



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA FAKULTATEA. LEIOA

GRADU AMAIERAKO LANA INGENIARITZA KIMIKOA

EGUNEROKO JARDUNEKO
PLASTIKOEN PIROLISIA ETA BERE
PROPIETATEAK

Ikaslea
Data

Sanz Latorre, Asier
2015.eko ekainak 25

Zuzendaria

Gorka Elordi doktorea

Ikasturtea

2014/2015

AURKIBIDEA

1. SARRERA ETA HELBURUAK	1
1.1. HELBURUAK	1
1.2. SARRERA: HONDAKIN PLASTIKOEN PROBLEMATIKA.....	1
1.2.1. Hondakin plastikoen kantitatea, konposizioa eta jatorria	2
1.2.2. Hondakin plastikoen problematikari aurre egiteko hartu beharreko neurriak	3
1.3. PLASTIKOEN BIRZIKLAPENERAKO METODOAK	4
1.3.1. Birziklapen mekanikoa.....	5
1.3.2. Birziklapen kimikoa.....	5
2. PLASTIKOEN PIROLISIA.....	7
2.1. MEKANISMOA.....	8
2.2. OPERAZIO BALDINTZEN ERAGINA	10
2.2.1. Temperatura	10
2.2.2. Egoitza denbora	10
2.2.3. Beroketa abiadura eta bero transferentzia	11
2.2.4. Partikularen tamaina.....	11
2.2.5. Katalizatzailea erabiltzea	12
2.2.6. Konposizioa	12
2.2.7. Erreakzioa ematen den atmosfera.....	13
2.2.8. Lagin kantitatea	14
2.2.9. Hezetasuna	14
2.3. ERREAKTOREAREN DISEINUA.....	14
2.4. ZINETIKA.....	15
3. ZATI ESPERIMENTALA.....	16
3.1. LABORATEGIKO EKIPOAREN DESKRIBAPENA	16

3.1.1. Pyroprobe 2000 pirolisirako ekipoaren deskribapena.....	16
3.1.2. Programmable storage sample interface ekipoaren deskribapena.....	18
3.1.3. Gas kromatografoa.....	19
3.2. LAGINAK	20
3.3. PATROIAK.....	20
3.4. PROZEDURA ESPERIMENTALA.....	24
3.5. KALKULUAK.....	24
3.6. ONDOREN EMAN BEHARREKO PAUSUAK.....	24
4. EMAITZAK.....	26
4.1. GC-AREN KALIBRAZIOA	26
4.1.1. Gas patroiak	30
4.1.2. Isoparafinak eta olefinak.....	30
4.1.3. Naftenoak eta aromatikoak.....	32
4.1.4. n-Parafinak	32
4.2. PLASTIKO LAGINAK.....	32
4.2.1. Plastiko desberdinen pirolisiaren konparaketa	33
4.2.2. Plastiko bakoitzean lump bakoitzaren bilakaera	35
4.2.2.1. PP “tupper gardena”	35
4.2.2.2. PP “tapa zuria”	37
4.2.2.3. PP “tupper zuria”	38
4.2.2.4. HDPE “xaboia”	39
4.2.2.5. HDPE “jogurta”	40
4.2.2.6. HDPE “lixiba”	41
4.2.2.7. HDPE “jogurt handia”	42
5. ONDORIOAK.....	43
5.1. EKIPOAREN FUNTZIONAMENDUA	43
5.2. PATROIEN ANALISIA.....	43

5.3. PLASTIKO DESBERDINEN PIROLISIA	44
6. NOMENKLATURA.....	45
7. BIBLIOGRAFIA.....	46

1. SARRERA ETA HELBURUAK

1.1. HELBURUAK

Pirolisia plastikoen birziklapenerako aukera interesgarrienetakoa da gaur egun. Azken urteotan Euskal Herriko Unibertsitateko Ingeniaritza Kimikoa saileko ikerkuntza taldea prozesu honetarako *spouted bed* motako ohandze konikoko errektorearen ikerkuntzan aritu da. Ikerkuntza hau polimero puruak erabiliz egin dute.

Eguneroko jardunean erabiltzen diren material plastikoak, ordea, ez daude polimero hutsez osatuta, bestelako substantziak ere badauzkate, koloratzaileak eta suaren kontrakoak, besteak beste. Substantzia hauek plastiko errearen pirolisia jada aztertuta dagoen polimero puruarenaren desberdina izatea eragin dezakete eta horregatik aldagai hauen azterketa pauso garrantzitsua da prozesua maila industrialera eramateko bidean.

Lan honen helburua pirolisi prozesuan plastiko errealek daukaten portaera aztertzea da, polimero puruen pirolisiarekin eduki dezaketen aldeak ikusteko, aldagai desberdinek prozesuari zelan eragiten dioten jakiteko eta prozesuaren baldintzak optimizatzeko. Horretarako CDS Analytical Inc.-en Pyroprobe 2000 pirolisirako ekipoa erabili da. Ekipo honek lagin txikiak (miligramo bat baino gutxiagokoak) pirolizatzeko eta sortutako produktuak analizatzeko ekipa batera bidaltzeko balio du. Era honetara lagin desberdinek sortzen dituzten produktu desberdinak identifikatu daitezke. Ekipo honek eskaintzen duen abantaila handiena erreazio baldintzak (tenperatura, beroketa abiadura...) oso errez kontrolatu daitezkeela da. Pirolisi-produktuak identifikatzeaz gain produktuen eraketa honek denboran zehar duen eboluzioa ere aztertu da lan honetan, prozesuaren zinetikaren ezaugarri nagusiak ezagutu asmoz.

1.2. SARRERA: HONDAKIN PLASTIKOEN PROBLEMATIKA

Material polimerikoek sekulako iraultza sortu zuten gizartearen kontsumo-ereduan 60 eta 70eko hamarkadetan masiboki ekoizten hasi zirenean. Mendebaldeko gizartean “erabili eta bota” kontsumo-eredua zabaltzea eragin zuten plastikoen propietateek (oso arinak, erresistenteak eta erabilera anitzetarako balio izateak) eta haien prezio merkeak. Eredu honek urtero produzitzen diren hondakinen kantitatea izugarri handitzea eragin du mundu osoan.

Egun argi dago mundu mailan zabaldua dagoen kontsumo- eta produkzio- eredia jasangaitza dela (ez hondakinengatik bakarrik, eredu energetikoagatik ere bai, besteak beste). Dena den ez dago egoera hau epe labur edo ertainean aldatuko denaren zantzurik. Are gehiago, herrialde azpigaratuak garatzen doazen heinean herrialde garatuetan gertatutako kontsumo-eredu aldaketa bera gertatzen ari da eta herrialde garatuetan hazkundera ez da gelditu (Panda et al., 2010). Honek ingurugiro arazo larriak eragiten ditu eta beharrezko egiten du hondakinen arazoa konpontzeko esfortzuak handitzea. Gainera plastikoak ordezkatzeko ere ez da bideragarria, hauek ordezkatzeko erabili daitezkeen materialek plastikoek ere antzeko edo bestelako arazoak sortzen dituztelako.

Beste alde batetik hondakin modura botatzen diren plastikoek sekulako balioa daukate lehengai modura. Alde batetik eduki energetiko handia daukate, eta beraz energia ekoizteko erabili daitezke. Beste alde batetik plastikoak zuzenean birziklatu daitezke, mota desberdineko plastikoak banatzen badira. Azkenik, posible da petrolioak dauzkan erabileretarako erabiltzea, azken finean gehienbat hidrokarburoz osatuta baitaude (erregaiak

ekoizteko erabili daitezke edo produktu petrokimikoak sintetizatzeko, plastikoak, besteak beste).

Beraz hondakin plastikoen problematikak bi aspektu dauzka: alde batetik ingurumen-arazo gero eta larriagoa da eta beste aldetik aukera handia da industriarentzat hondakinetatik abiatuta ekonomikoki bideragarria den prozesu bat garatzea.

1.2.1. Hondakin plastikoen kantitatea, konposizioa eta jatorria

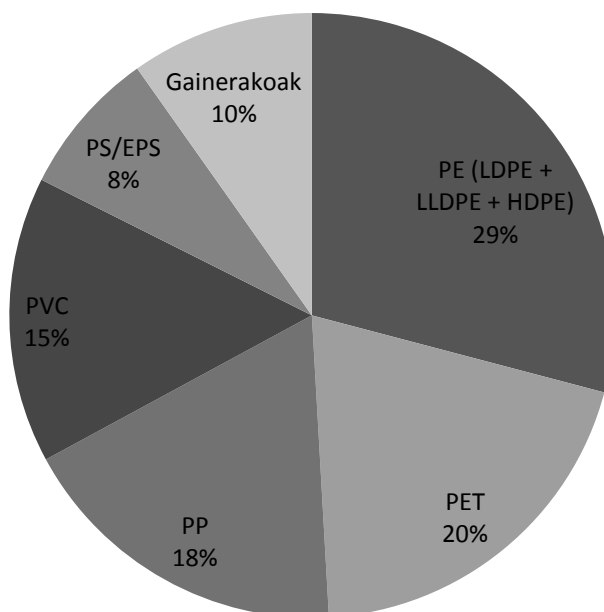
Polimero sintetikoak material berriak dira, XX. mende erdialdean hasi ziren ekoizten, baina hedapen izugarri azkarra izan dute. 1950etik 1980ra artean materialon ekoizpena 5 urtero bikoiztu egin da, gutxi gorabehera (Conesa, 1996). Egun munduan urtero 240 Mt polimero inguru ekoizten dira; horien laurdena Europar Batasunean, Txinan %15 eta Amerikako Estatu Batuetan %13 (Noreña et al., 2012). Ekoizpen honen zatirik handiena (plastikoen %72 inguru) lau sektorek hartzen dute: bilgarriek, eraikuntzak, automobil industriak eta ekipo elektriko eta elektronikoen ekoizpenak (EC, 2011).

Plastikook mota desberdineko hondakin moduan amaitzen dute (eta herrialde desberdinetan eta ozeanoetan barreiatuta ere amaitu dezakete), baina zati handi bat herri-hondakin solidoetan agertzen da bestelako hondakinekin nahastuta. Bilgarriak dira, alde handiz, herri-hondakin solidoetako plastikoen iturri handiena, pisuan %60 inguru (EC, 2011).

Europar Batasunean 2002an sortutako plastiko hondakinetatik %14 birziklatu zen eta gainerakoak zabortegi edo erraustegietan amaitu zuen, gainerako hondakin solidoekin batera (APME, 2004). 2008an egoera honek hobera egin zuen, plastiko hondakinen birziklatze tasa %21,3-ra igo baitzen (EC, 2011). Gainerako herrialdeetan ordea, egoera ez da berdina. AEB-etan adibidez birziklatze-tasa hori %7koa baino ez zen (nahiz eta sektore konkretu batzuetan tasa askoz ere altuagoak egon) (Noreña et al., 2012). Hau birziklatzeko teknologiak oraindik nahikoa garatuta ez daudenaren erakusle da, baina interes handia dago teknologia hauek ezartzeko (legediagatik batez ere), eta horregatik ikertu beharra dago.

Lehenago munduko plastiko ekoizpena eta birziklapena aipatu dira, baina plastikook mota oso desberdinetakoak izan daitezke eta haien birziklatzea horren araberakoa da. Plastiko hitzarekin normalean polimero esan nahi izaten da. Bi polimero mota nagusi daude: termoplastikoak eta termoegonkorrak. Termoplastikoak dira hertsiki “plastikoak” direnak, tenperatura handitzean bigundu egiten dira eta forma aldatu dakieke behin baino gehiagotan. Polimero termoplastikoen munduko polimero ekoizpenaren %80 osatzen dute eta bizitza laburreko produktuak ekoizteko erabiltzen dira batez ere. Dentsitate baxu eta altuko polietilenoa (LDPE eta HDPE, hurrenez hurren), poliestirenoa (PS), polipropilenoa (PP) eta polibinil kloruroa (PVC) dira hauen adibide. Polimero termoegonkorrek ostera behin sintetizatuta ez dute haien forma aldatzen tenperatura altuetan, degradatu egiten dira. Hauen adibide poliuretanoa (PU), poliester asegabeak eta alkil, fenol eta epoxi erretxinak dira.

Lehen esan bezala polimero termoplastikoak dira munduan gehien ekoizten direnak. Horien artean bost plastiko motak munduko kontsumoaren %90 inguru hartzen dute (EC, 2011), 1.1. Irudian ikusten denez.



1.1. Irudia. Munduko termoplastiko mota desberdinen kontsumoaren ehunekoa (EC, 2011).

1.2.2. Hondakin plastikoen problematikari aurre egiteko hartu beharreko neurriak

Hondakinen problematika konpontzeko honako neurri hauek hartu daitezke (Aguado eta Serrano, 1999) (Elordi, 2010):

- Ekoizpena murriztu. Hartu daitekeen konponbiderik zuzenena da, arazoa errotik mozten delako. Hau lortzen da plastiko kantitate txikiagoa erabilita funtzio bera betetzen duten produktuak diseinatu, produzitu eta kontsumituta. Hondakin plastikoak gehienbat ontzietatik eta bilgarrietatik datoenez ontzion diseinu optimoagoa eginez lortu daiteke hau.
- Berrerabili. “Erabili eta bota” dinamika alde batera uztean datza konponbide hau. Produzitzen diren hondakin plastiko gehienak gehiagotan erabiltzeko moduan egoten dira. Dena delako produktua (plastikozko poltsa bat adibidez) berrerabiltzen den aldi bakoitzeko bere moduko beste produktu (eta hondakin) bat produzitzea saihesten da.
- Birziklatu. Hondakinak sortzea ekidin ezin bada produktu berriak sortzeko lehengai gisa erabiltzea da haiekin egin daitekeen onena. Honela hondakinek daukaten materia aprobetxatzen da, fabrikazio prozesuan erabiltzen den energiaren zati handi bat aurrezten da eta bestelako hondakin edo kutsatzaileak sortzea ekiditen da (errekuntzan, adibidez, sortzen direnak). Lan hau plastikoen birziklapenari buruzkoa denez sakonago azalduko da aurrerago.
- Balorizazio energetikoa. Dena delakoagatik hondakin bat birziklatzea posible ez bada, ahal den neurrian bere molekuletan pilatuta dagoen energia aprobetxatzea komeni da.

Plastikoak hidrokarburoz daude osatuta, beraz balio handia daukate energia-iturri moduan.

- Degradatzea. Hondakinak eliminatzeko azken aukera konposatu ez-kaltegarriak sortuz degradatzea da. Modu honetara ez da aprobetxatzen hondakinek daukaten energia ezta materia ere, beraz ez da konponbiderik onena, baina sortzen diren konposatuak kaltegarriak ez badira (hau da, CO₂ eta H₂O sortzen badira) hondakinak sortu ditzakeen arazo handienak ekiditen dira.
- Aurreko aukera guztiak posible ez direnean geratzen den aukera bakarra hondakinak hondakindegira kontrolatuetan metatzea da, horrela ingurumenean zehar sakabanatu ez daitezen, kalte handiagoa eragingo lukeena.

1.3. PLASTIKOEN BIRZIKLAPENERAKO METODOAK

Plastikoak birziklatzeko metodo desberdinak daude. Bi talde nagusitan sailkatu daitezke erabiltzen duten tratamendu motaren arabera: tratamendu fisikoak erabiltzen dituzten metodoei birziklapen mekanikoko metodoak deritze eta plastikoak kimikoki eraldatzen dituztenei birziklapen kimiko. 1.1. Taulan plastikoaren birziklapenerako teknika desberdinak azaltzen dira labur:

1.1. Taula. Plastikoak birziklatzeko metodoak. (Noreña et al., 2012, moldatua)

Metodoa	Deskribapena	Ezaugarriak
Bir-extrusioa (birziklapen primarioa)	Pieza akastunak (polimero hutsezkoak, garbiak, erabili gabeak) extrusio zikora elikatzea.	Erreza da, energia aurrezten du eta plastiko birziklatuak jatorrizkoaren antzeko propietateak dauzka, baina ekoizpen plantara mugatuta dago.
Birziklapen mekanikoa (sekundarioa)	Erabilitako plastikozko piezak urtu, birrindu edo granulatu ekoizpen ziklora sartzeko. Plastikoak banatu eta garbitu egin behar dira honetarako	Erreza da, energia aurrezten du eta ekonomikoa da. Termoplastikoei soilik aplikatu dakieke eta plastiko birziklatuak propietateak galtzen ditu.
Lehengai birziklapena edo kimikoa (terziarioa)	Plastikoak berriro haien jatorrizko monomeroetara bihurtzea, berriro polimerizatzeko	Hondakinak (nahastuta daudenak ere bai) berriro lehengai bihurtzen ditu. Gaur egun ez da ekonomikoki lehiakorra.
Errausketa eta energia berreskurapena (birziklapen kuaternarioa)	Hondakinak erretzea, energia lortzeko (gehienetan elektrizitatea), zuzenean erre edo tarteko prozesuren batekin. Gehienetan ez da birziklatzea kontsideratzen.	Energia berreskuratzen du eta hondakin solidoen bolumena %90-99 gutxitzen du. Airea kutsatzen du eta ez du hondakinen materia berreskuratzen.

Birziklapen mekaniko eta kimikoa aurrerago azalduko dira.

1.3.1. Birziklapen mekanikoa

Erabilitako plastikoak berriro urtu eta forma berria ematean datza. Jakina, metodo honek polimero termoplastikoak birziklatzeko bakarrik balio du, ez polimero mota guztientzako.

Plastikoak honela birziklatzeko mota desberdineko plastikoen arteko banaketa beharrezkoa da, bestela nahaste heterogeneo eta propietate mekaniko txarduna lortzen da eta. Banaketa hau egitea oso zaila izaten da, gehienetan plastiko hondakinak elkarren artean eta beste hondakin batzuekin nahastuta agertzen direlako.

Birziklapen mota hau ez da guztiz eraginkorra hainbat arrazoigatik (Serrano, 2014, Elordi, 2010):

- Lehen esan bezala, polimero termoplastikoei soilik aplikatu dakiekeelako.
- Erabilitako plastikoek haien propietateen zati bat galtzen dutelako eta beraz birziklatutako plastikoa ez delako jatorrizkoaren kalitatekoa.
- Plastikoen banaketa zaila eta garestia delako.

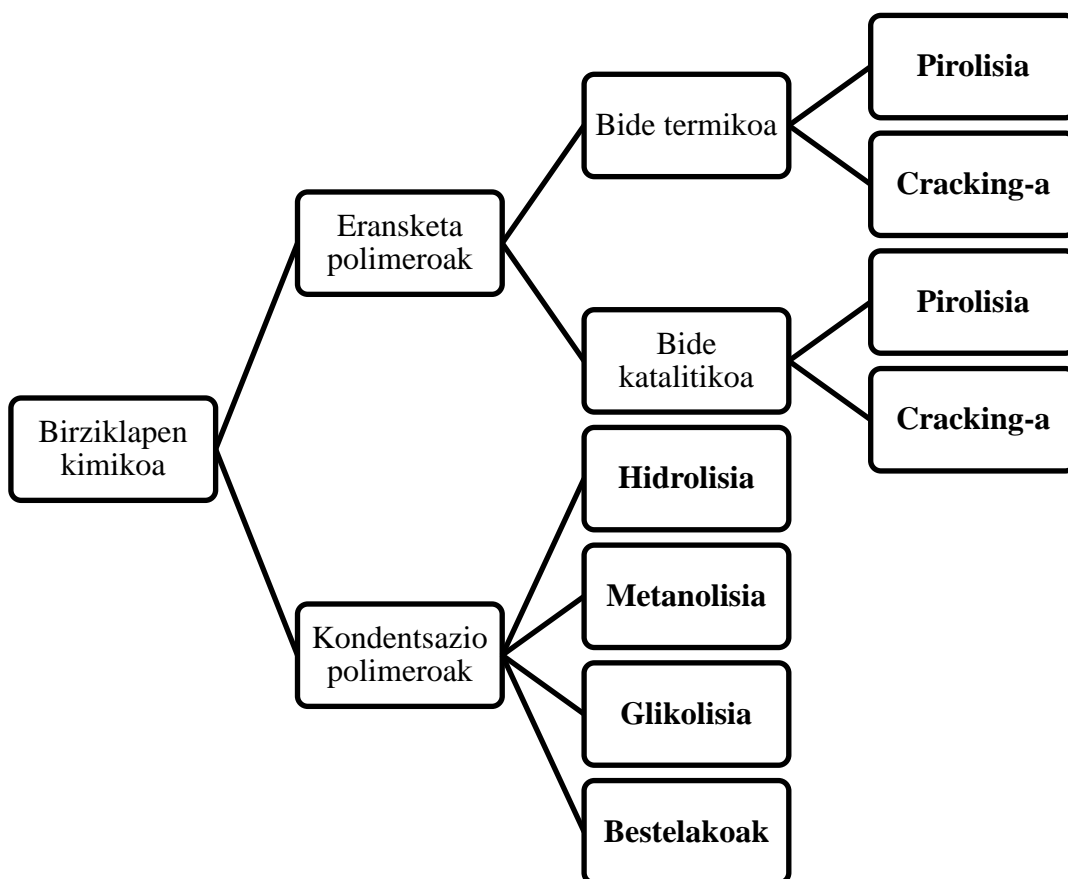
1.3.2. Birziklapen kimikoa

Birziklapen tertziario edo *feedstock recycling* (lehengai birziklapena) ere deitua. Birziklapen kimikoko metodoetan birziklatutako diren polimeroak kimikoki eraldatzen dira, jatorrizko monomeroak, jatorrizko lehengaia edo beste erabilera baterako balio duen produkturen bat (erregaiak adibidez) lortzeko.

Metodo hau da plastiko hondakinak jatorrizko plastiko berriro ere bihurtzeko balio duena, propietate guztiak mantenduz (Williams eta Williams, 1998). Gainera plastiko desberdinak banatzea ez da ezinbestekoa, sortzen diren produktuak batera tratatu daitezkeelako.

Metodo desberdinak daude birziklapen mota honetarako, 1.2. Irudian ikus daitezkeenez.

Adiziozko polimeroei eta kondentsaziozko polimeroei aplikatzen zaizkien prozesu kimikoak desberdinak dira. Adiziozko polimeroen kasuan cracking-a eta pirolisia erabiltzen dira. Bi prozesuek polimero kateen haustura eragiten dute olefinak sortzeko. Haien arteko aldea pirolisian haustura hau bide termikoak erabiliz bakarrik erabiltzen dela da eta cracking-ean katalizatzailea erabiltzen da prozesua azkartzeko (nahiz eta bide katalitiko hutsez ez den ematen). Kondentsaziozko polimeroak tratatzeko depolimerizazioa eragiten duten erreaktiboak gehitzen zaizkie baldintza egokietan. Prozesu hauek erabilitako erreaktiboaren arabera desberdintzen dira, esaterako metanolisia metanola erabiltzen bada, glikolisia etilenglikolarekin eta hidrolisia urarekin.



1.2. Irudia. Plastikoen birziklapen kimikorako bide desberdinak.

2. PLASTIKOEN PIROLISIA

Pirolisia tenperatura altuan eta gas inerte baten presentzian ematen den krakeo prozesua da. Prozesu honek sortzen du egun interes handiena plastiko-hondakinen balorizaziorako, eransketa polimeroak (hondakinen zatirik handiena osatzen dutenak) birziklatzeko balio duelako, haien arteko banaketa beharrezkoa izan barik. Prozesua produktu desberdinak lortzera bideratu daiteke: jatorrizko monomeroak, erregaiak edo hidrogenoa. Kutsatzaile emisio baxua dauka eta gas eta konposatu hegazkorren produkzio txikia gasifikazioaren aldean (Elordi, 2010). Hondakinen osagai kutsagarri gehienak (metal astunak esaterako) produktu solidoetan kontzentratuta geratzen dira, era honetara amaierako hondakinen kantitatea asko murriztuz (Kaminsky, 1993).

Pirolisia prozesu malgua da zentzu askotan: plastiko mota desberdinak tratatu ditzake eta produktu desberdinak lortzera bideratu daiteke erabiltzen diren baldintzen arabera. Hori dela eta ikerketa asko egin dira azken urteotan honako gaien inguruan (Elordi, 2010): herri-hondakin solidoen tratamendua, hondakin plastikoen eta bestelako hondakinen (adibidez biomasaren) nahastean tratamendua, automobil-industriako produktuen birziklatzea, industria elektriko eta elektronikoko hondakinen tratamendua, eraikuntzako hondakinena (adibidez polimetil metakrilatoa) eta industria sanitarioko hondakinen tratamendua. Prozesu hau era autotermikoan ere egin daiteke (Elordi, 2010), prozesuan oxigeno edo aire kantitate neurtua sartuz, era honetara prozesuak behar duen beroa errektuntza partzial horretatik lortuz.

Prozesu honek dauzkan muga nabarmenenak tratatutako hondakinek daukaten bero transferentzia txarra eta prozesuak energia kantitate handia behar izatea dira (Kaminsky, 1993). Honetaz gain, klorodun hondakinak tratatzeak ere arazoak ematen ditu.

Kloroa oso kutsagarria izan daitekeen elementua da eta plastiko hondakinetan presentzia handia eduki dezake (hondakinok PVC-a badaukate). Pirolisian kloroaren zatirik handiena HCl moduan ekoizten da, kutsaduraz gain korrosio arazo larriak eragiten dituen, plantaren eraikuntza eta mantenua garestiago eginez. Beraz HCl hori kenduta kloroak eragiten dituen arazo handienak konpontzen dira. Hori lortzeko hainbat modu ikertu dira. Haietako bat pirolisi etapa nagusiaren aurretik 375°C-tako etapa bat egitea da. Aurreko etapa honetan kloroa HCl moduan askatzen da eta beste prozesu baten bidez berreskuratu daiteke. Beste aukera bat ohandzeetan harearekin batera kloroa hartzen duten konposatuak gehitzea da, CaO, Ca(OH) eta CaCO₃ adibidez, HCl-arekin kontaktuan CaCl₂ sortzen dutenak. Dena den CaCl₂ horrek arazoak sortu ditzake tenperatura altuetan, urtu eta ohandzeak defluidizatzen dituelako (Elordi, 2010). Beste aukera bat amoniakoa erabiltzea da, amonio kloruroa eratzen duena, berreskuratu eta beste aplikazio batzuetarako erabili daitekeena (Conesa, 1996).

Plastikoen pirolisiaren inguruan asko ikertu den beste alor bat katalizatzaileak erabiltzea izan da. Katalizatzaileek prozesua eman behar deneko tenperatura jaisten dute, energia beharra murriztuz, erresidentzia denborak laburtzen dituzte eta bilatzen diren produktuen selektibitatea handitzen dute. Ikertu diren katalizatzaile gehienak zeolitak izan dira.

Plastikoen pirolisian bi estrategia nagusi bereizten dira: alde batetik *back to feedstock* (BTF) deritzona, tenperatura baxuan (400-500°C) egiten dena eta tamaina ertaineko hidrokarburoak lortzea helburu daukana eta beste aldetik *back to monomer* (BTM) deritzona, tenperatura altuan (650-850°C) egiten dena eta plastikoa osatzen duten jatorrizko monomeroak lortzea helburu daukana. Lehenengoak erregai modura erabiltzeko hidrokarbuero frakzioak lortzen ditu batez ere, eta bigarrenak olefinak, berriro ere plastikoak ekoizteko erabili daitezkeenak.

Hori dela eta bigarren prozesu honek interes handia dauka poliolefinen birziklapenean, jatorrizko etileno, propileno, butadieno eta butenoak lortzen direlako. Azpiproduktu moduan olefina horiek elkarrekin erreakzionatzean sortzen diren konposatu aromatikoak lortzen dira batez ere.

Aurrekoarekin batera beste bereizketa bat egin daiteke plastikoen pirolisian, kasu honetan produktuek erreaktorean daukaten egoitza denborari dagokiona. Alde batetik flash pirolisia dago, erresidentzi denbora laburrak erabiliz egiten dena eta honela azpiproduktuen eraketa ekiditen duena. Beste aldetik pirolisi leuna dago, egoitza denbora luzeak erabiltzen dituen eta kondentsazio erreakzioen ondorio diren produktu aromatikoaren kantitate handiak lortzen dituen.

2.1. MEKANISMOA

Pirolisi termikoa tenperatura altuetan ematen den hidrokarburo kateen berezko apurtzea da. Tenperatura igo ahala molekulen bibrazio mugimenduak areagotu egiten dira eta tenperatura behar bezain handia bada, molekula bere puntu ahulenetik apurtu daiteke.

Prozesu hau endotermikoa da eta hiru etapatan gertatzen dela egiaztatu da adiziozko polimeroentzako. Hiru etapa horiek honako hauek dira:

1- Hasiara

Etapa honetan polimero-katearen haustura gertatzen da. Polimero-katea hainbat puntutatik apurtu daiteke: (1) katearen barruko ausazko puntu baten, (2) depolimerizazioz, katearen mutur bateko monomeroa banatuz, mutur horretan erradikala sortuz, eta (3) halogenodun polimeroetan (PVC-a adibidez) karbono-halogeno lotura bat apurtuz (dehidrohalogenazio deritzona), hidrogeno haluroak sortuz (PVC-aren kasuan HCl-a).

2- Hedapena

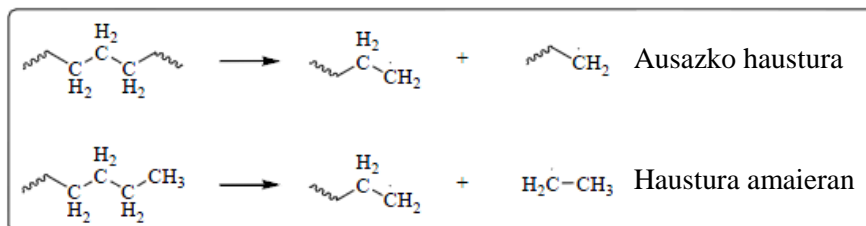
Prozesu hau polimeroan zehar β eszizioen, hidrogeno transferentziaren, adarkaduraren eta despropagazioaren bidez hedatzen da.

3- Amaiera

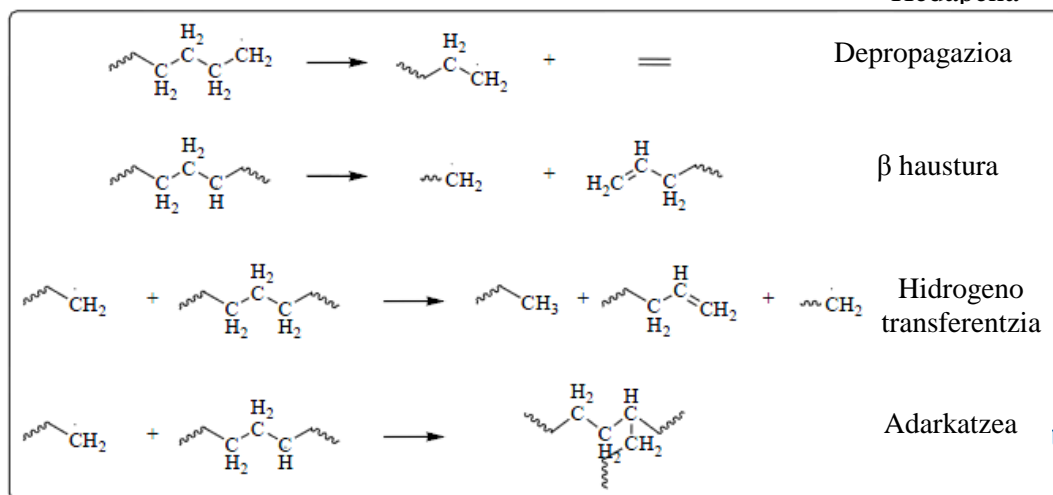
Prozesu hau erradikalak molekula egonkorragoetan bihurtzen direnean ematen da. Erreakzio hauek adiziozkoak izan daitezke (molekula handiagoak sortuz) edo desproporziozkoak (bi molekula sortuz, bata parafinikoa eta bestea olefinikoa).

Prozesu hauek 2.1. Irudian ikusi daitezke:

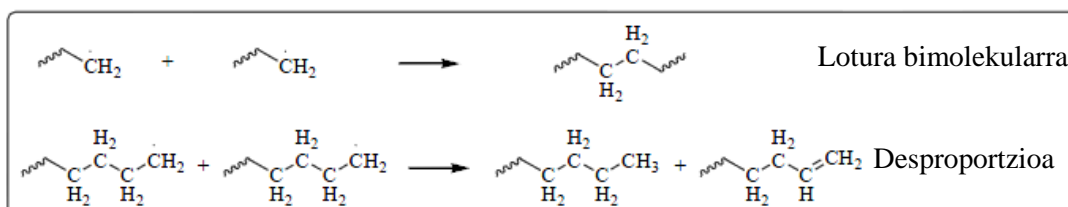
Hasiera



Hedapena

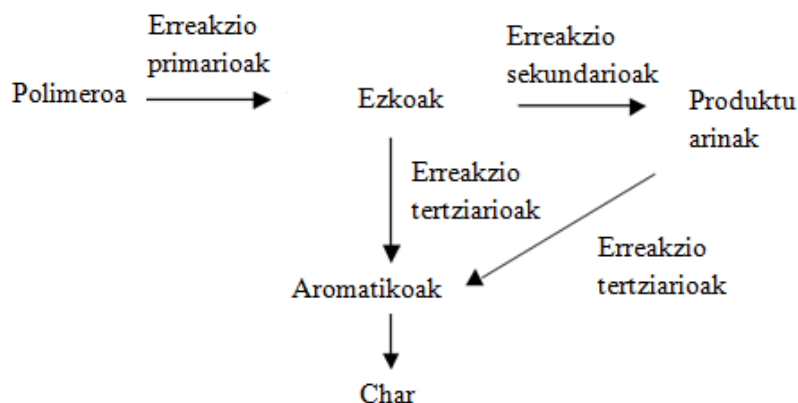


Amaiera



2.1. Irudia. Adiziozko polimeroen degradazio termikoaren mekanismoa.

Solidoen deskonposaketa ematen duten erreakzioak erreakzio primarioak dira. Erreakzio sekundarioek gas fasean dauden hidrokarburoen haustura eragiten dute, olefinak sortuz. Zoritxarrez, olefinak oso erreaktiboak dira tenperatura altuan eta erreakzio tertziarioak ematen dira, olefinen kondentsazioa eragiten dutenak, aromatikoak sortuz. Erreakzio guzti hauen eskema 2.2. Irudian ikusi daiteke. Oro har erreakzio tertziario horiek minimizatzea bilatzen da. Hori dela eta erreakzioak azkar eta egoitza denbora laburrekin egitea komeni da, beroketa abiadura ahalik eta azkarrenekin eta tenperatura gradiente handirik sortu barik.



2.2. Irudia. Plastikoen pirolisi prozesuan ematen diren erreakzio nagusiak (Westerhout, 1998).

2.2. OPERAZIO BALDINTZEN ERAGINA

Polimeroen pirolisi prozesuan hainbat aldagaiek eragiten dute. Atal honetan garrantzitsuenak adieraziko dira.

2.2.1. Temperatura

Prozesuan eraginik handiena daukan aldagaia da. Temperatura altuak gas frakzioaren kantitatea handitzea eragiten du, gainerako frakzioen kantitatea txikituz (Conesa, 1996). Fenomeno hau ematen da degradazio prozesuaren lehenengo etapan sortzen diren produktu nagusiak olio eta ezkoak direlako, gasak krakeo erreakzio sekundarioen emaitza izanik (Williams eta Williams, 1998). Erreakzio hauek temperatura altuan faboratuta daude. Beraz pirolisia plastikoen birziklapenerako erabiliko bada (olefina arinak lortzeko) temperatura altuko prozesuak erabili beharko dira.

Temperatura altuko ikerketa gehienak 500-800°C artean egin dira. 700°C-tik gora gasak dira gehien lortzen diren produktuak (Conesa, 1996, Williams eta Williams, 1998). Gas horien artean gehienak etileno eta propilenoa izan dira polietilenoaren pirolisiaren kasuan eta temperatura igotzean gehien handitzen direnak ere horiek izan dira (Williams eta Williams, 1998). Prozesu hauen goiko temperatura muga produktu arinagoak (H_2 , CH_4 eta CO) lortzen direnekoa da (Elordi, 2010).

2.2.2. Egoitza denbora

Egoitza denbora lortuko diren produktuetan eragin nabarmena daukan beste aldagai bat da eta prozesuan gertatzen diren erreakzioen zinetikarekin dauka zerikusia. Osagai hegazkorren egoitza denbora da eragina daukana, luzea bada erreakzio tertziarioak gertatzea eragiten duelako. Hau dela eta egoitza denbora luzeek konposatu aromatikoaren etekina handituko dute, olefinen etekinaren kontura.

Lehenago azaldu da flash pirolisia eta pirolisi leunaren arteko aldea. Honela, flash pirolisian olefinen etekin handia lortuko da, eta pirolisi leunean berriz aromatikoaren etekina handiagoa izango da.

Egoitza denboraz gain pirolisirako bi estrategia hauek beroketa abiadura desberdinak ere erabiltzen dituzte. Flash pirolisian beroketa abiadura azkarrak erabili behar dira, prozesua ematen den denbora laburretan lagina behar den tenperaturara berotu ahal izateko. Pirolisi leunean, aldiz, beroketa abiadura motelagoak erabili behar dira, prozesua astiro emateko.

2.2.3. Beroketa abiadura eta bero transferentzia

Aldagai oso garrantzitsuak dira, prozesua ematen den batez besteko tenperaturan eragina daukatelako. Pirolisi prozesuetara elikatzen diren lehengaiek (plastikoez gain herri hondakinak, pneumatiko-hondakina eta biomasa, besteak beste) bero transferentziarako ahalmen txikia edukitzen dute normalean eta askotan gainerako aldagaiak (egoitza denbora jakin batekin bilatzen den tenperatura lortzea, adibidez) beharrezko beroketa abiadura lortu ezin izateak mugatzen ditu.

Lehenago azaldu diren flash pirolisia eta pirolisi leuna beroketa abiaduran ere desberdintzen dira. Egoitza denbora laburrekin lan egin ahal izateko flash pirolisian beroketa abiadura oso azkarrak erabiltzen dira, normalean 250-300°C/s-tik gorakoak eta 700-1000°C-ko tenperatura maximoa lortzen da. Pirolisi leuna, oster, beroketa abiadura txikietan egiten da. Beroketa abiadura horiek 5-30°C/min bezain txikiak izan daitezke eta 200-500°C-ko tenperatura maximoa erabiltzen da prozesu hauetan. Beroketa abiadura handietan gasen errendimendua hobetzen da prozesuan (Serrano, 2014, Conesa, 1996).

Aipagarria da beroketa abiadura batzuetatik gora ez dela gasen etekina hobetzen eta ondorioz aplikazio industrialetarako garrantzitsua da beroketa-abiadura hori ezagutzea (Conesa, 1996). Gauza bera gertatzen da pirolisi leunarekin, beroketa abiadura batetik behera parametro honek ez dauka eraginik prozesuan.

Beroketa abiadura ez da bakarrik prozesuari kanpotik aplikatzen zaion energiaren menpekoa, bero transferentzian eragina daukaten aldagaiek (partikula tamaina, errektorearen diseinua eta tamaina...) berebiziko garrantzia daukate eta prozesuaren mugak ezartzen dituzten aldagaiak izan daitezke. Are gehiago, prozesu industrial askotan planta eraikita dagoenean oso zaila izaten da beroketa abiadura kanpoko energia emaria aldatuz aldatzea, errektoreak dituen bero transferentziarako mugengatik eta tratatu beharreko produktuen partikula tamaina erregulatuz aldatu behar izaten da.

2.2.4. Partikularen tamaina

Lehen esan bezala beroketa abiadurarekin erlazionatuta dago. Partikula tamainak beroketa abiadurari eragiten dio, partikula handiagoek berotzeko denbora gehiago behar duten heinean. Hau dela eta tamaina handiagoko partikulek batez besteko tenperatura eta beroketa abiadura txikiagoa izango dute pirolisian zehar, sortutako produktuetan efektu hori ikusaraziz, batez ere denbora luzeagoa behar duten erreakzioak bultzatuz (olefinen kondentsazioa eragiten dutenak aromatikoak sortzeko eta ondoren hauena poliaromatikoak sortzeko).

Beroketa abiadura aldatu ezin bada partikula tamaina desberdineko laginak tratatzeko egoitza denbora aldatuz jokatu behar da, denbora gehiago edo gutxiago beharko dutelako berotzeko (Conesa, 1996). Pirolisi leunean partikula tamainak ez dauka eragin nabarmenik, partikula tamaina ez delako beroketa abiaduran faktore mugatzailea (Conesa, 1996).

2.2.5. Katalizatzailea erabiltzea

Pirolisi prozesua azkartzeko katalizatzaileak erabili daitezke. Katalizatzaile hauek ezin diote prozesuaren lehenengo etapari eragin (polimero katearen hausturari), solido fasean gertatzen diren erreakzioak direlako, baina haustura primario honetatik sortutako hidrokarburo kateen haustura azkartzen dute. Pirolisiari era globalean bestelako prozesuei bezala eragiten dio katalizatzaileak: mekanismoaren aldaketa, tenperatura txikiagoak behar izatea, selektibitatea hobetzea eta abar.

Plastikoen pirolisirako katalizatzaileak hainbat helburutarako ikertu dira, besteak beste interesdun produktuen etekina handitzeko (likidoa edo gasa), erreakzio tenperatura jaisteko edo produktuetan konposatu mota batzuen etekina handitzeko (Williams eta Bagri, 2004).

2.2.6. Konposizioa

Plastiko mota guztien portaera ez da berdina, haien egitura molekularra desberdina izanik prozesua ematen den modua ere desberdina delako.

Gainera, konposizioan plastiko hutsez gain bestelako materialak daudenean (biomasa esaterako), material desberdin horien artean elkarrekintza eta sinergia-efektuak ematen dira, nahasteen portaera haien osagaien portaeraren baturaren desberdina izanik (Chattopadhyay et al., 2008). Plastikoen nahasteekin ere antzeko ondorioak atera dira lortutako produktuen (gas, likido eta solido) banaketari dagokionez, nahiz eta gasen konposizioa antzekoa izan (Williams eta Slaney, 2007). Polietilenoaren presentziak produktuen alkano edukia handitzen duela ikusi da, poliestirenoak aromatikoena eta polipropilenoak alkenoena (Pinto et al., 1999). Hala ere, plastiko nahasteen zinetika plastiko indibidualen zinetika ereduari ondo doitzen zaiola ikusi da (Ding et al., 2012). Plastikoen gehigarriek efektu nabarmenik eragiten ez dutela ikusi da (Ding et al., 2012).

Polimero bakoitzarekin lortzen diren etekinak oso desberdinak dira. Polimetil metakrilatoa edo poliestirenoa lehengai modura erabiliz jatorrizko monomeroen kantitate gehiena berreskuratu daiteke (%97 pisan). Gainerako polimeroekin etekina ez da horren handia, %30-60 tartekoa baizik (Kaminsky, 1993).

PVC-ak hidrogeno kloruro kantitate handiak sortzen ditu pirolisian zehar, eta hondar solido handia ere lortzen du. PET-ak eta oxigenodun bestelako polimeroek (poliesterrak, poliuretanoak, poliamidak eta zelulosak adibidez) karbono dioxido eta monoxidoa sortzen dute batez ere eta hondar solido handia (Kaminsky, 1993, Williams eta Slaney, 2007). Beraz kloro eta oxigenodun konposatu hauek prozesuaren etekina okertzen dute. Hala ere, PVCak ez du produktu oso toxikorik sortzen (dibenzodioxina kloratuak eta furano kloratuak) oxigeno presentziarik ez badago, bestelako prozesuetan (errauskailuak, besteak beste) sortzen direnak (Conesa, 1996).

Hidrokarburo kateetan oxigeno, kloro edo bestelako elementurik ez daukaten plastikoen pirolisian solido etekin baxuak lortzen dira oro har, %1en ingurukoak (Kaminsky, 1993).

2.1. Taulan zenbait materialen pirolisian lortutako produktuak ageri dira lehen aipatutakoez gain.

2.1. Taula. Material desberdinen pirolisiaren produktuak, masa ehunekotan (Kaminsky, 1993). EPDM: etileno-propileno-dieno-monomero; SB: estireno-butadieno.

Elikadura	Pirolisi T (°C)	Gasa (%)	Likidoa (%)	Hondar solidoa (%)	Bestelakoak (%)
Polietilenoa (PE)	760	55,8	42,4	1,8	
Polipropilenoa (PP)	740	49,6	48,8	1,6	
Poliestirenoa (PS)	580	9,9	24,6	0,6	64,9 estirenoa
PE/PP/PS nahastea	750	52,0	46,6	1,4	
Poliesterra	768	50,8	40,0	7,1	2,1 H ₂ O
Poliuretanoa (PU)	760	37,9	56,3	0,5	5,0 H ₂ O; 0,3 HCN
Poliamida (PA-G)	760	39,2	56,8	0,6	3,4 HCN
Polikarbonatoa (PC)	710	26,5	46,4	24,6	2,5 H ₂ O
Polimetil metakrilatoa (PMMA)	450	1,25	1,4	0,15	97,2 MMA
Polibinil kloruroa (PVC)	740	6,8	28,1	8,8	56,3 HCl
Politetrafluoroetilenoa (PTFE)	760	89,3	10,4	0,3	
Medikuntzako xiringak	720	56,3	36,4	5,8	1,5 altzairua
Etxeko hondakin plastikoak	787	43,6	26,4	25,4	4,6 H ₂ O
Autoetako hondakin plastikoak	733	29,9	26,7	27,6	14,0 metalak; 1,8 H ₂ O
EPDM kautxua	700	32,3	19,2	47,6	1,0 H ₂ O
SB kautxua	740	25,1	31,9	42,8	0,2 H ₂ S
Pneumatiko hondakinak	700	22,4	27,1	39,0	11,5 altzairua
Lignina	500	3,4	29,9	49,3	17,4 H ₂ O
Egur zelulosa	700	47,1	23,0	18,6	11,3 H ₂ O
Araztegiko lokatzak	600	34,3	27,7	33,2	4,8 H ₂ O

2.2.7. Erreakzioa ematen den atmosfera

Pirolisia gas inerteen presentzian ematen den erreakzioa da (gehienetan N₂ edo He). Hala ere, posible da prozesura bestelako gasak ere elikatzea.

Prozesu honek kanpoko energia behar duenez, O₂ edo aire kantitate neurtua elikatu daiteke energia behar hori asetzeko. Honek prozesua autotermiko egiten du.

Honetaz gain, biomasaren pirolisirako atmosferan bestelako gasak erabiltzea ere ikertu da. Horien artean disolbatzaileen baporeak (metanola edo etilenglikola esaterako) eta erreduzitzaileak (CH₄ edo H₂) prozesuan eduki dezaketen eragina jakiteko. Disolbatzaileak

erabiltzean ez da aldaketa nabarmenik ikusi prozesuan (Conesa, 1996). Dena den ikerketa hauek ez dute jarraipen handirik eduki.

2.2.8. Lagin kantitatea

Erreaktorean dagoen lehengai kantitateak bero eta masa transferentzian eragina dauka, lehenago partikula tamainarekin azaldutako moduan. Lagina zenbat eta handiagoa izan orduan eta tenperatura gradiente handiagoak egongo dira bere baitan, prozesua ematen deneko batez besteko tenperatura jaitsiz.

Lagin kantitate txikiekin edo bero transmisiorako gaitasun altua daukan erreaktoreekin lan egiten bada aldagai honek ez dauka eragin nabarmenik. Beroketa abiadura azkarrekin eta 1 mg-tik beherako laginetan aldagai honek ez luke eraginik eduki beharko (Conesa, 1996).

2.2.9. Hezetasuna

Prozesu hau aplikatuko zaien hondakinek hezetasuna eduki dezakete, dena delako arrazoiagatik. Hezetasun honek era ez-zuzenean eragiten dio pirolisari, ura lurruntzeko energia erabiltzeak prozesua ematen deneko batz besteko tenperatura jaisten du eta (Conesa, 1996). Honi aurre egiteko energia kontsumo handiagoa behar da.

Hondakin plastikoen kasuan hezetasun hau ez da erabakigarria, ez dutelako hezetasun handirik izaten, baina hezetasuna xurgatzen duten hondakinak tratatzean (biomasa, adibidez) aldagai honek garrantzi handia dauka.

2.3. ERREAKTOREAREN DISEINUA

Gaur egun plastikoen pirolisirako ikerketa gehienak laborategi eskalan egin dira ekipo termograbitrikoetan (Serrano, 2014). Dena den erreaktore hauek ez dira egokienak ikerketa hauek egiteko eta mikroerreaktore eta erreaktore tubularrengatik ordezkatu dira. Erreaktore hauek laginak askoz azkarrago berotzea ahalbidetzen dute (Miskolczi, 2009).

BTM prozesuak tenperatura handietan egiten dira (650-850°C) eta horretarako beroketa abiadura oso azkarrekin lan egiten duten erreaktoreak behar dituzte.

Honetarako hainbat erreaktore mota erabili dira. Honako hauek izan dira gehien erabili direnak (Serrano, 2014, Elordi, 2010):

- *Labe birakariak*. Hondakin plastikoen pirolisaren ezaugarriak aztertzeke erabili ziren lehenengoak izan ziren. Material desberdinen nahasteak maneiatzea ahalbidetzen dute, baina hainbat arazo dauzkate: bero-trukaketan galerak, gas-solido kontaktu txarra, gune hilak erreaktore barruan, plastikoen pilaketak sortzea, tenperatura gradiente handiak eta egoitza denbora luzeak (erreakzio tertziarioak sortzen dituztenak).
- *Ohantze mugikorreko erreaktore tubularrak*. Laborategi eskalan erabili dira polietileno eta polipropilenoaren pirolisian. Erreaktore hauetan gasa eta solidoa batera elikatzen dira erreaktorera eta egoitza denbora oso laburrekin lan egitea posible da (0,1-1 s). Hala ere gas eta solidoarentzako egoitza denbora berdina edukitzeak eta bero transferentzia txarrak (erreaktorean bertan bero transferentzia errazten duen material solidorik ez dagoelako) ez dute ahalbidetzen erreaktore hauek tenperatura altuetan lan egitea. Arazo hau partzialki erreaktorera harea elikatuz konpondu daiteke, bero transferentzia hobetuz.

- *Ohantze fluidizatuak.* Erreaktore hauetan harea erabiltzen da ohantzearen fluidizazioa eragiteko. Harea honek bero transferentzia errazten du eta ohantzea fluidizatu izatean tenperatura gradiente txikiak daude puntu bat eta bestearen artean eta materia zein bero transferentzia errez ematen dira. Erreaktorean gasen egoitza denbora txikia izatea posible da, erreakzio tertziarioak murriztuz eta operazioa bilatzen diren produktuetara bideratzea posible eginez. Gainera erreaktorera solidoak arazo barik gehitzea ahalbidetzen du, klorodun polimeroetatik sortzen den HCl-a eliminatzeko erabiltzen direnak (nahiz eta hauek defluidizazio arazoak sortu ditzaketen) edo katalizatzaileak. Gasak birzirkulatzeko ere egokia da erreaktore hau. Erreaktore honek mekanikoki daukan abantaila bat gune beroan mugitzen den piezarik ez daukala da.
- *Biraketazko erreaktore konikoa.* Erreaktore hau polietileno eta polipropilenoaren pirolisia tenperatura altuetan egiteko erabili da. Erreaktore honetan harea erabiltzen da bero transferentziarako. Plastikoa urtuta edo partikula txikietan elikatzen da eta harearekin kontaktuan jartzean urtu eta hareazko partikula estaltzen du. Harea erreaktore konikoaren hormetan gora igotzen da indar zentrifugoak eraginda. Erreaktore honek ez du ohantze fluidizatu baten instrumentaziorik behar, baina bero transferentzia ez da oso ona, gas-solido kontaktua diseinurako zaila da eta harea kantitate handiak behar dituzte funtzionatzeko.
- *Spouted bed motako erreaktore konikoa.* Laborategi eskalan plastikoen pirolisia egiteko erreaktore egokienetakoa da eta poliolefinen pirolisirako erabili da. Gas-solido kontaktu egokia eskaintzen du eta materia eta bero transferentzia ona. Gainera, elikadura oso azkar berotzea ahalbidetzen du.

2.4. ZINETIKA

Plastikoen pirolisiaren zinetika gehienbat ekuazio enpirikoetara hurbildu da, degradazio faktorea, α , eta denbora erlazionatzen dutenak, konstante aurreesponentziala, k_0 , aktibazio energia, E , tenperatura, T , eta ekuazioaren ordena, n , aldagaiak izanik:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot \alpha}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.1)$$

Degradazio faktorea, α , honakoa izanik:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (2.2)$$

Autore gehienak bat datoz ordena bat izatearekin. Aktibazio energia eta faktore aurreesponentzialarekin, ordea, desberdintasun nabarmenak daude. Honen arrazoi garrantzitsuena metodologia esperimental eta kalkuluetan egindako desberdintasunak dira (Conesa et al., 2001, Gao et al., 2003).

3. ZATI ESPERIMENTALA

3.1. LABORATEGIKO EKIPOAREN DESKRIBAPENA

Laborategian erabilitako materiala ordenagailu bidez kontrolatutako hiru ekipo izan dira: pirolisia egiten duen ekipoa, laginak batu eta gordetzen dituen eta produktuen kuantifikazioa egiten duen gas kromatografoa.

3.1.1. Pyroprobe 2000 pirolisirako ekipoaren deskribapena

Pyroprobe 2000 ekipoa *CDS Analytical, Inc.*-ena da eta lagin txikien (1 mg artekoak) pirolisiaren azterketa egiteko balio du. Lehenago azaldu bezala ekipo honek pirolisiaren baldintzak oso zehatz kontrolatzeko aukera ematen du.

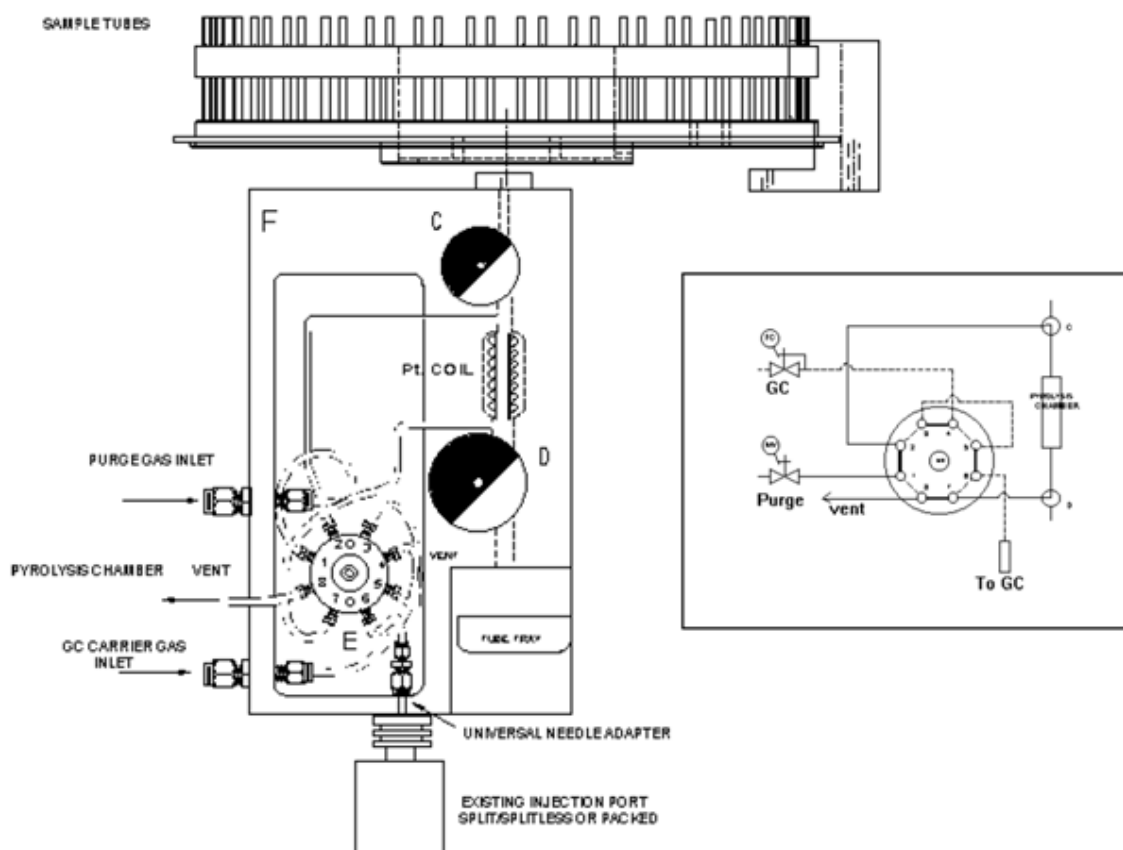
Lagina kuartzozko tutu txiki batzuen (bialen) barruan sartzen da ekipora eta prozesu osoa (pirolisi ganberara sartzea, pirolisia bera, lagina kanporatzea) tutu horietan ematen da. Tutu hauek 2 mm-ko diametroa eta 4 cm-ko luzera daukate, gutxi gorabehera. Lagina beira zuntzez inguratuta dago bialen barruan eta solido zein likidoa izan daiteke.

Ekipoak bi atal dauzka, alde batetik pirolisia egiten den ganbera eta bestetik *interface*-a, ekipoaren gainerako atalen tenperatura kontrolatzen duena, produktuak kondentsatu ez daitezen.

Ekipoaren eskema 3.1. Irudian ikusi daiteke. Kuartzozko tutua C izendatutako balbulan zehar sartzen da pirolisi ganberara. Bertan platinozko filamentu batek berotuta pirolisia ematen da eta amaitutakoan D balbulatik irteten da. Pirolisiko produktuak gas lerro batetik ganberatik hurrengo ekipora (analisi egiten duen ekipoa edo tartean lagina gordetzen duen ekipo batera) garraiatzen dira. Gas lerroen antolamendua 3.1. Irudian bertan eskuineko aldean ikusi daiteke. Bi gas lerro daude, bat ekipoa garbitu eta purgatzeko duena eta bestea lagina garraiatzeko duena. Lerro horiek era egokian kokatzea zortzi bideko balbularen bidez egiten da. Irudian balbula hau purga posizioan dago, konfigurazioa aldatuta laginak hurrengo ekipora garraiatzen ditu.

Kuartzozko tutua pirolisi ganberara sartzean purga denbora bat dago, lagin likidoetan disolbatzailea lurruntzeko balio duena, eta gero itxaronaldi labur bat, balbula aldatu ostean presioak orekatzeko. Lan honetan denbora hauek ahalik eta gehien laburtu dira, konposatu arinenak lurrundu eta purgatzeko eragozteko. Hala ere patroien analisisian konposatu arinen seinalea ahula izan da.

Pirolisi ganbera platinozko filamentu batek berotzen du, lehen esan bezala. Platinozko filamentu honen tenperatura 1°C-ko zehaztasunaz zehaztu daiteke 1400 °C-raino. Bere berotze abiadura °C/ms, °C/s edo °C/min unitateetan zehaztu daiteke, balioak 0,01-20,00 tartekoak izanik °C/ms kasuan eta 0,01-999,99 tartekoak besteetan. Pirolisi ganbera honetan lagina zenbat denbora egon ere programatu daiteke, denbora hau s edo min-tan ezarri daitekeelarik 0,01-999,99 balioen artean.



3.1. Irudia. Pyroprobe 2000 ekipoaren eskema orokorra. Eskuinean zortzi bideko balbularen eskema.

Beste aldetik *interface*-a dago, lehen esan bezala. Honen temperatura 1°C-ko zehaztasunaz ezarri daiteke 350°C-ko temperatura maximora arte. Honi ere beroketa abiadura ezarri dakioke, 0,01-60,00 °C/min artekoa.

Ekipoak sekuentziak egiteko gaitasuna dauka, hau da, hainbat lagin elkarren jarraian analizatzeko aukera ematen du (36 bial gehienez) eta bial bakoitzetik denbora jakin batean analisirako ekipora injekzio bat egiteko aukera ematen du. Lagin bakoitzarentzako baldintzak desberdinak izan daitezke.

Dena den *programmable storage sample interface* ekipoak ere sekuentziak egiten ditu, hau da, pirolisirako bial bakoitzetik hainbat lagin hartu ditzake denbora desberdinetan, honela pirolisi prozesuaren denborarekiko bilakaera aztertzea ahalbidetuz. Kontrolerako erabilitako programak ez du ahalbidetzen bi ekipoetako sekuentziak aldi berean erabiltzea, hau da, hainbat bialeko sekuentziak egitea, bakoitzean laginak denbora desberdinetan hartuta. Beraz lan honetan *Pyroprobe* ekipoaren aukera hau ez da erabili eta bialak banan banan sartu dira.

Ekipoak arazoak eman ditu kuartzozko tutuen sarrera eta irteera kontrolatzen duten balbulekin. Saiakuntza askotan tutuak apurtu egin dira pirolisi ganberara sartzean, ganbera eta ganberako sarrera eta irteera kuartzo zatitxo betez eta pieza mugikorak kaltetuz. Honek saiakuntza asko gelditu behar izatea eragin du, hoztu arte itxaron eta garbitu behar izan dira.

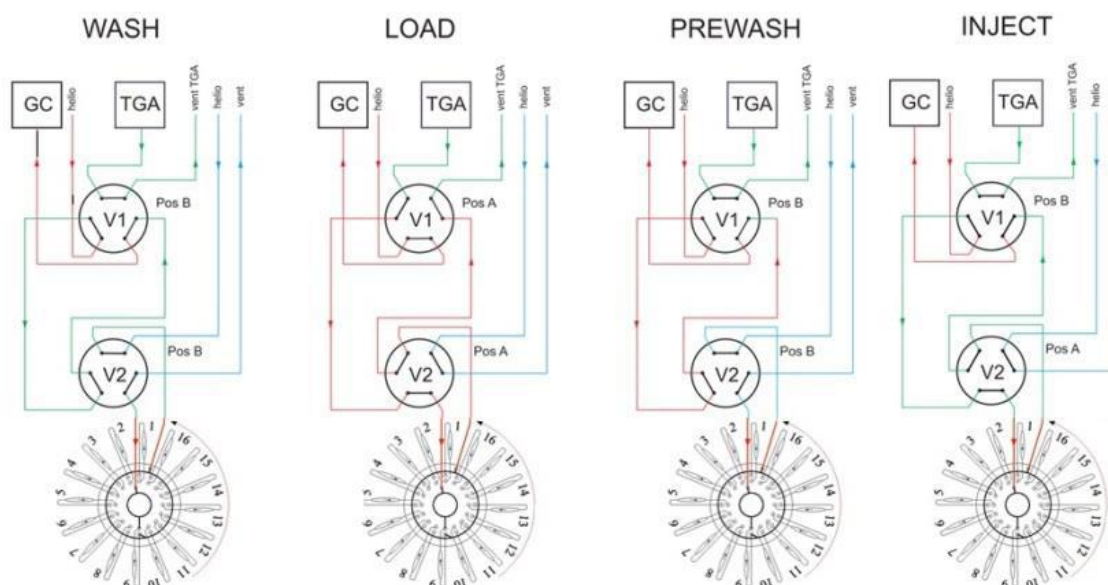
Arazoaren jatorria bilatu da eta azkenean bialak sartzen diren irekiunearen norabidea arteztuz konpondu da, zorionez ekipoari kalte larriegirik eragin baino lehen.

3.1.2. Programmable storage sample interface ekipoaren deskribapena

Ekipo hau *Ingeniería Analítica*-rena da eta termograbimetria prozesuetan zehar sortzen diren gasak gorde eta GC edo antzeko ekipo batera bidaltzeko aukera ematen du. Honela produktu baten pirolisian denbora desberdinetan hartutako laginak gas kromatografoan analizatu daitezke. 15 lagin hartu daitezke eta bakoitza hartzeko denbora segundo bateko zehaztasunarekin kontrolatu daiteke.

Horretarako ekipo honek berotuta dauden 15 begizta dauzka, 250 µl-koak, laginak behar den denboran gordetzeko balio dutenak. Horrez gain ekipoa *Pyroprobe*-ra eta GC-ra lotzen dituen lerroak dauzka, hauek ere berotuak, eta karga, injekzioa eta garbitzea kontrolatzen duen softwarea. Berotutako atalen temperatura maximoa 300 °C-koa da.

Ekipo honek GC-a kontrolatzeko sistema dauka, lagina injektatzen duenean martxan hasteko. Hau da, *Pyroprobe*-ak biala pirolisi ganberan sartzen duenean automatikoki martxan hasten da *interface*-a eta lagin guztiak jaso dituen GC-ra banan banan sartzen ditu analizatu ditzan. Prozesu hau egin ahal izateko ekipoak hiru balbula dauzka. V1 eta V2 izendaturiko balbulek ekipoak lotzen dituzten lerroak modu batera edo bestera konfiguratzeko balio dute eta hiru konfigurazio desberdinetan lan egiten dutenak prozesuaren etapa bakoitzean, 3.2. Irudian ikusten denez. V3 izendaturiko balbulak begizten posizioa aldatzen du, une bakoitzean begizta egokia behar den posizioan kokatuz.



3.2. Irudia. *Programmable storage sample interface* ekipoaren balbulen konfigurazioak prozesuaren etapa bakoitzean.

Ekipo hau laborategian instalatu berria da eta horrek aldaketak eragin ditu esperimentazioaren plangintzan. Alde batetik, ekipo honek pirolisiaren zinetikaren analisia egitea ahalbidetzen du (hasieran aurreikusita ez zegoena), pirolisi prozesuan zehar hainbat lagin hartuta denbora

desberdinetan. Ekipo hau instalatu baino lehen asmoa denbora berdinean plastiko desberdinek sortzen dituzten produktuak alderatzea zen. Ekipo hau eduki ezean produktuen denborarekiko eboluzioa ikusteko *Pyroprobe*-an hainbat bial sartu beharko lirateke eta bakoitzean denbora desberdinean laginak hartu. Honek arazoak eman ditzake, lagin guztiak ez direlako berdin berdinak. Beraz alde horretatik abantaila handia izan da ekipo hau izatea.

Beste aldetik, zinetika hau ondo aztertu ahal izateko hainbat saiakuntza egin behar dira lehenago, produktuen eboluzioaren tendentzia ikusteko. Gainera ekipo hau instalatzeak atzerapen asko eragin ditu eta honek zati esperimentalerako denbora asko mugatu du.

Honetaz gain, kromatografoan patroien kalibrazioa egin behar izateak ere denbora asko behar izan du, ezinbestekoa dena, baina ondorioak ateratzeko balio ez duena. Atzerapen hauei lehen azalduko *Pyroprobe* ekipoak eman dituen arazoak (laginak apurtzea) gehitu zaizkio, esperimentaziorako denbora are gehiago mugatuz.

3.1.3. Gas kromatografoa

Pirolisiko produktuen analisirako gas kromatografo bat erabili da. Ekipo hau *Agilent Technologies*-ena da, 7890B motakoa. Honako ezaugarriak dauzka:

- Detektorea: FID motakoa
- Zutabearen neurriak: 30 m x 250 µm. 1µm betegarria
- Zutabea DB-1 modelokoa da, dimetilpolisioxanozko betegarria daukana

Analisia egiteko erabili den metodoa honakoa izan da:

- Tenperatura programa:
 - Hasierako T: 22°C, 4 minutuz mantendu.
 - Ramp 1: 22°C/min, 100°C-ra arte. 2 minutuz mantendu
 - Ramp 2: 25°C/min, 200°C-ra arte. 2 minutuz mantendu.
 - Ramp3: 25°C/min, 315°C-ra arte. 30,4 minutuz mantendu.
- Lagina *programmable storage sample interface* ekipotik GC-ra garraiatzen duen gasa: helioa, 300°C-tan. 25 ml/min emaria eta 20,852 psi-ko presioa.
- Gainerako ekipoak konektatzen, garbitu eta laginak garraiatzen dituzten He lerroak ere GC-aren bidez kontrolatzen dira. Hau bi lerroren bidez egiten da: alde batetik erreaktorearen eta laginak gordetzeko ekipoaren garbiketa egiten duen He lerroa (*AUX EPC Channel B* izenekoa, 15 psi-ko presioarekin lan egiten duena, gutxi gora behera 15 ml/min dagokiona), eta beste aldetik *Pyroprobe*-tik laginak jaso eta *interface*-era garraiatzen dituen (*AUX EPC Channel A*, 15 ml/min emariarekin lan egiten duena).
- Detektorea FID motakoa da, 250 °C-ra berotuta dago, 30 ml/min-ko hidrogeno emaria eta 400 ml/min aire emariarekin elikatuta dago. *Makeup* emaria 25ml/min N₂ da.

3.2. LAGINAK

Lan honetan erabilera arrunteko zazpi plastiko desberdin analizatu dira. Bi motatako plastikoak izan dira: alde batetik PP eta bestetik HDPE. Plastikook produktu desberdinen ontzietakoak dira. Ontzi desberdinetatik lortutako plastikoak zenbakiekin identifikatu dira eta izena lortu diren ontzia identifikatzeko da. Hauek izan dira erabilitako laginak:

- 1, PP “tupper zuria”
- 2, PP “tapa gardena”
- 3, PP “tupper gardena”
- 4, HDPE “xaboia”
- 5, HDPE “jogurta”
- 6, HDPE “lixiba”
- 7, HDPE “jogurt handia”

Plastiko lagin hauek birrinduta eta bahetuta egon dira. Partikulen tamaina 0,4-0,63 mm-koa izan da. Partikula tamaina desberdineko laginekin ere esperimentatzea zen asmoa, baina denbora faltagatik ez da egin. Dena den, honek ez luke eragin nabarmenik izan beharko.

3.3. PATROIAK

Analizatu den gas patroia hamar gas desberdinen arteko nahastea izan da. Osagaiak 3.1. Taulan daude:

3.1. Taula. GC-a kalibratzeko erabilitako gas patroiairen konposizioa.

Osagaia	%
Helioa	83.5
Trans-2-butenoa	1.0
Karbono dioxidoa	3.0
Propilenoa	3.0
Karbono monoxidoa	2.0
Etilenoa	2.0
Butanoa	1.5
Metanoa	1.5
Propanoa	1.5
Etanoa	1.0

Osagai hauetatik hidrokarburoak bakarrik identifikatzeko gai da kromatografoak daukan FID analizatzailea, beraz horiek izan dira kalibratu direnak.

Gasen patroiez gain GC-a kalibratzeko hidrokarburo likidoen patroiak ere erabili dira. Bost patroia desberdin erabili dira, bakoitzak hidrokarburo mota desberdinak eduki dituenak:

- Isoparafinak
- Olefinak
- Naftenoak
- Aromatikoak
- n-Parafinak

Patroi hauen konposizioak 3.2. Taulan, 3.3. Taulan, 3.4. Taulan, 3.5. Taulan eta 3.6. Taulan daude. Patroi hauez gain emaitzak egiaztatzeko laborategian eskuragarri egon diren konposatu puru hauek erabili dira: ziklohexanoa, metilziklohexanoa, 1,2,4-trimetilziklohexanoa, tetradekanoa, hexadekanoa, trikosanoa, toluenoa eta xilenoak (isomeroen nahastea).

3.2. Taula. Isoparafinen kalibrazioa egiteko erabilitako patroiak.

PEAK #	RET TIME	LINEAR INDEX	PEAK TYPE	ISOPARAFFINIC COMPONENTS	WT %	MOLE %	LV %	SPGR	MOL WT	BP (°F)
1	7.65	483.4	15	Isopentane	2.098%	3.351%	2.382%	0.6247	72.15	82.10
2	10.65	549.7	16	2,3-Dimethylbutane	0.403%	0.540%	0.430%	0.6664	86.18	136.36
3	10.85	554.1	16	2-Methylpentane	3.248%	4.344%	3.502%	0.6579	86.18	140.47
4	11.62	571.1	16	3-Methylpentane	5.295%	7.082%	5.615%	0.6690	86.18	145.89
5	14.55	615.2	17	2,2-Dimethylpentane	1.759%	2.013%	1.840%	0.6782	100.75	174.54
6	15.09	620.3	17	2,4-Dimethylpentane	3.536%	4.046%	3.705%	0.6772	100.75	176.89
7	15.56	624.7	17	2,2,3-Trimethylbutane	3.784%	4.329%	3.865%	0.6946	100.75	177.58
8	17.53	643.3	17	3,3-Dimethylpentane	1.795%	2.054%	1.826%	0.6976	100.75	186.91
9	18.98	656.9	17	2-Methylhexane	2.275%	2.603%	2.363%	0.6830	100.75	194.09
10	19.15	658.5	17	2,3-Dimethylpentane	1.734%	1.983%	1.758%	0.6996	100.75	196.36
11	20.01	666.6	17	3-Methylhexane	1.606%	1.837%	1.647%	0.6917	100.75	197.32
12	21.26	678.4	17	3-Ethylpentane	0.509%	0.582%	0.514%	0.7028	100.75	200.25
13	26.31	717.0	18	2,2-Dimethylhexane	1.323%	1.335%	1.341%	0.6996	114.22	224.31
14	27.91	726.9	18	2,5-Dimethylhexane	3.766%	3.800%	3.828%	0.6979	114.22	228.39
15	27.91	726.9	18	2,2,3-Trimethylpentane	1.748%	1.764%	1.722%	0.7203	114.22	229.71
16	28.15	728.4	18	2,4-Dimethylhexane	1.707%	1.722%	1.718%	0.7047	114.22	228.97
17	32.31	754.1	18	2,3-Dimethylhexane	1.543%	1.557%	1.528%	0.7165	114.22	240.09
18	33.44	761.1	18	2-Methylheptane	4.488%	4.529%	4.535%	0.7021	114.22	243.16
19	33.67	762.5	18	4-Methylheptane	3.297%	3.327%	3.299%	0.7090	114.22	243.88
20	34.68	768.7	18	3-Methylheptane	5.623%	5.675%	5.618%	0.7101	114.22	244.40
21	34.84	769.7	18	3-Ethylhexane	0.628%	0.634%	0.621%	0.7178	114.22	245.36
21	46.28	827.4	19	2,5-Dimethylheptane	5.661%	5.087%	5.570%	0.7210	128.25	276.80
22	46.28	827.4	19	3,5-Dimethylheptane (D)	0.000%	0.000%	0.000%	0.7265	128.25	276.80
22	46.57	828.6	19	3,3-Dimethylheptane	1.729%	1.554%	1.681%	0.7299	128.25	278.62
23	46.57	828.6	19	3,5-Dimethylheptane (L)	0.780%	0.701%	0.762%	0.7265	128.25	276.80
24	50.85	846.5	19	2,3-Dimethylheptane	1.504%	1.352%	1.461%	0.7302	128.25	284.90
25	51.28	848.3	19	3,4-Dimethylheptane (D)	1.546%	1.389%	1.491%	0.7356	128.25	285.10
26	51.49	849.2	19	3,4-Dimethylheptane (L)	1.870%	1.681%	1.804%	0.7356	128.25	285.10
27	53.18	856.3	19	2-Methyloctane	3.790%	3.406%	3.747%	0.7175	128.25	289.87
28	54.87	863.4	19	3-Methyloctane	5.720%	5.141%	5.601%	0.7245	128.25	290.30
29	55.08	864.3	19	3,3-Diethylpentane	1.604%	1.441%	1.502%	0.7575	128.25	296.91
30	67.38	920.3	110	2,2-Dimethyloctane	3.366%	2.727%	3.278%	0.7285	142.28	314.40
31	70.89	939.3	110	3,3-Dimethyloctane	3.266%	2.646%	3.117%	0.7432	142.28	322.20
32	74.51	958.8	110	2,3-Dimethyloctane	3.873%	3.137%	3.703%	0.7420	142.28	327.76
33	76.33	968.6	110	2-Methylnonane	3.694%	2.992%	3.587%	0.7306	142.28	332.60
34	76.82	971.3	110	3-Ethyloctane	3.742%	3.032%	3.567%	0.7442	142.28	334.00
35	77.36	974.2	110	3-Methylnonane	5.688%	4.608%	5.472%	0.7375	142.28	334.40
TOTALS					100.000%	100.000%	100.000%			

Note. 3,5-Dimethylheptane (D) is not available.

3.3. Taula. Olefinen kalibrazioa egiteko erabilitako patroia.

PEAK #	RET TIME	LINEAR INDEX	PEAK TYPE	OLEFINIC COMPONENTS	WT %	MOLE %	LV %	SPGR	MOL WT	BP (°F)
	6.47	457.4	O 4	Isobutene	0.000%	0.000%	0.000%	0.6004	56.11	19.59
	6.47	457.4	O 4	1-Butene	0.000%	0.000%	0.000%	0.6013	56.11	20.75
	6.84	465.6	O 4	cis-2-Butene	0.000%	0.000%	0.000%	0.6271	56.11	38.69
1	7.33	476.4	O 5	3-Methyl-1-Butene	2.002%	2.787%	2.224%	0.6325	70.13	68.11
2	7.99	490.9	O 5	1-Pentene	4.167%	5.800%	4.534%	0.6457	70.13	85.94
3	8.15	494.5	O 5	2-Methyl-1-Butene	1.444%	2.010%	1.547%	0.6557	70.13	88.09
4	8.39	499.8	O 5	2-Methyl-1,3-Butadiene	1.986%	2.765%	2.131%	0.6549	70.13	93.20
5	8.47	501.5	O 5	trans-2-Pentene	1.883%	2.621%	2.025%	0.6533	70.13	97.44
6	8.71	506.8	O 5	cis-2-Pentene	1.949%	2.712%	2.072%	0.6608	70.13	98.50
7	10.25	540.8	O 6	4-Methylpentene-1	3.485%	4.042%	3.662%	0.6686	84.16	128.96
8	11.99	579.2	O 6	1-Hexene	7.320%	8.490%	7.584%	0.6780	84.16	146.27
9	13.05	601.1	O 6	trans-2-Hexene	1.772%	2.055%	1.823%	0.6827	84.16	154.19
10	13.21	602.6	O 6	2-Methylpentene-2	3.271%	3.793%	3.324%	0.6912	84.16	153.15
11	13.74	607.6	O 6	cis-2-Hexene	3.834%	4.447%	3.892%	0.6920	84.16	155.99
12	21.68	682.3	O 7	1-Heptene	7.970%	7.923%	7.981%	0.7015	98.19	200.55
13	22.96	694.4	O 7	trans-3-Heptene	3.861%	3.838%	3.860%	0.7026	98.19	204.21
14	23.67	700.7	O 7	cis-3-Heptene	5.777%	5.743%	5.738%	0.7073	98.19	204.35
15	23.88	702.0	O 7	trans-2-Heptene	3.906%	3.883%	3.888%	0.7057	98.19	208.31
16	25.01	709.0	O 7	cis-2-Heptene	5.894%	5.859%	5.819%	0.7116	98.19	209.14
17	37.29	784.9	O 8	1-Octene	7.824%	6.805%	7.641%	0.7193	112.22	250.29
18	39.95	800.9	O 8	trans-2-Octene	2.063%	1.794%	2.001%	0.7243	112.22	257.00
19	41.38	806.9	O 8	cis-2-Octene	3.867%	3.364%	3.728%	0.7287	112.22	258.10
20	59.66	883.5	O 9	1-Nonene	7.761%	6.001%	7.434%	0.7334	126.24	296.40
21	61.69	892.0	O 9	trans-3-Nonene	2.041%	1.578%	1.965%	0.7294	126.24	297.86
22	62.03	893.4	O 9	cis-3-Nonene	4.023%	3.111%	3.875%	0.7294	126.24	297.86
23	63.71	900.5	O 9	trans-2-Nonene	1.058%	0.818%	1.007%	0.7380	126.24	299.30
24	65.58	910.6	O 9	cis-2-Nonene	2.817%	2.178%	2.681%	0.7380	126.24	299.30
25	80.04	988.7	O 10	1-Decene	8.024%	5.585%	7.566%	0.7450	140.25	339.08
TOTALS					100.000%	100.000%	100.000%			

3.4. Taula. Naftenoen kalibrazioa egiteko erabilitako patroia.

PEAK #	RET TIME	LINEAR INDEX	PEAK TYPE	NAPHTHENIC COMPONENTS	WT %	MOLE %	LV %	SPGR	MOL WT	BP (°F)
1	10.62	549.0	N 5	Cyclopentane	5.197%	8.117%	5.406%	0.7505	70.13	120.67
2	14.81	617.7	N 6	Methylcyclopentane	3.369%	4.385%	3.490%	0.7536	84.16	161.25
3	17.96	647.3	N 6	Cyclohexane	5.685%	7.399%	5.665%	0.7834	84.16	177.29
4	19.49	661.7	N 7	1,1-Dimethylcyclopentane	3.574%	3.988%	3.675%	0.7593	98.18	190.12
5	20.78	673.8	N 7	cis-1,3-Dimethylcyclopentane	0.612%	0.683%	0.637%	0.7496	98.18	195.39
6	21.13	677.1	N 7	trans-1,3-Dimethylcyclopentane	2.871%	3.203%	2.973%	0.7537	98.18	197.10
7	21.47	680.3	N 7	trans-1,2-Dimethylcyclopentane	1.530%	1.707%	1.579%	0.7562	98.18	197.36
8	25.89	714.4	N 7	Methylcyclohexane	5.867%	6.546%	5.917%	0.7740	98.18	204.82
9	27.62	725.1	N 7	Ethylcyclopentane	3.641%	4.063%	3.687%	0.7710	98.18	218.24
10	28.29	729.2	N 8	ctc-1,2,4-Trimethylcyclopentane	1.701%	1.660%	1.766%	0.7518	112.21	228.72
11	30.14	740.7	N 8	ctc-1,2,3-Trimethylcyclopentane	1.626%	1.587%	1.675%	0.7580	112.21	230.40
12	34.29	766.3	N 8	ott-1,2,4-Trimethylcyclopentane	3.820%	3.729%	3.883%	0.7680	112.21	242.12
13	35.12	771.4	N 8	trans-1,4-Dimethylcyclohexane	3.617%	3.531%	3.682%	0.7670	112.21	246.93
14	37.58	786.7	N 8	1-Ethyl-1-Methylcyclopentane	1.082%	1.056%	1.076%	0.7854	112.21	250.74
15	38.05	789.6	N 8	trans-1,2-Dimethylcyclohexane	1.769%	1.727%	1.769%	0.7803	112.21	254.15
16	39.01	795.5	N 8	ccc-1,2,3-Trimethylcyclopentane	0.789%	0.770%	0.786%	0.7836	112.21	253.40
17	40.48	803.1	N 8	Isopropylcyclopentane	3.494%	3.411%	3.494%	0.7808	112.21	259.52
18	43.48	815.7	N 8	cis-1,2-Dimethylcyclohexane	3.604%	3.518%	3.514%	0.8006	112.21	265.51
19	44.55	820.2	N 8	n-Propylcyclopentane	3.619%	3.533%	3.619%	0.7808	112.21	267.71
20	44.55	820.2	N 9	ccc-1,3,5-Trimethylcyclohexane	3.503%	3.040%	3.534%	0.7737	126.23	281.14
21	46.13	826.8	N 9	1,1,4-Trimethylcyclohexane	3.605%	3.128%	3.626%	0.7760	126.23	275.00
22	48.88	838.3	N 9	ctt-1,2,4-Trimethylcyclohexane	3.590%	3.116%	3.512%	0.7980	126.23	286.23
23	54.78	863.0	N 9	ctc-1,2,4-Trimethylcyclohexane	3.423%	2.971%	3.374%	0.7920	126.23	298.00
24	55.92	867.8	N 9	1,1,2-Trimethylcyclohexane	3.336%	2.895%	3.243%	0.8030	126.23	294.80
25	59.95	884.7	N 9	Isobutylcyclopentane	3.536%	3.068%	3.516%	0.7850	126.23	298.40
26	66.18	913.9	N 9	Isopropylcyclohexane	5.609%	4.868%	5.433%	0.8060	126.23	310.23
27	69.65	932.6	N 9	n-Butylcyclopentane	3.603%	3.126%	3.566%	0.7888	126.23	313.81
28	79.05	983.3	N 10	Isobutylcyclohexane	5.605%	4.378%	5.477%	0.7990	140.26	340.32
29	80.61	991.7	N 10	t-1-Methyl-2-Propylcyclohexane	3.216%	2.511%	3.080%	0.8150	140.26	350.00
30	98.75	1146.9	N 12	t-1-Methyl-2-(4MP)cyclopentane	3.514%	2.287%	3.346%	0.8200	168.33	400.00
TOTALS					100.000%	100.000%	100.000%			

3.5. Taula. Aromatikoen kalibrazioa egiteko erabilitako patroia.

PEAK #	RET TIME	LINEAR INDEX	PEAK TYPE	AROMATIC COMPONENTS	WT %	MOLE %	LV %	SPGR	MOL WT	BP (°F)
1	17.03	638.6	A 6	Benzene	7.381%	11.464%	7.277%	0.8844	78.11	176.17
2	31.18	747.1	A 7	Toluene	4.669%	6.148%	4.669%	0.8719	92.13	231.12
3	48.35	836.1	A 8	Ethylbenzene	6.841%	7.818%	6.842%	0.8718	106.16	277.14
4	50.39	844.6	A 8	m-Xylene	2.279%	2.605%	2.287%	0.8688	106.16	282.38
5	50.65	845.7	A 8	p-Xylene	4.861%	5.555%	4.895%	0.8658	106.16	281.03
6	55.94	867.9	A 8	o-Xylene	2.271%	2.596%	2.238%	0.8848	106.16	291.95
7	65.08	907.9	A 9	Isopropylbenzene	2.234%	2.255%	2.248%	0.8666	120.19	306.31
8	71.42	942.1	A 9	n-Propylbenzene	4.405%	4.446%	4.432%	0.8666	120.19	318.59
9	72.94	950.4	A 9	1-Methyl-3-Ethylbenzene	2.252%	2.273%	2.260%	0.8690	120.19	322.34
10	73.29	952.2	A 9	1-Methyl-4-Ethylbenzene	2.013%	2.031%	2.027%	0.8657	120.19	323.57
11	75.48	964.1	A 9	1,3,5-Trimethylbenzene	1.121%	1.131%	1.124%	0.8696	120.19	328.48
12	75.91	966.4	A 9	1-Methyl-2-Ethylbenzene	2.261%	2.282%	2.227%	0.8852	120.19	329.27
13	78.41	979.9	A 9	1,2,4-Trimethylbenzene	2.513%	2.536%	2.489%	0.8802	120.19	336.82
14	78.41	979.9	A10	tert-Butylbenzene	4.579%	4.142%	4.584%	0.8710	134.12	336.40
15	80.78	992.7	A10	Isobutylbenzene	4.384%	3.966%	4.457%	0.8577	134.12	342.96
16	81.15	994.7	A10	sec-Butylbenzene	2.230%	2.017%	2.244%	0.8665	134.12	343.94
17	82.86	1005.9	A10	1-Methyl-3-Isopropylbenzene	1.102%	0.997%	1.110%	0.8655	134.12	348.40
18	83.18	1008.6	A10	1-Methyl-4-Isopropylbenzene	1.053%	0.953%	1.066%	0.8618	134.12	350.78
19	84.89	1022.7	A10	1-Methyl-2-Isopropylbenzene	1.116%	1.009%	1.104%	0.8811	134.12	352.67
20	86.68	1037.5	A10	1-Methyl-3-n-Propylbenzene	2.113%	1.911%	2.129%	0.8653	134.12	359.62
21	87.15	1041.3	A10	1-Methyl-4-n-Propylbenzene	2.230%	2.017%	2.253%	0.8628	134.12	362.16
22	87.27	1042.3	A10	n-Butylbenzene	2.171%	1.964%	2.190%	0.8646	134.12	361.89
23	88.00	1048.3	A10	1,3-Dimethyl-5-Ethylbenzene	2.204%	1.994%	2.182%	0.8807	134.12	362.76
24	88.12	1049.3	A10	1,2-Diethylbenzene	1.048%	0.948%	1.033%	0.8843	134.12	362.16
25	88.50	1052.5	A10	1-Methyl-2-n-Propylbenzene	2.190%	1.981%	2.176%	0.8779	134.12	364.95
26	89.77	1063.0	A10	1,4-Dimethyl-2-Ethylbenzene	2.237%	2.024%	2.213%	0.8816	134.12	368.29
27	90.66	1070.3	A10	1,2-Dimethyl-4-Ethylbenzene	2.194%	1.984%	2.177%	0.8788	134.12	373.06
28	91.31	1075.7	A10	1,3-Dimethyl-2-Ethylbenzene	1.100%	0.995%	1.071%	0.8948	134.12	374.02
29	92.86	1088.4	A10	1,2-Dimethyl-3-Ethylbenzene	2.036%	1.842%	1.980%	0.8965	134.12	381.04
30	94.41	1101.2	A10	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0.235%	0.213%	0.230%	0.8918	134.12	386.24
31	94.46	1102.1	A11	2-Methylbutylbenzene	1.131%	0.925%	1.140%	0.8650	148.24	386.00
32	95.91	1117.2	A11	tert-1-Butyl-2-Methylbenzene	0.758%	0.620%	0.764%	0.8650	148.24	390.00
33	98.39	1143.1	A11	n-Pentylbenzene	4.384%	3.588%	4.431%	0.8628	148.24	401.72
34	100.39	1164.0	A12	t-1-Butyl-3,5-Dimethylbenzene	2.159%	1.615%	2.171%	0.8671	162.26	400.00
35	100.91	1169.4	A12	t-1-Butyl-4-Ethylbenzene	2.202%	1.647%	2.230%	0.8610	162.26	403.00
36	104.31	1205.7	A12	1,3,5-Triethylbenzene	4.430%	3.312%	4.394%	0.8791	162.26	420.80
37	105.92	1225.2	A12	1,2,4-Triethylbenzene	1.230%	0.920%	1.220%	0.8791	162.26	423.86
38	107.73	1247.2	A12	n-Hexylbenzene	4.384%	3.278%	4.436%	0.8617	162.26	439.00
TOTALS					100.000%	100.000%	100.000%			

3.6. Taula. n-Parafinen kalibrazioa egiteko erabilitako patroia.

Analyte	CAS#	Analyte Lot	True Value
n-pentane	000109-66-0	13866BE	8.32 ± 0.04 % (w/w)
n-hexane	000110-54-3	9402254	4.38 ± 0.02 % (w/w)
n-heptane	000142-82-5	67H1344	4.55 ± 0.02 % (w/w)
n-octane	000111-65-9	9612212	4.67 ± 0.02 % (w/w)
n-nonane	000111-84-2	9611284	4.77 ± 0.02 % (w/w)
n-decane	000124-18-5	9401284	9.71 ± 0.05 % (w/w)
n-undecane	001120-21-4	9309304	4.92 ± 0.02 % (w/w)
n-dodecane	000112-40-3	981119C	19.9 ± 0.1 % (w/w)
n-tetradecane	000629-59-4	201800B	10.1 ± 0.1 % (w/w)
n-pentadecane	000629-62-9	9405251	5.11 ± 0.03 % (w/w)
n-hexadecane	000544-76-3	200015	10.3 ± 0.1 % (w/w)
n-heptadecane	000629-78-7	9405184	5.17 ± 0.03 % (w/w)
n-octadecane	000593-45-3	9203162	2.21 ± 0.01 % (w/w)
n-eicosane	000112-95-8	2050391	1.30 ± 0.01 % (w/w)
n-tetracosane	000646-31-1	9230680	0.904 ± 0.005 % (w/w)
n-octacosane	000630-02-4	D227B	0.904 ± 0.005 % (w/w)
n-hexatriacontane	000630-06-8	00902MR	0.911 ± 0.005 % (w/w)
n-tetracontane	004181-95-7	430089/1	0.924 ± 0.005 % (w/w)
n-dotriacontane	000544-85-4	BO21	0.904 ± 0.005 % (w/w)

Solvent: none

3.4. PROZEDURA ESPERIMENTALA

Gas patroiak analizatzeko patroiak eduki dituen presiopeko ontzia laginak *Pyroprobe*-tik *interface*-ra eramaten dituen lerroa konektatu da (kromatografoak kontrolatzen duen He lerroa ordezkatur). Honela *interface*-ko begiztetan gas patroi horiek geratuko dira gordeta. Ordezkatu den lerroa garbiketarako erabiltzen dena denez (He hutsa eduki beharko lukeena ekipoak modu konbentzionalean operatzean) GC-ra sartzen da “prewash” etapan. Horregatik seinale interferentzia sortzen duen seinale bat ikusi da. Hau ekiditeko GC-a martxan jarri baino lehen interferentzia sortzen duen seinale hori igaro arte itxaron behar da. *Pyroprobe* ekipoa martxan jarri eta ekipo guztien sekuentzia abiarazteko bial huts bat sartu da. Saiakuntza hau hiru emarirekin egin da, 10, 20 eta 30 ml/min ingururekin.

Gainerako saiakuntzetan ekipo guztiak ekipoen deskribapenean azaldutako moduan erabili dira: laginak kuartzozko bialean sartura beira zuntzez inguratuta, *Pyroprobe*-an bakoitzarentzako egokiak diren baldintzak ezarrita, *interface*-an laginak denbora desberdinetan hartzeko sekuentzia programatuz eta GC-an laginok analizatzeko sekuentzia programatuz.

3.5. KALKULUAK

Lehen esan bezala GC-ko detektorearen gailurren azalera gailur horren masarekiko proportzionala dela suposatu da

Pyroprobe ekipotik *interface*-era laginak garraiatzen dituen lerroaren emaria 15 ml/min da eta *interface*-eko begiztek 250 μ l-ko bolumena daukate. Beraz begizta guztiek segundo bat behar dute betetzeko. Hartu diren denbora tarte guztiak segundo bat baino luzeagoak izan direnez gasaren emaria pistoi fluxukoa dela suposatu da, hau da, begiztan sartzen den gas emaria ez dela bertan dagoenarekin nahasten eta azken segundoan sartutako lagina baino ez dagoela bertan. Beraz GC-an ikusitako seinalea begizta kargatu den denbora tarteko azken segundoari dagokio. Beraz seinalearen azalera produktuen eraketa diferentzialari dagokio (une batekoari). Produktuen eraketa diferentzial hau lagin bakoitzaren GC-ko seinalearen azalera osoaren eta dagokion denboraren (segundo bat) arteko zatiketa eginez kalkulatu da.

Produktu metatuen kantitatea kalkulatzeko tarte osoko produktuen ekoizpenaren integrala egin behar da. Horretarako trapezioaren erregela erabili da, tarte bakoitzean ekoizpen diferentziala lerro zuzen baten moduan aldatzen dela suposatzen duena.

Honekin produktuen eraketari dagokion azalera metatua lortu da eta honekin aurreko emaitzak masa ehunekotara bihurtu dira, plastiko desberdinen arteko konparaketa egin ahal izateko.

3.6. ONDOREN EMAN BEHARREKO PAUSUAK

Hasiera batean asmoa material desberdinen pirolisiaz gain pirolisian partikula tamainak, tenperatura maximoak eta beroketa abiadurak ere zein eragin daukaten ikustea izan da. Dena den, denbora faltagatik ezin izan dira saiakuntza hauek egin.

Bibliografiaren arabera partikula tamainak ez luke eragin nabarmenik izan beharko saiakuntza hauetan (Conesa, 1996). Izan ere, hain lagin txikiekin eta beroketa abiadura handiekin lan egitean plastiko partikulan zeharreko bero transferentzia abiadura nahikoaz ematen da partikula tamaina edozein izanda ere.

Temperatura maximoak eta beroketa abiadurak ostera eragina izan beharko lukete prozesuan. Lehenengoak erreakzioen zinetika eta termodinamikari eragiten diolako eta bigarrenak laginean efektu hori heltzeko denborari.

Bestalde lan honetan amaitu ezin izan diren atalak ere osatu behar dira: kalibrazioak amaitzea eta ondo ikusi ezin izan diren plastikoen zinetikak haietzako egokiak diren denbora tarteak hartuta analizatzea.

4. EMAITZAK

4.1. GC-AREN KALIBRAZIOA

Lehenago aipatutako patroï guztiekin kalibratu nahi izan da GC-a. Dena den kalibrazio guztiak egitea ez da posible izan.

Sei patroï erabili dira GC-aren kalibrazioa egiteko: gasak (C_4 baino konposatu arinagoak), C_5 - C_{10} tarteko isoparafina eta olefinak, C_5 - C_{12} tarteko naftenoak, C_6 - C_{12} tarteko aromatikoak eta C_5 - C_{32} tarteko n-parafinak.

Kalibrazioan lortutako emaitzak 4.1. Taulan daude. Ikusten den moduan konposatu guztien identifikazioa egitea ezinezkoa izan da. Patroï bakoitzarekin gertatutakoa aurrerago azalduko da.

Honetaz gain gailur gutxi batzuk gainezarri egin direla ikusi da. Hau GC-ko metodoa bereizte maila hori lortzeko azkarregia delako da eta ondorioz antzeko propietateak dauzkaten konposatu batzuk gainezarrita azaltzen dira, bat bakarra bailiran.

GC-aren kalibrazioa osoa izan ez denez plastiko laginekin lan egitean lortutako gailur askori ezin izan zaie konposatu bat edo bestea esleitu. Honen orde z karbono kopurua esleitu zaie kalibratutako konposatuen erretentzio denborak oinarri hartuz. Gailur bakoitza dagokion lump-ean sailkatzeko nahikoa da hau.

Pirolisiko produktuak lau lump-etan banatu dira:

- Gasak: C_4 -tik beherako hidrokarburoak. Lump honetan metanoa, etanoa, etilenoa, propanoa, propilenoa, n-butanoa eta trans-2-butenoa argi identifikatu dira. Hauetaz gain lagin gehienetan gailur bat agertu da n-butanoaren erretentzio denboraren aurretik (1,74 min inguruan). Gas arinetan gehienbat olefinak sortzen direnez gailur hau buteno bati dagokiola ondorioztatu da eta kalkuluetan “butenoak” taldean sartu da. Lump honetan konposatu desberdinen eraketa aztertu ahal izan da.
- Gasolina frakzioa: C_5 - C_{11} tarteko hidrokarburoak sartu dira lump honetan. Erabilitako patroïekin gasolina frakzioa osatzen duten konposatu tarte osoa kalibratzea zen helburua. Helburu hau partzialki baino ez da bete, baina hala ere lump honetan konposatu motaren araberako bereizketa xume bat egin ahal izan da: n-parafinak, naftenoak, aromatikoak eta gainerakoak (isoparafina eta olefinak).
- Diesel frakzioa: C_{12} - C_{19} tarteko hidrokarburoak. n-Dodekanoaren erretentzio denbora hartu da muga ezartzeko (n-dodekanoa diesel frakzio barruan egonda). Lump honetako osagaien kalibrazioa aurrekoarena baino xumeagoa izan denez honetan ezin izan da konposatu mota desberdinen bilakaera aztertu.
- Ezkoak: C_{20} -tik gorakoak. n-Eikosanoaren erretentzio denbora hartu da muga ezartzeko (konposatu hau ezko frakzioaren barruan sartuz). Aurrekoan bezala, honetan ere ezin izan da determinatu zer-nolako konposatuz osatuta dagoen.

Konposatu bakoitzaren kuantifikazioa egiteko konposatu bakoitzaren seinalearen azalera bere masa frakzioarekiko proportzionala delako hurbilketa egin da. Hurbilketa hau egokitzen da bibliografian FID motako detektoreetan hidrokarburoen seinaleentzat.

Aurrera begira kalibrazioa osatu eta sortzen diren konposatu nagusien kalibrazio zehatza egin beharko litzateke (kantitate handiengan agertzen direnetan masa-azalera proportzionaltasun hori zein puntutaraino betetzen den egiaztatzea).

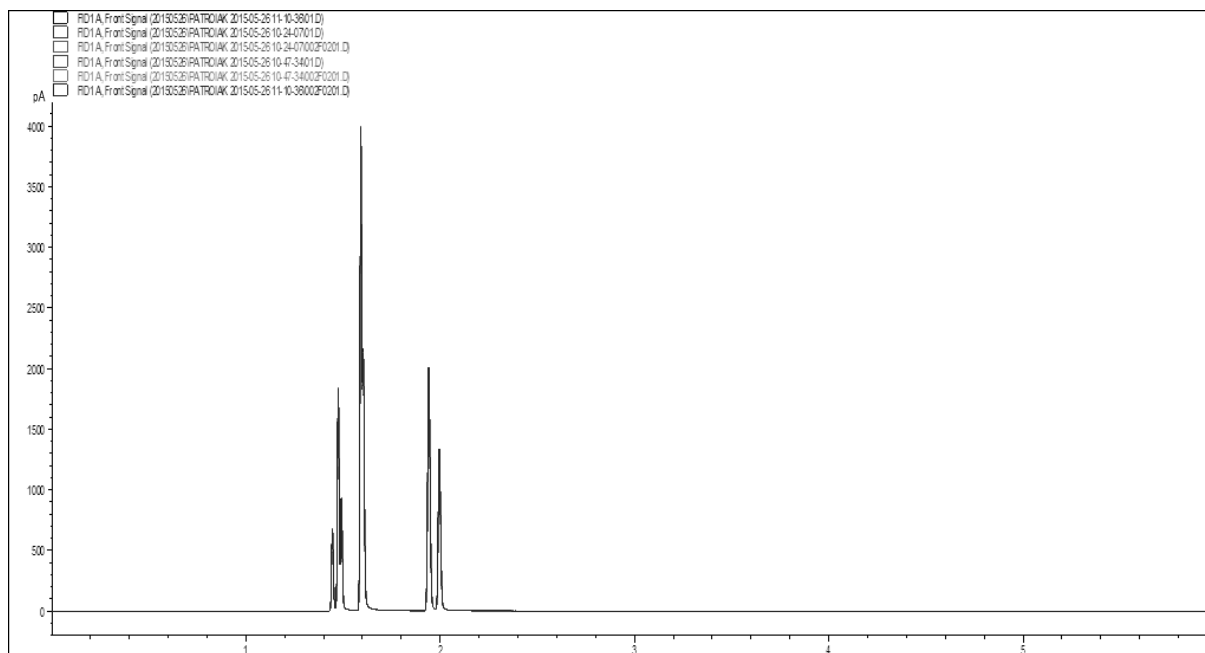
4.1. Taula. GC-aren kalibrazioaren emaitzak (hurrengo orrialdean jarraitzen du).

Konposatua	Erretentzio denbora (min)	Konposatua agertzea esperotako denbora tartea	
		Beheko muga (min)	Goiko muga (min)
Metanoa	1,444	1,437	1,452
Etilenoa	1,474	1,466	1,481
Etanoa	1,491	1,485	1,498
Propilenoa	1,585	1,580	1,599
Propanoa	1,602	1,599	1,612
n-Butanoa	1,941	1,930	1,951
trans-2-Butenoa	1,995	1,985	2,004
i-Pentanoa	2,673	2,650	2,690
n-Pentanoa	2,680	2,660	2,700
n-Hexanoa	4,593	4,570	4,620
Bentzenoa	5,859	5,830	5,900
Ziklohexanoa	5,980	5,960	6,000
cis-1,3-Dimetilziklopentanoa	6,274	6,235	6,335
trans-1,3-Dimetilziklopentanoa	6,481	6,460	6,505
trans-1,2-Dimetilziklopentanoa	6,522	6,505	6,550
n-Heptanoa	6,635	6,610	6,664
Metilziklohexanoa	6,976	6,955	7,035
Etilziklopentanoa	7,186	7,170	7,208
ctc-1,2,4-Trimetilziklopentanoa	7,316	7,290	7,350
ctc-1,2,3-Trimetilziklopentanoa	7,432	7,405	7,465
Toluenoa	7,513	7,495	7,553
ctt-1,2,4-Trimetilziklopentanoa	7,889	7,850	7,920
trans-1,4-Dimetilziklohexanoa	7,965	7,950	8,010
1-Etil-1-Metilziklopentanoa	8,258	8,220	8,280
trans-1,2-Dimetilziklohexanoa	8,323	8,280	8,360
n-Oktanoa	8,324	8,300	8,350
ccc-1,2,3-Trimetilziklopentanoa	8,428	8,400	8,465
Isopropilziklopentanoa	8,578	8,556	8,610
cis-1,2-Dimetilziklohexanoa	8,942	8,915	8,965
n-Propilziklopentanoa	9,008	8,965	9,010
ccc-1,3,5-Trimetilziklohexanoa	9,017	9,006	9,050
1,1,4-Trimetilziklohexanoa	9,203	9,160	9,235
Etilbentzenoa	9,342	9,310	9,385
ctt-1,2,4-Trimetilziklohexanoa	9,436	9,395	9,450
m-Xilenoa+p-Xilenoa	9,512	9,470	9,555
ctc-1,2,4-Trimetilziklohexanoa	9,864	9,826	9,885
o-Xilenoa	9,893	9,872	9,915
1,1,2-Trimetilziklohexanoa	9,974	9,941	9,995
Isobutilziklopentanoa	10,109	10,072	10,130
n-Nonanoa	10,148	10,120	10,175

Isopropilbentzenoa	10,372	10,350	10,390
Isopropilziklohexanoa	10,502	10,460	10,530
n-Butilziklohexanoa	10,653	10,615	10,680
n-Propilbentzenoa	10,770	10,750	10,790
1-Metil-3-Etilbentzenoa	10,857	10,838	10,876
1-Metil-4-Etilbentzenoa	10,887	10,874	10,906
1,3,5-Trimetilbentzenoa	10,951	10,925	10,970
1-Metil-2-Etilbentzenoa	11,087	11,066	11,110
tert-Butilbentzenoa + 1,2,4-Trimetilbentzenoa	11,259	11,230	11,285
Isobutilziklohexanoa	11,333	11,300	11,355
n-Dekanoa	11,403	11,375	11,430
Isobutilbentzenoa	11,436	11,415	11,460
t-1-Metil-2Propilziklohexanoa	11,453	11,425	11,475
sec-Butilbentzenoa	11,467	11,450	11,485
1-Metil-3-Isopropilbentzenoa	11,554	11,535	11,578
1-Metil-4-Isopropilbentzenoa	11,598	11,575	11,615
1-Metil-2-Isopropilbentzenoa	11,741	11,723	11,760
1-Metil-3-n-Propilbentzenoa	11,865	11,843	11,887
1-Metil-4-n-Propilbentzenoa + n-Butilbentzenoa + 1,3-Dimetil-5-Etilbentzenoa	11,931	11,900	11,950
1,2-Dietilbentzenoa	11,973	11,957	11,996
1-Metil-2-n-Propilbentzenoa	12,034	12,010	12,050
1,4-Dimetil-2-Etilbentzenoa	12,120	12,100	12,137
1,2-Dimetil-2-Etilbentzenoa	12,197	12,169	12,219
1,3-Dimetil-2-Etilbentzenoa	12,270	12,250	12,285
n-Undekanoa	12,376	12,350	12,400
1,2-Dimetil-3-Etilbentzenoa	12,399	12,380	12,420
2-Metilbutilbentzenoa	12,518	12,490	12,540
tert-1-Butil-2-Metilbentzenoa	12,665	12,650	12,680
t-1-Metil-2-(4MP)ziklopentanoa	12,832	12,811	12,850
n-Pentilbentzenoa	12,836	12,800	12,880
t-1-Butil-3,5-Dimetilbentzenoa	12,970	12,930	13,000
t-1-Butil-4-Etilbentzenoa	13,033	13,000	13,080
n-Dodekanoa	13,177	13,145	13,210
1,3,5-Trietilbentzenoa	13,307	13,260	13,360
1,2,4-Trietilbentzenoa	13,480	13,440	13,520
n-Hexilbentzenoa	13,659	13,610	13,710
n-Tetradekanoa	15,007	14,925	15,030
n-Pentadekanoa	15,940	15,900	15,970
n-Hexadekanoa	16,844	16,800	16,856
n-Heptadekanoa	17,513	17,480	17,560
n-Oktadekanoa	18,148	18,100	18,200
n-Eikosanoa	19,199	19,150	19,250
n-Trikosanoa	20,651	20,600	20,700
n-Tetrakosanoa	21,123	21,070	21,180

4.1.1. Gas patroiak

Patroi modura erabilitako gasen erretentzio denbora identifikatzea arazo barik egin da. Saiakuntza hauek emari desberdinekin errepikatu dira, detektorearen seinalean eraginik daukan ikusteko. Emariok 10, 20 eta 30 ml/min ingurukoak izan dira eta emari bakoitzarekin bi saiakuntza egin dira. Kasu guztietan emaitza ia berdinak ikusi dira, 4.1. Irudian ikusi daitekeen moduan. Irudi honetan sei saiakuntzen emaitzak ageri dira gainezarrita eta ia ez da alderik ikusten. Emariak eraginik ez edukitzea kasu guztietan *interface*-ko begiztak beteta egon direlako da, hau da, emari guztiak begiztak gasez betetzeko adinakoak izan dira eta ondorioz GC-ra injekzioa egiterakoan gas bolumen berdina injektatu da kasu guztietan.

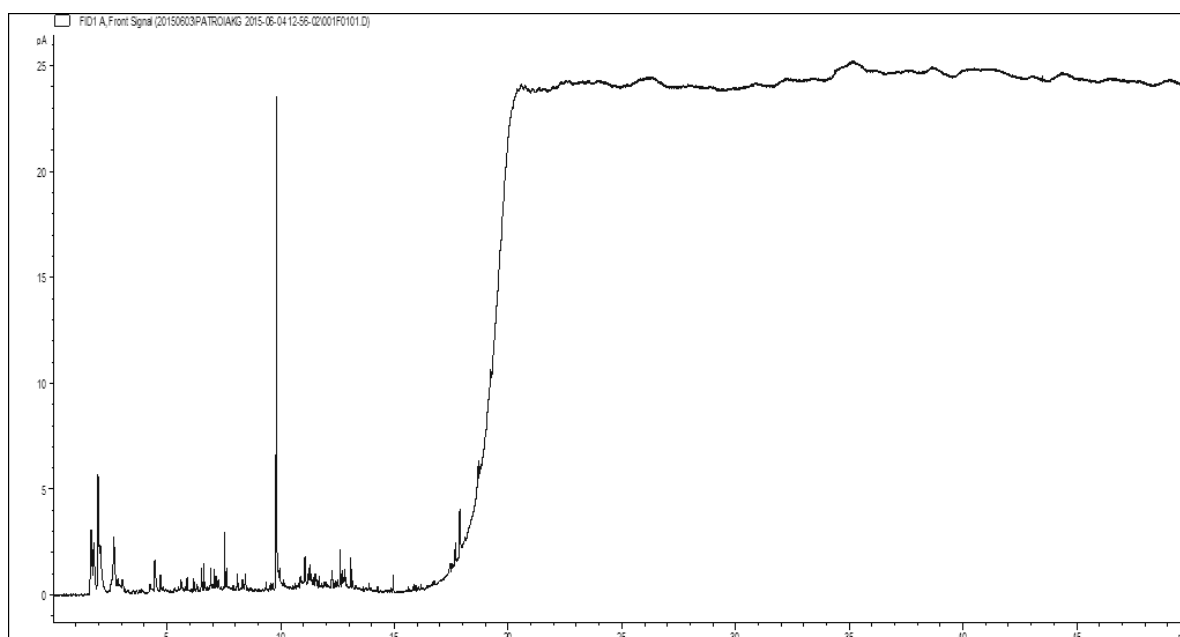


4.1. Irudia. Gas patroien kalibrazioan lortutako kromatograma.

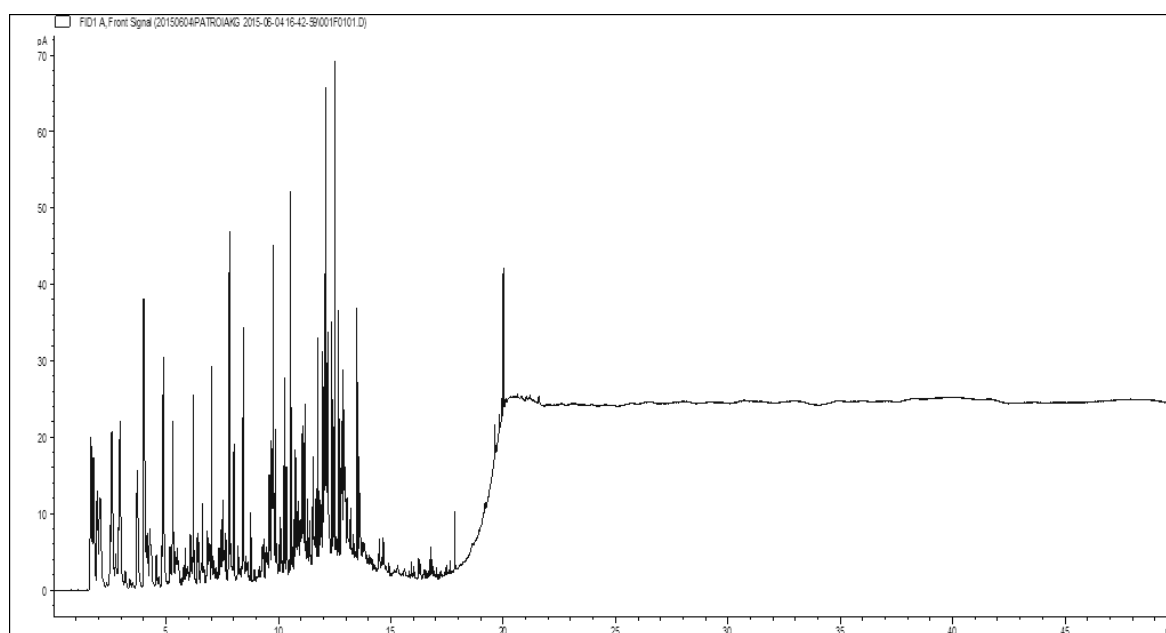
4.1.2. Isoparafinak eta olefinak

Analizatu diren lehenengo patroi likidoak izan dira. Oso seinale baxu eta nahasiak lortu dira (batez ere olefinen kasuan, seguru aski haien artean emandako erreakzioengatik). Seinale baxua “*split ratio*” txikiagoarekin lan eginda konpontzea pentsatu da. Seinalea nahasia izatearena tenperatura altuegian (175°C) lan egiteari egotzi zaio (tenperatura altuan isomerizazio eta krakeo erreakzioak errezago ematen dira eta hauetan sortutako konposatuak jatorrizko patroien seinaleekin batera agertzen dira). Horregatik hurrengo saiakuntzetan *interface*-ko kaxako tenperatura ere jaitsi egin da (125°C), biltegiturata dauden denboran erreakziorik eman ez dadin.

Saiakuntza hauetan ere antzeko emaitzak lortu dira, edozein konposaturen identifikazioa ezinezko egiten dutenak, lehen aipatu bezala seinaleak baxuak eta nahasiak izan direlako (nahiz eta “*split ratio*” 5-era jaitsi), 4.2. Irudian eta 4.3. Irudian ikusi daitekeen moduan.



4.2. Irudia. Isoparafinen patroiak analizatzean lortutako kromatograma.

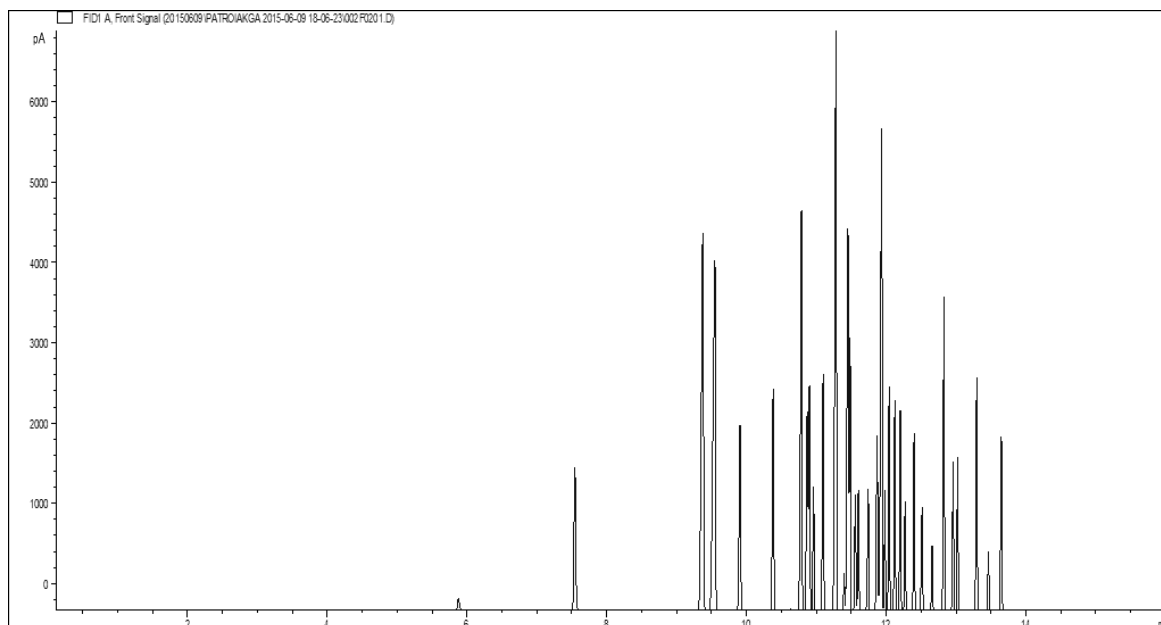


4.3. Irudia. Olefinen patroiak analizatzean lortutako kromatograma.

Hurrengo patroiekin saiakuntzak egitean ez da honelako arazorik ikusi. Beraz patroiak gordeta egon diren ontziak hutsik egon direla ondorioztatu da (laginak 1 μ l-ko xiringaz hartu dira ontzia zabaldu barik eta *Pyroprobe*-rako kuartzozko tutuetan sartu zuzenean, beraz hau ez da begi bistaz ikusi). Kromatografoak detektatutako seinalea laginak hartzean ontzian geratutako arrastoak izan direla ondorioztatu da (izan ere seinale hauek ikusi ikusten dira, baina gainerako patroienak baino bi ordena txikiagoak izan dira, ikusi 4.4. Irudia).

4.1.3. Naftenoak eta aromatikoak

Nafteno eta aromatikoen patroiak ondo identifikatu ahal izan dira, kromatografoan seinale argia eman dutelako (4.4. Irudian aromatikoen kalibrazioaren seinalea dago). Konposatu arinenak identifikatzea ez da erreza izan, *Pyroprobe* ekipoan sartu eta berehala lurruntzen direlako. Hau dela eta saiakuntzak laginak denbora laburragoan hartuta (2s) errepikatu dira eta ez da arazorik izan.



4.4. Irudia. Aromatikoen kalibrazioan lortutako kromatograma.

4.1.4. n-Parafinak

Patroi honekin aurrekoekin gertatutakoaren kontrakoa gertatu da, konposatu astunak izan dira identifikatzeko zailagoak. Konposatu astunak egon dira (C₃₂-ra artekoak) eta ondorioz hasieran egindako tenperaturan baino altuagoan errepikatu behar izan da saiakuntza, hasierako tenperaturan ez direlako lurrundu ere egin. Hala ere, konposatu astunenetako batzuk oso kantitate txikian egon dira eta ezin izan dira argi identifikatu. Dena den honek ez du eragin handiegirik izan, konposatu hauek ezkoen lump-ekoak direlako eta tarte horretarako kalibrazio osoa ez delako egin.

4.2. PLASTIKO LAGINAK

Erabilera arrunteko plastiko desberdinen pirolisia egin da, denbora desberdinetan laginak hartuz eta denbora bakoitzean sortutako produktu desberdinak kuantifikatuz. Kalibrazioan lortutako emaitzetan oinarrituta sortutako produktuak lau lump-etan banatu dira: gasak, gasolina frakzioa, diesel frakzioa eta ezkoak.

Gailur bakoitzari dagokion konposatua esleitzea eskuz egin da, patroien erretentzio denborekin alderatuta. Lehen esan bezala konposatu asko identifikatu gabe egon dira, hauei egon diren tarteko karbono kopurua ezarri zaie eta dagokien lump-ean sailkatu.

Oro har sortu diren konposatu nagusiak metanoa, etilenoa eta propilenoa izan dira. Gasolina frakzioan bentzeno kantitate aipagarriak ere sortu dira (4.2. Taula).

Lehen esan bezala gas eta gasolina frakzioetan bakarrik egin ahal izan da sortu diren konposatu moten araberako sailkapena, tarte osoaren kalibrazioa ez delako egin. Hala ere, diesel frakzioko konposatu arinenen egoitza denbora ezaguna izan da eta konposatu horiek ikusi ahal izan dira. Frakzio honen denborarekiko eboluzioa aztertzean hasieran konposatu parafinikoak ikusi dira batez ere eta aromatikorik ez. Denborak aurrera egin ahala aromatikoak agertzen joan dira. Honek erakusten du hasieran sortzen diren konposatu astunak polimero kateen haustura primarioen ondorio direla eta denborak aurrera egin ahala olefinen kondentsazioz sortutako konposatuak sortzen direla.

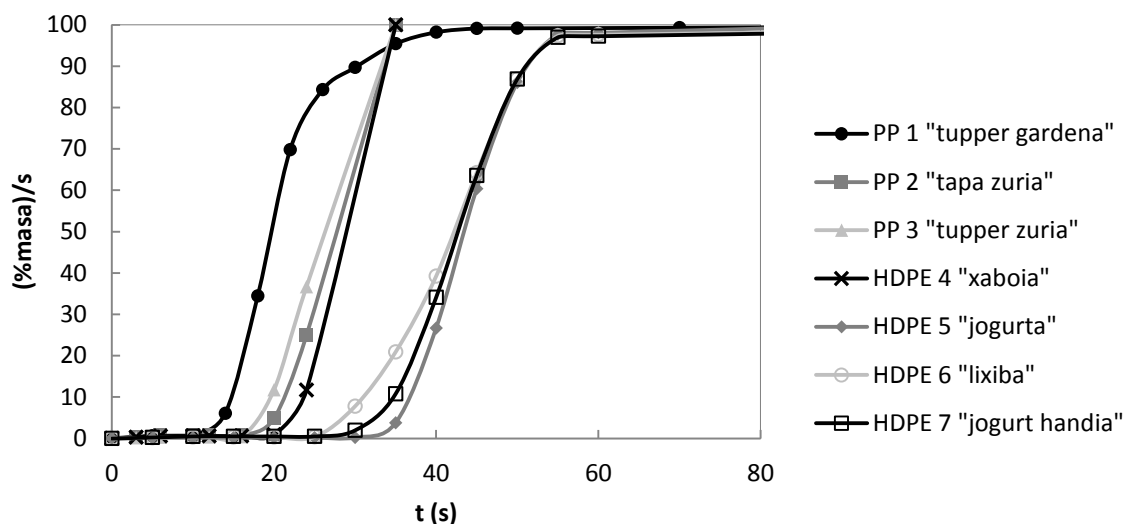
Ezkoei dagokienez hasierako denboretan konposatu nagusiak izan dira, lehen esan bezala haustura primarioen ondorioz sortzen direlako. Hala ere, lehenengo laginetik konposatu arinak sortzen hasten diren arteko denboran konposatu hauek kantitate txikiagoetan agertu dira eta produktuen beherakada txikia ikusi da kromatografoaren seinalean. Beherakada hau lehenengo eta bigarren laginaren denborak aldatuta ere ikusi da, beraz jaitsiera hau ez da (zati batean behintzat) produktuen eraketak eragindakoa.

Beherakada honen arrazoia lehenengo laginetik aurrerako laginek gordeta igarotzen duten denbora da. *Interface*-ak laginak jaso eta GC-ra bidali arte gordetzen ditu. Honen ondorioz lehenengo laginak denbora gutxi ematen du gordeta (gainerako laginak kargatzeko behar duen denbora bakarrik). Denbora honetan laginak ez du kaxako tenperatura lortzen (lagina kaxa baino beroago dago sartzen denean). Hortik aurrerako laginak ordea denbora luzez daude biltegitatuta eta denbora horretan haien tenperatura kaxako tenperaturara jaisten da. Tenperatura honetan lagina osatzen duten konposatu astunen zati bat kondentsatu egiten da. Hau da saiakuntza guztietan lehenengo laginaren ostean ezkoen ekoizpena zertxobait jaitsi izana ematearen arrazoia.

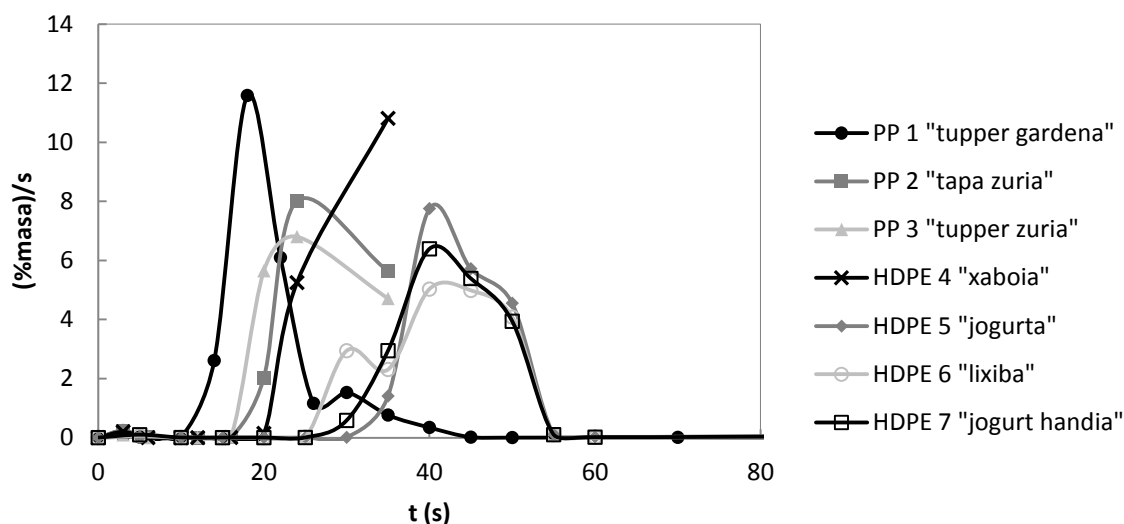
Dena den ezko ekoizpen hau oso txikia da produktu nagusien ekoizpenarekin alderatuta eta kasu guztietan ez du ematen hurrengo laginekin interferentziarik sortu duenik. Hau “wash” etapan begiztak ondo garbitu denaren seinaleztat hartu da, bestela elkarren segidako saiakuntzetan areagotzen doazen desberdintasunak ikusiko lirateke eta. Are gehiago, azken saiakuntzetan kaxako tenperatura igo egin da ezko horiek lurruntzea eragiteko eta ez da ikusi interferentziarik eragin dutenik.

4.2.1. Plastikoen desberdinen pirolisiaren konparaketa

Analizatu den lehenengo lagina 1. zenbakiarekin identifikatutako plastikoa izan da, PP-zko tupper garden batetik hartutakoa. Honen pirolisiaren produktuen denborarekiko bilakaera ikusita gainerako laginak analizatzeko sekuentzia egin da (denbora kritikoenetan laginak hartzeko asmoz). Dena den, gainerako plastikoen pirolisia lehenengoarena baino geldoago eman da eta ondorioz lagin batzuetan ez da produktuen eraketa hau ikusi ahal izan. Gaizki egindako saiakuntza hauek errepikatzeko denborarik ez da egon, baina hurrengo laginetan denbora luzeagoan hartu dira laginak, horiek behintzat ondo ikusteko. Denborarekiko bilakaera hau 4.5. Irudian eta 4.6. Irudian ikusi daiteke.



4.5. Irudia. Plastiko desberdinen pirolisi produktuen ekoizpen metatua denborarekiko.



4.6. Irudia. Plastiko desberdinen pirolisi produktuen ekoizte abiaduraren denborarekiko bilakaera.

Irudi hauetan ikusten den moduan 2., 3. eta 4. plastikoak analizatzeko (batez ere azkenean) ez dira denbora tarte egokiak hartu. Plastikoon azterketa zehatza egiteko saiakuntza hauek errepikatu beharko liriateke, baina denbora faltagatik ezin izan da egin. Dena den, hurrengoetan berdina gertatu ahal dela aurreikusita laginak denbora gehiagotan hartu dira.

Grafikoak aztertuta hiru gune nagusi ikusten dira: alde batetik 1. plastikoa, ekoizpen maximoa 20. segundo inguruan daukana; beste aldetik 2. eta 3. plastikoak, oso ondo ikusten ez direnak, baina ekoizpen abiadura maximoa 30. segundo inguruan daukatela ematen dutenak; eta azkenik 5., 6. eta 7. plastikoak (HDPE-z osatutakoak), ekoizpen abiadura maximoa 40-45

segundo inguruan daukatenak. Azken hauetan gainera, pirolisi abiadura maximoa beranduago emateaz gain maximo hori ez da hain zorrotza, denbora luzeagoz eta konstanteago egon dira produktuak ekoizten. 4. plastikoari dagokionez esan daiteke seguru aski ekoizpen maximoa HDPE-zko gainerako plastikoen antzeko denboran edukiko duela, 35. segundoan oraindik ekoizpen abiadura handitzen egon da eta.

Plastiko bakoitzaren pirolisian sortutako produktuei dagokienez alde nabariak ikusi dira, batez ere gasen konposizioari dagokionez. 4.2. Taulan plastiko bakoitzarekin lortutako produktuen etekinak ikusi daitezke

4.2. Taula. Plastiko bakoitzaren pirolisian sortutako produktuen etekina (masa ehunekotan).

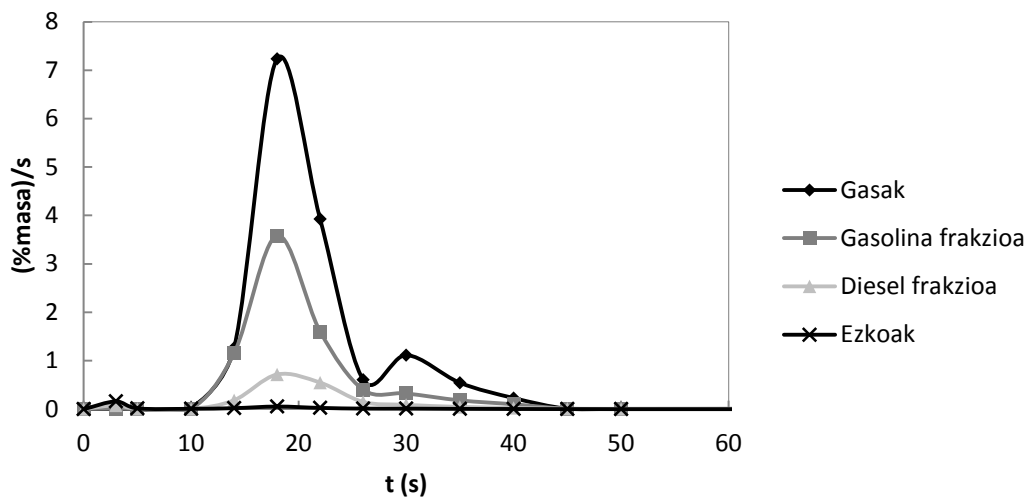
Plastikoa	1	2	3	4	5	6	7
Gasak	61.15	62.07	57.96	63.01	64.95	65.43	64.00
Metanoa	16.44	10.51	-	12.22	-	13.87	14.09
Etilenoa	25.23	21.27	-	35.95	-	36.36	36.81
Etanoa	0.37	0.35	-	-	-	-	-
Propilenoa	11.49	17.52	26.20	8.38	45.05	8.30	6.88
Propanoa	1.37	1.56	22.01	0.12	-	0.57	0.66
n-Butanoa	0.43	0.38	-	4.10	0.08	0.46	0.17
Butenoak	5.82	10.48	9.75	2.25	19.82	5.87	5.39
Gasolina frakzioa	30.08	36.34	37.77	29.71	31.13	28.34	30.06
Aromatikoak	18.09	20.05	19.35	19.24	21.05	19.81	21.88
<i>Bentzenoa</i>	<i>3.34</i>	<i>1.94</i>	<i>1.91</i>	<i>2.33</i>	<i>2.76</i>	<i>2.74</i>	<i>2.82</i>
n-Parafinak	1.07	0.66	1.67	2.99	2.38	0.68	0.33
Naftenoak	0.72	2.29	2.08	2.17	1.49	0.54	0.74
Gainerakoak	10.20	13.34	14.67	4.09	6.21	7.31	7.11
Diesel frakzioa	7.67	1.11	3.95	3.33	3.21	5.02	3.92
Ezkoak	1.10	0.48	0.32	3.95	0.71	1.21	2.02

4.2.2. Plastiko bakoitzean lump bakoitzaren bilakaera

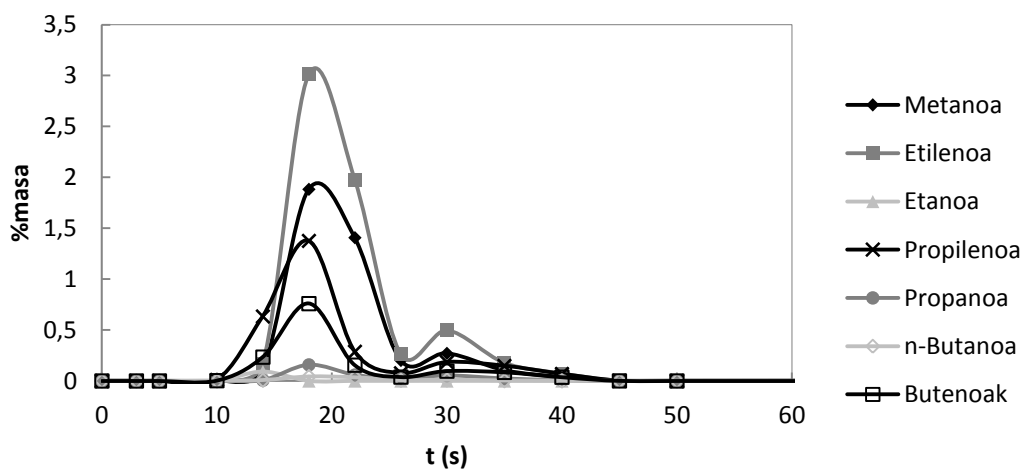
Atal honetan plastiko mota bakoitzean lortutako emaitzak jarriko dira, lump bakoitzaren denborarekiko bilakaera eta gasen eta gasolina frakzioa osatzen duten konposatu motena. Emaitza hauek 4.7. Irudia eta 4.27. Irudia bitartean daude bilduta.

4.2.2.1. PP “tupper gardena”

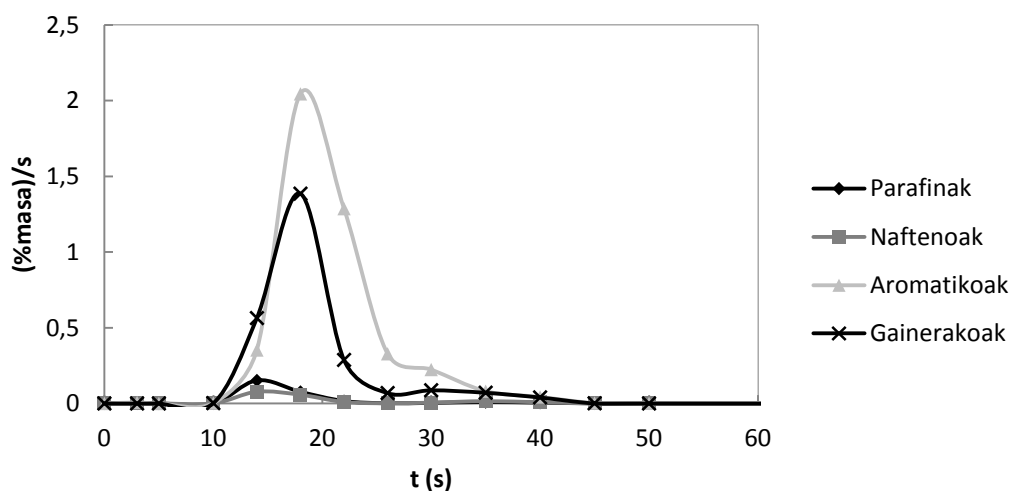
4.7. Irudian lump bakoitzeko produktuen eraketa diferentzialaren denborarekiko bilakaera ikusi daiteke. 4.8. Irudian eta 4.9. Irudian gasen eta gasolina frakzioa osatzen duten konposatu moten bilakaera ikusi daiteke. Ikusten den moduan produktu guztien denborarekiko bilakaera antzekoa da.



4.7. Irudia. PP “tupper garden”-ren lump-en ekoizpen abiaduraren bilakaera.

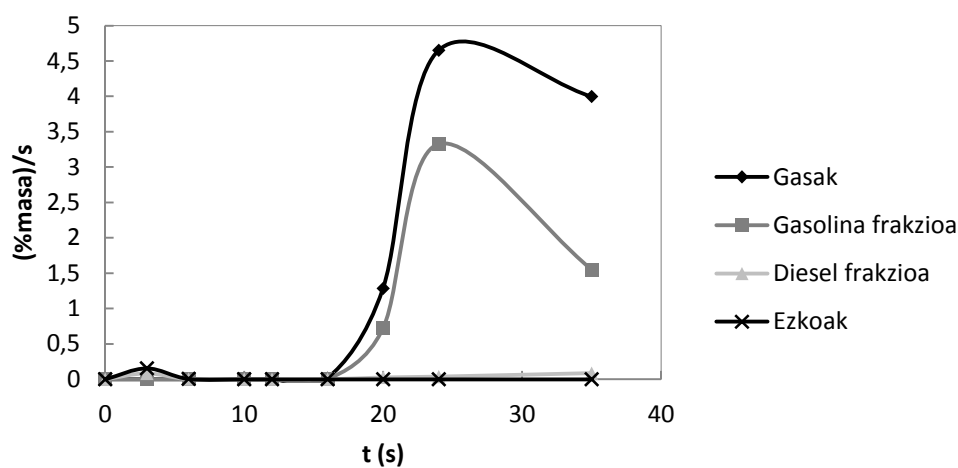


4.8. Irudia. PP “tupper garden”-ren gasen ekoizpen abiaduraren bilakaera pirolisian zehar

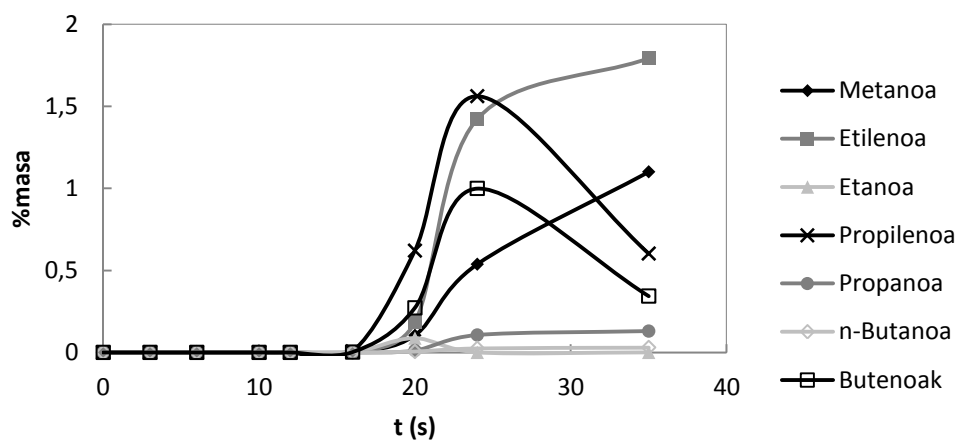


4.9. Irudia. PP “tupper garden”-ren gasolina frakzioaren ekoizpenaren bilakaera.

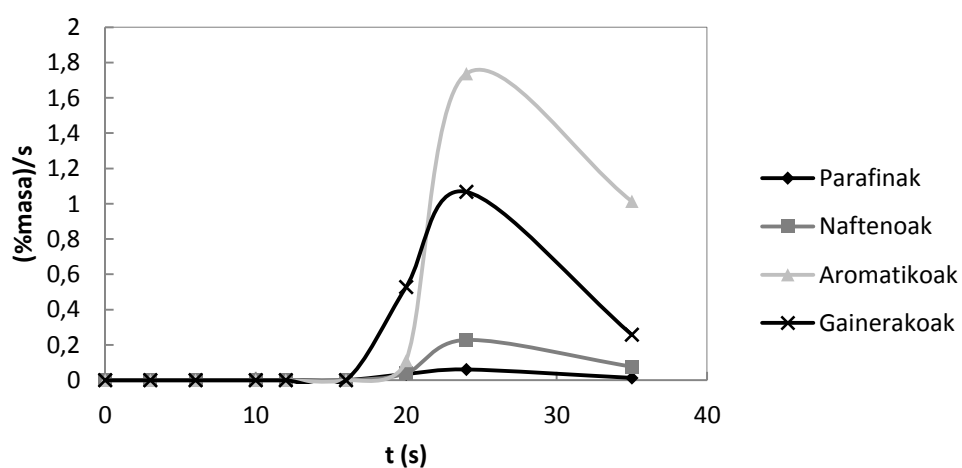
4.2.2.2. PP “tapa zuria”



4.10. Irudia. PP “tapa zuria”-ren lump bakoitzaren ekoizpen abiaduraren bilakaera

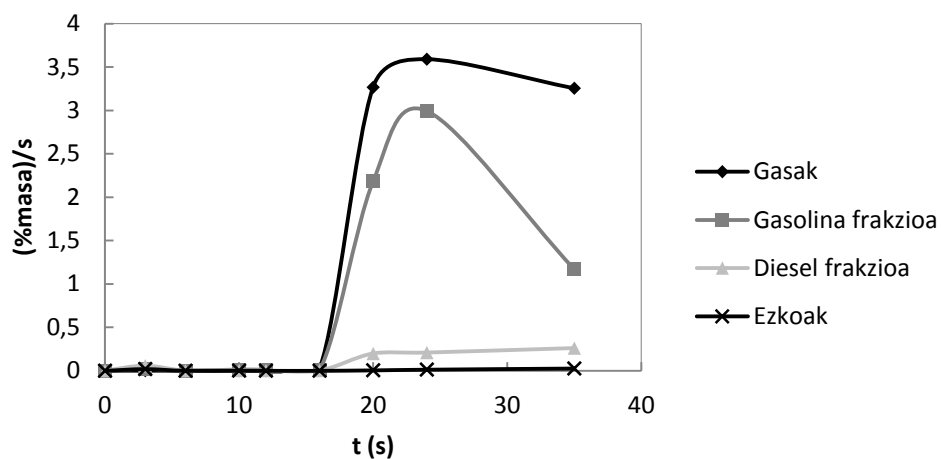


4.11. Irudia. PP “tapa zuria”-ren gasen ekoizpen abiduraren bilakaera.

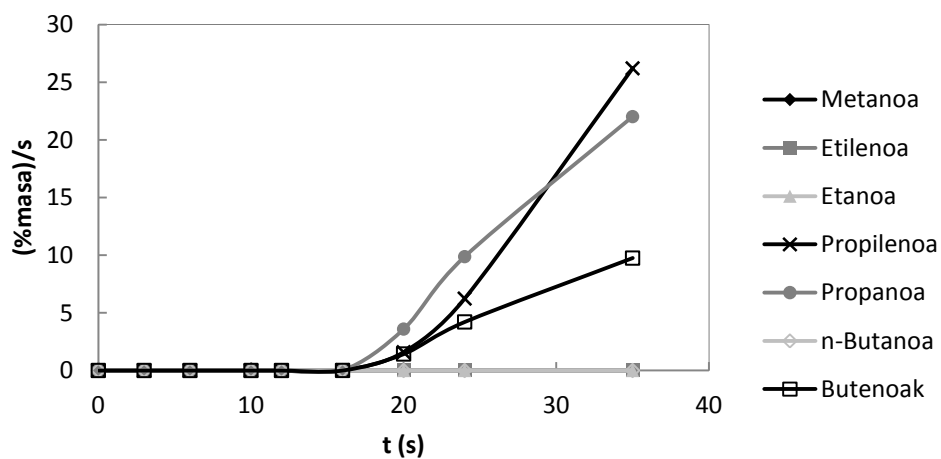


4.12. Irudia. PP “tapa zuria”-ren gasolina frakzioaren denborarekiko bilakaera.

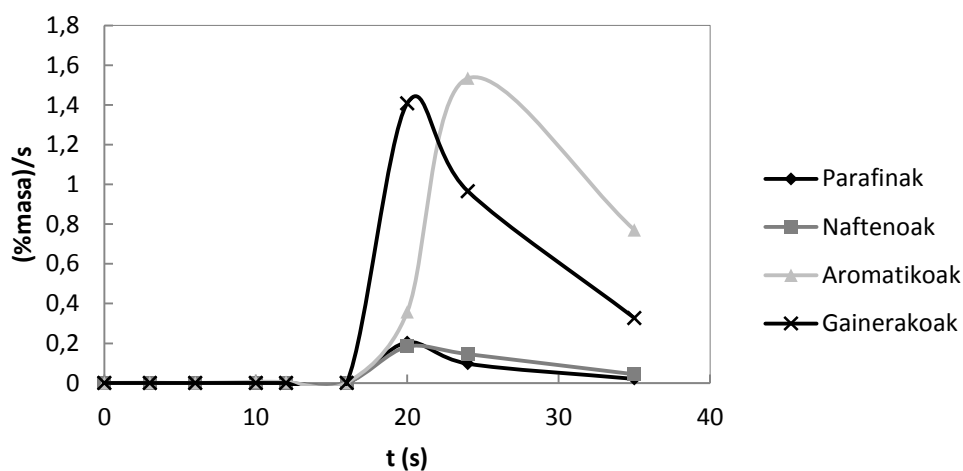
4.2.2.3. PP “tupper zuria”



4.13. Irudia. PP “tupper zuria”-ren lump bakoitzaren ekoizpen abiaduraren bilakaera.

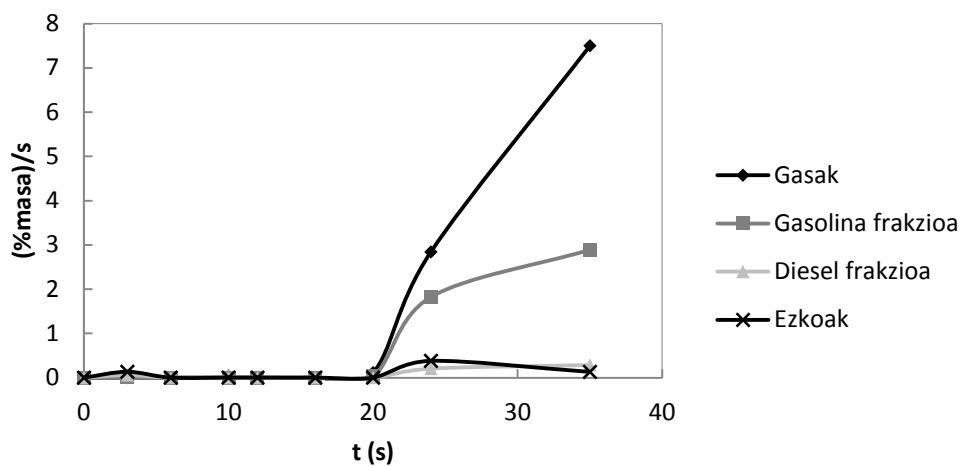


4.14. Irudia. PP “tupper zuria”-ren gas bakoitzaren ekoizpen abiaduraren bilakaera.

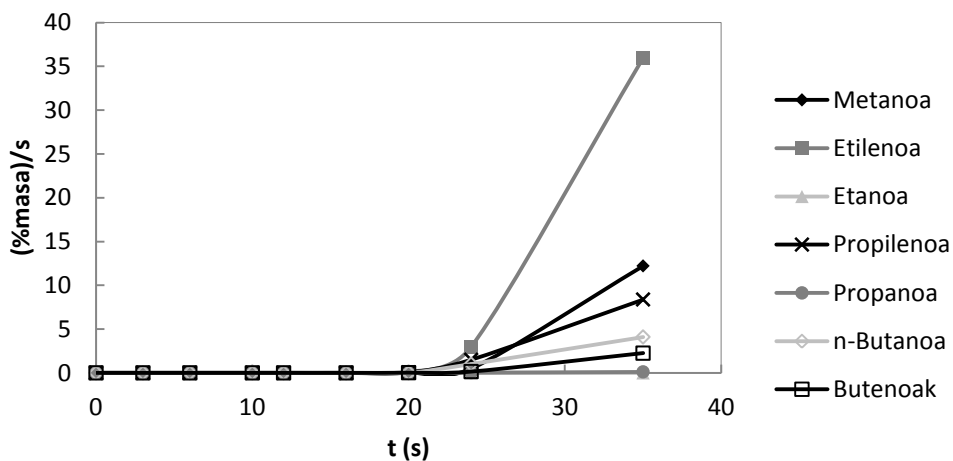


4.15. Irudia. PP “tupper zuria”-ren gasolina frakzioaren bilakaera.

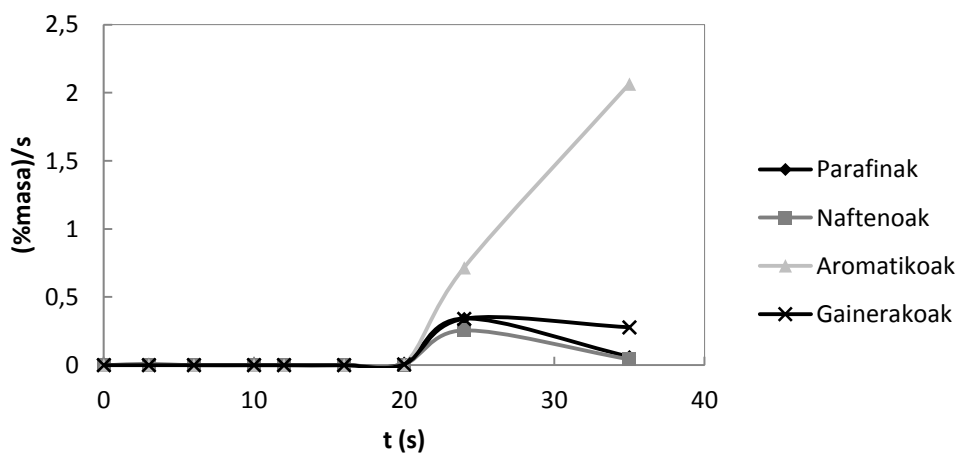
4.2.2.4. HDPE “xaboia”



4.16. Irudia. HDPE “xaboia”-ren lump bakoitzaren denborarekiko bilakaera.

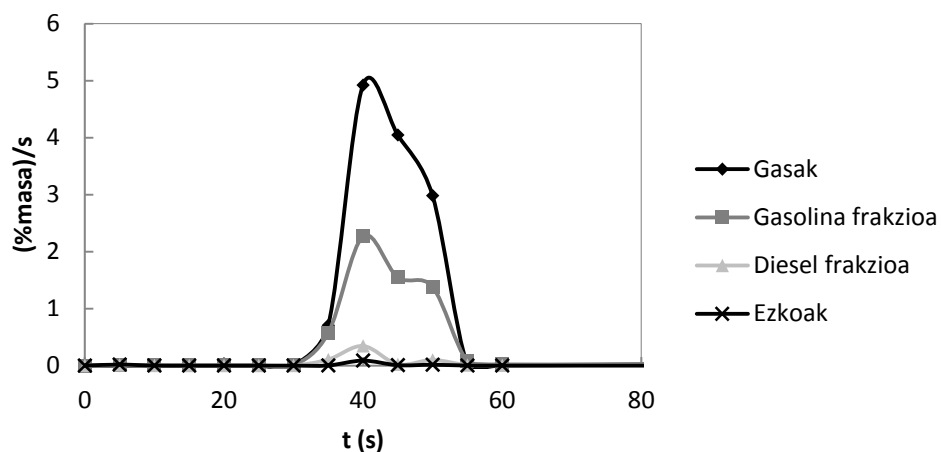


4.17. Irudia. HDPE “xaboia”-ren gas bakoitzaren ekoizpenaren denborarekiko bilakaera.

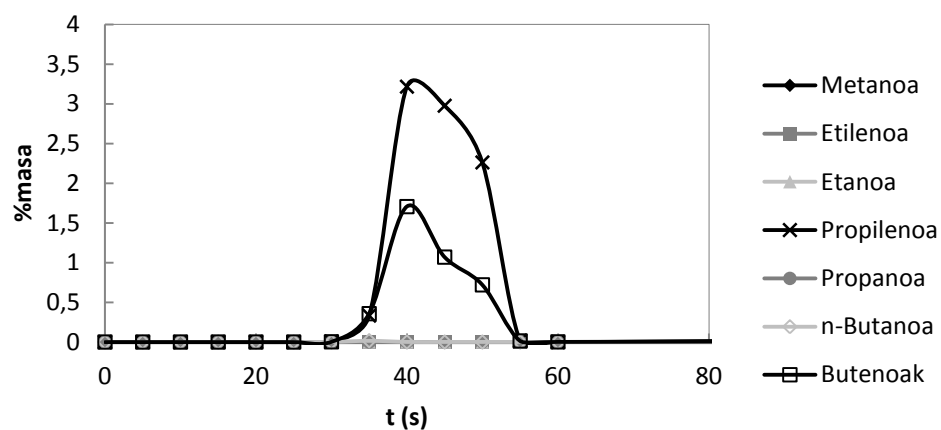


4.18. Irudia. HDPE “xaboia”-ren gasolina frakzioaren denborarekiko bilakaera.

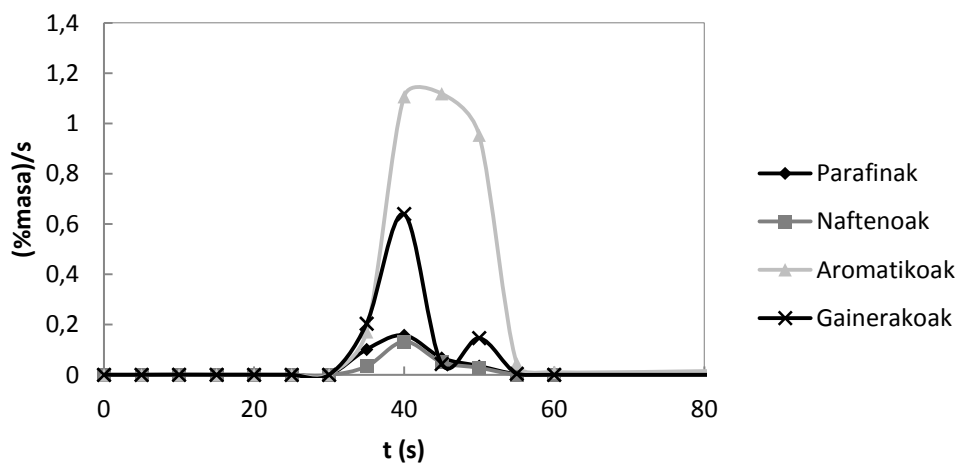
4.2.2.5. HDPE “jogurta”



4.19. Irudia. HDPE “jogurta”-ren lump bakoitzaren ekoizpen abiaduraren bilakaera.

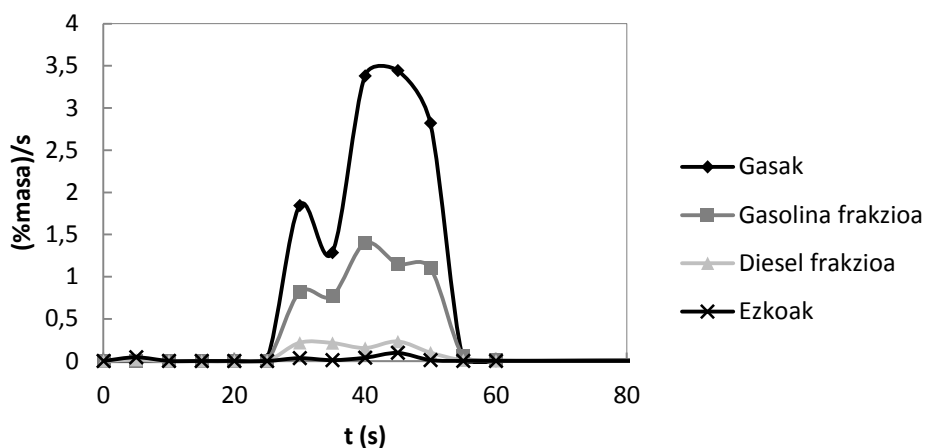


4.20. Irudia. HDPE “jogurta”-ren gasen ekoizpen abiaduraren bilakaera.

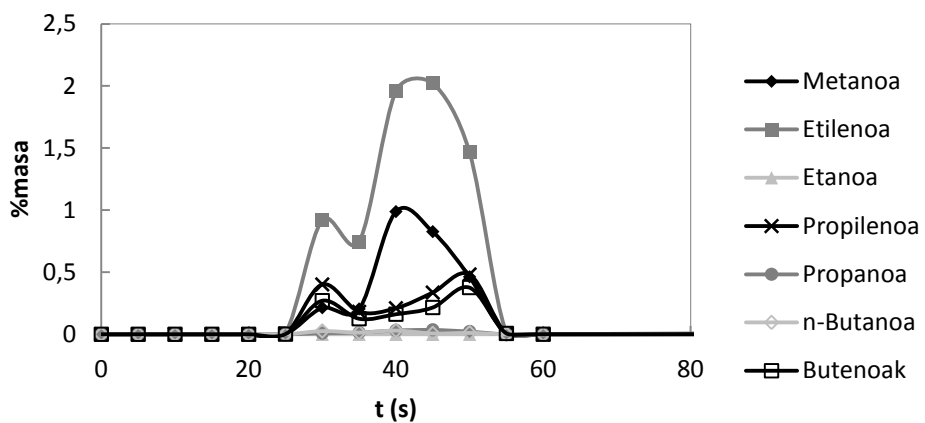


4.21. Irudia. HDPE “jogurta”-ren gasolina frakzioaren denborarekiko bilakaera.

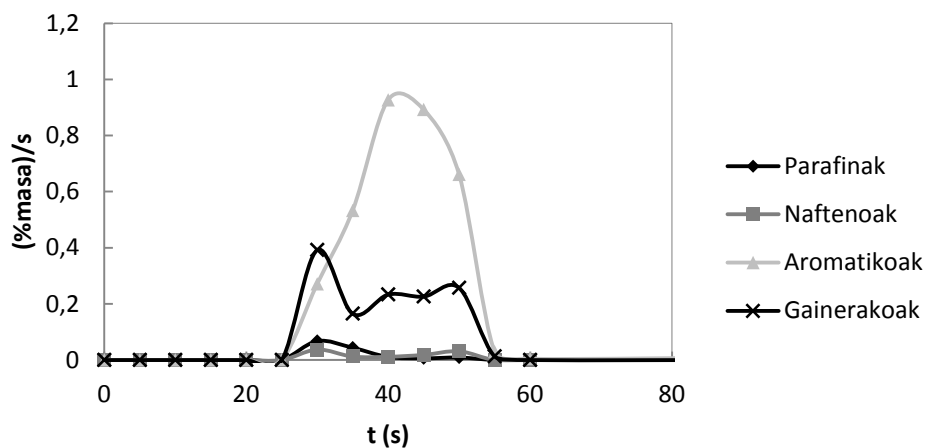
4.2.2.6. HDPE “lixiba”



4.22. Irudia. HDPE “lixiba”-ren lump bakoitzaren ekoizpen abiduraren bilakaera.

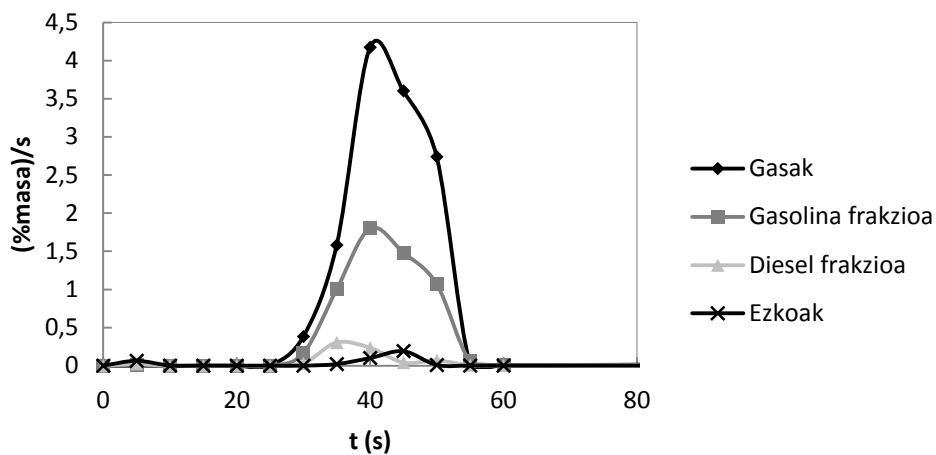


4.23. Irudia. HDPE “lixiba”-ren gas bakoitzaren ekoizpen abiduraren bilakaera.

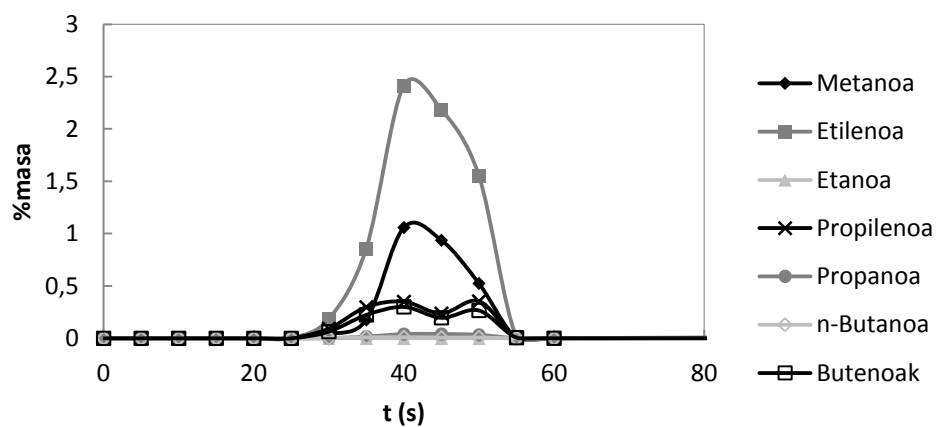


4.24. Irudia. HDPE “lixiba”-ren gasolina frakzioaren ekoizpen abiaduraren bilakaera.

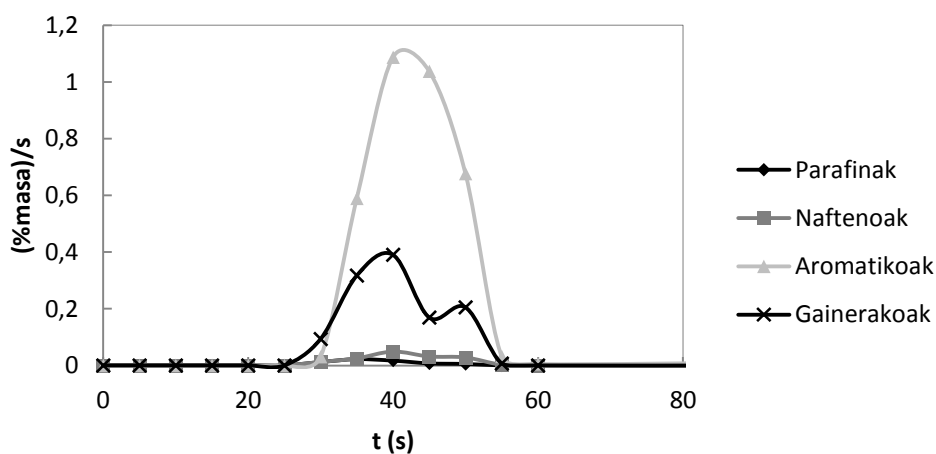
4.2.2.7. HDPE “jogurt handia”



4.25. Irudia. HDPE “jogurt handia”-ren lump bakoitzaren ekoizpen abiaduraren bilakaera.



4.26. Irudia. HDPE “jogurt handia”-ren gas bakoitzaren ekoizpen abiaduraren bilakaera.



4.27. Irudia. HDPE “jogurt handia”-ren gasolina frakzioaren ekoizpen abiduraren bilakaera.

5. ONDORIOAK

5.1. EKIPOAREN FUNTZIONAMENDUA

Programmable storage sample interface ekipoa berria izan da eta martxan jartzerakoan instalatzeaz gain arazo batzuk konpondu behar izan dira.

Arazo handiena laginen karga eta injekzio etapen artean ekipoen balbulen konfigurazioa aldatzean dagoela ikusi da. 3.2. Irudian ikusten denez “load” eta “inject” etapen artean “prewash” etapa dago. Etapa honen helburua lagina GC-ra bidali baino lehen laginak igaro beharreko lerroa garbitzea da. Izan ere, ekipoa lerro bera erabiltzen du laginak begiztetan gordetzeko eta gero laginak GC-ra bidaltzeko. Horregatik karga eta injekzio etapa horien artean lerro hori garbitu egin behar da, *Pyroprobe* ekipotik irtendako produktuak dauzkalako. Baina “prewash” posizioan GC-ra doan lerroa “V2” balbulan lehenago *Pyroprobe*-ko produktuak eraman dituen lerroaren posizio berean dago. Lerroaren zati txiki horretan lehenago egon ahal izan diren produktuak GC-ra doaz zuzenean eta honek interferentziak sortu ditzake.

Hau ekiditeko azken lagina denbora luzean hartu da, jada biala *Pyroprobe*-tik kanpo egon denean. Honela *Pyroprobe*-ko produktuak daramatzen lerroa garbi egon da (eraman dezakeena tutuan geratu ahal izan diren arrastoak baino ez dira, gainerako gutzia helioa) eta aldaketa egiterakoan lerroaren zati txiki horretan metaturiko produktuek interferentziarik ez egitea lortzen da.

Honetaz gain, 4.2. atalean azaldutako moduan, ezkoen beherakada txiki bat ikusi da lehenengo laginetik aurrera, begiztetan gordetako laginen zati txiki bat kondentsatuta geratu direlako. Hau *programmable storage sample interface* ekipoen berezko muga bat da. Dena den saiakuntza hauetan ezkoak oso gutxi izan dira eta ez da arazo nabarmenik gertatu, lehen esan bezala begiztetan geratutakoak ondo garbitu direlako.

Eragozpen txiki hauek ez dute arazo handirik sortu (atzerapenak bakarrik) eta ekipo berriak pirolisi prozesuaren zinetika aztertzeke aukera ematen du, lan honetan hasi eta jarraitzeko egin beharrekoa.

5.2. PATROIEN ANALISIA

Prozedura esperimentalean arazoa egon da hasieran patroien identifikaziorako laginak hartzeko denbora ezartzean. Lagina *Pyroprobe*-ra sartzerakoan konposatu hegazkorrenak oso azkar lurruntzen dira eta hau dela eta haien identifikazioa zaila da. Horregatik konposatu hegazkorren analisia egiten bada denbora laburrean hartu behar da lagina, saiakuntza errepikatu behar ez izateko, purga eta purga osteko itxaronaldia ahalik eta gehien laburtzeaz gain.

Bestalde *interface*-an lagin bakoitzarentzako egokia den tenperatura jarri behar da, kondentsatu ez dadin, baina erreakzio kimikorik eman barik, patroien analisiaren emaitzetan azaldu den moduan. Beraz irakite puntua altua daukan laginen bat sartu behar izatekotan ahal dela konposatu arinago baten disolbatu behar da. Hau egin ezin izatekotan eta tenperatura altuan lan egitea derrigorrezkoa bada konposatu gutxi dauzkan lagina sartzea komeni da, honela kromatograman gailur gutxiago egongo direlako eta errezago bereizi ahalko direlako

sartutako patroienak eta isomerizazio eta krakeo erreakzioen ondorioz sortutako konposatuena.

Bestalde, lehen esan bezala, isoparafina eta olefinen erretentzio denborak ezin izan dira identifikatu, beraz aurrerago lan honekin jarraitzeko hau egin beharko da.

Honetaz gain kromatografoaren seinalean gailur bakoitzaren azalera gailur horri dagokion konposatuaren masa frakzioarekiko proportzionala dela suposatzen da. Hurbilketa hau bibliografian egokitzatzen da, baina hala ere konposatu nagusietan (metanoa eta olefina arinetan) hau betetzen dela egiaztatzen beharko litzateke lanarekin aurrera jarraitzean.

5.3. PLASTIKO DESBERDINEN PIROLISIA

Plastiko bakoitzak zinetika nahiko desberdina daukala ikusi da lan honetan, baina eta printzipioz mota bereko plastikoak izan (nahiz eta mas molekular, adarkadura eta beste hainbat ezaugarri oso desberdin eduki ditzaketan).

PP-aren kasuan pirolisia azkarrago eman da eta HDPE-aren kasuan beranduago (nabarmen gainera). Pirolisia beranduago emateaz gain HDPE-an pirolisia denbora luzeagoan ere eman da. Hau da, polimeroa krakeatzen beranduago hasi da eta hasi eta gero ere denbora gehiago behar izan du. Bi polimero hauen arteko desberdintasuna hidrokarburo katearen adarkadurak dira (PP adarkatua da eta HDPE lineala edo ia adarkadurarik gabekoa behintzat). Emaitzetan ikusi denaren arabera polimero adarkatuen kateak askoz errezago apurtzen dira.

Plastiko batzuetan ez da pirolisi prozesuaren zinetika ondo ikusi aurreikusitakoa baino beranduago eman delako. Ikerketa honekin jarraitzeko plastiko hauen azterketa egokia egin behar da.

Lortutako datu hauekin (masa frakzioaren denborarekiko eboluzioa) parametro zinetikoen kalkulua egin daiteke (aktibazio energia eta konstante aurreesponentziala). Dena den hau ez da egin, lanaren helburua ekipoa martxan jarri, kalibrazioa egin eta pirolisiaren zinetikaren joerak ezagutzeko zentratu delako. Gainera kasu batzuetan (2., 3. eta 4. plastikoak) produktuen eraketa ez da parametro zinetikoak kalkulatzeko zehaztasun nahikoaz lortu.

Produktu mota desberdinak (parafinak, aromatikoak...) sortzeko abiaduran, ordea, ez da alde nabarmenik egon, plastiko bakoitzean gutxi gora behera batera sortzen dira produktu guztiak. Kasu guztietan aromatikoek ekoizpen maximoa gainerako konposatuak baino zertxobait beranduago lortu dutela ikusi da, baina aldea 5 s ingurukoa izan da eta gainerakoek ekoizpena ere maximoetik hurbil egon denean izan da.

Plastiko bakoitzaren pirolisian sortu diren konposatuei dagokienez desberdintasun nabarmenak ikusi dira, 4.2. Taulan ikusi daitezkeenak. Batzuetan etilenoa izan da nagusi eta beste batzuetan propilenoa. Hau polimero kateen egituren arteko desberdintasunei zor zaie, baina ez da jatorri zehatza jakin.

6. NOMENKLATURA

α : degradazio faktorea

E: pirolisiaren aktibazio energia ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

k_0 : Arrhenius-en ekuazioko konstante aurreesponentziala (s^{-1})

n: ekuazio zinetikoaren ordena

R: gas idealen konstantea ($8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T: temperatura (K)

t: denbora (s edo min)

W, W_0 , W_∞ : plastikoaren masa t unean, plastikoaren masa hasieran, plastikoaren masa amaieran (pirolisi prozesua eman ostean) (mg, g)

7. BIBLIOGRAFIA

Aguado, J., Serrano, D. (1999). *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.

APME, Association of Plastic Manufacturers in Europe (2004). *Good practices guide on waste plastics recycling. A guide for local and regional authorities*.

Chattopadhyay, J., Kim, C., Kim, R., Daewon, P. (2008). *Korean Journal of Chemical Engineering*. 25, 1047

Conesa, J. A. (1996). *Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados*, Doktorego Tesia. Universidad de Alicante, Alicante.

Conesa, J. A., Marcilla, A., Caballero, J. A., Font, R. (2001). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 58, 617.

Ding, F., Xiong, L., Luo, C., Zhang, H., Chen, X. (2012). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94, 83

EC, DGENV. European Comission, DG Environment (2011). *Plastic Waste in the Environment, Final Report*.

Elordi, G. (2010). *Pirólisis térmica y catalítica de poliolefinas en un reactor de spouted bed cónico*, Doktorego Tesia. Euskal Herriko Unibertsitatea, Leioa.

Gao, Z., Amasaki, I., Masahiro, N. (2003). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 1.

Kaminsky, W. (1993). *Journal de Physique IV*, 3, 1543.

Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., Valkai, I. (2009). *Fuel Processing Technology*, 90, 1032.

Noreña, L., Aguilar, J., Múgica, V., Gutiérrez, M., Torres, M. (2012). *Material Recycling-Trends and Perspectives*, 151.

Panda, A. K., Singh, R. K., Mishra, D. K. (2010). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 233.

Pinto, F., Costa, P., Gulyurtu, I., Cabrita, I. (1999). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 39.

Serrano, J. A. (2014). *Eguneroko jarduneko plastikoen pirolisia*, Gradu Amaierako Lana. Euskal Herriko Unibertsitatea, Leioa.

Westerhout, R. W. J., Kuipers, J. A. M., van Swaaij, W. P. M. (1998). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 841.

Williams, P. T., Bagri, R. (2004). *International Journal of Energy Research*, 28, 31.

Williams, P. T., Slaney, E. (2007). *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 754.

Williams, P. T., Williams, E. A. (1998). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 107.