO CINCUENTA Y TRES EUROS CON CINCO CÉNTIMOS.**