



# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

## **EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE PLÁSTICOS DE POLIPROPILENO RECICLADO COMO FUENTE ALTERNATIVA DE COMBUSTIBLES**

**CATERINE ISABEL DONOSO QUIMBITA**

Trabajo de Titulación modalidad: Proyectos de Investigación y Desarrollo, presentado ante el Instituto de Posgrado y Educación Continua de la ESPOCH, como requisito parcial para la obtención del grado de:

**MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA APLICADA**

**Riobamba - Ecuador**

Julio 2019



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**CERTIFICACIÓN:**

EL TRIBUNAL DE TRABAJO DE TITULACIÓN CERTIFICA QUE:

El Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, titulado “EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE PLÁSTICOS DE POLIPROPILENO RECICLADO COMO FUENTE ALTERNATIVA DE COMBUSTIBLES”, de responsabilidad de la Srta. Caterine Isabel Donoso Quimbita ha sido prolijamente revisado y se autoriza su presentación.

Tribunal:

\_\_\_\_\_  
Ing. Segundo Hugo Calderón MSc.  
**PRESIDENTE**

\_\_\_\_\_  
*[Firma]*  
FIRMA

\_\_\_\_\_  
Ing. Carolina Montero Calderón PhD.  
**DIRECTOR**

\_\_\_\_\_  
*[Firma]*  
FIRMA

\_\_\_\_\_  
Ing. Trino Javier Romero PhD.  
**MIEMBRO**

\_\_\_\_\_  
*[Firma]*  
FIRMA

\_\_\_\_\_  
Ing. Santiago Guerra Salcedo MSc.  
**MIEMBRO**

\_\_\_\_\_  
*[Firma]*  
FIRMA

Riobamba, Julio 2019

## DERECHOS INTELECTUALES

Yo, Caterine Isabel Donoso Quimbita, declaro que soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en el **Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo**, y que el patrimonio intelectual generado por la misma pertenece exclusivamente a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.



Caterine Isabel Donoso Quimbita

No. Cédula: 0502507536

## **DEDICATORIA**

El presente trabajo de investigación es dedicado a Dios quien hace posible todo. Y a cada una de las personas que me alientan a diario para cumplir mis metas y cuyo amor, preocupación, paciencia y esfuerzo ha permitido la culminación del mismo.

Lo logramos.

## AGRADECIMIENTO

La gratitud es la memoria del corazón.

*Lao Tsé*

Un merecido e infinito agradecimiento a Dios, a mi madre, a mis hermanas, a mi hermano y a Bolívar principalmente. Su empatía hacia mi bienestar me ha permitido mantenerme en la carrera de la vida y superar mis limitaciones con un esfuerzo permanente a fin de disfrutar la cosecha.

A Paul Palmay, Carolina Montero, Trino Romero y Santiago Guerra, quienes con sus conocimientos impulsaron mi interés hacia la investigación y mi gusto por este maravilloso proyecto.

## CONTENIDO

<b>CONTENIDO</b> .....	v
<b>RESUMEN</b> .....	xi
<b>ABSTRACT</b> .....	xiii
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>CAPÍTULO I</b> .....	3
<b>1. MARCO REFERENCIAL</b> .....	3
1.1. Problema de investigación .....	3
1.1.1 Planteamiento del problema.....	3
1.1.2 Formulación del problema .....	4
1.1.3 Preguntas directrices .....	4
1.2. Justificación de la investigación.....	4
1.2.1 Justificación Teórica .....	4
1.2.2 Justificación Práctica.....	5
1.3. Objetivos .....	6
1.3.1 Objetivo General .....	6
1.3.2 Objetivos específicos .....	6
1.4. Hipótesis.....	6
<b>CAPÍTULO II</b> .....	7
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	7
2.1. Residuos plásticos.....	8
2.1.1 Introducción .....	8
2.1.2 Pirólisis del polipropileno .....	9
2.1.3 Caracterización del polipropileno .....	10
2.1.3.1 Poder Calórico Superior (PCS) .....	10
2.1.3.2 Análisis elemental .....	11
2.1.3.3 Análisis Termogravimétrico.....	11
2.1.3.4 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....	12
2.2. Pirólisis.....	13
2.2.1 Cinética y mecanismo de pirólisis.....	14
2.2.2 Factores que afectan la distribución de productos .....	15
2.2.2.1 Temperatura: .....	15
2.2.2.2 Tipo de resina:.....	16
2.2.2.3 Velocidad de calentamiento: .....	16

2.2.2.4	Humedad: .....	16
2.2.2.5	Presión:.....	16
2.2.2.6	Tiempo de residencia: .....	17
2.2.3	Pirólisi Flash .....	17
2.2.4	Pirólisis Lenta .....	17
2.2.5	Carbonización .....	19
2.3.	Productos de la pirólisis del polipropileno.....	20
2.4.	Modelado Cinético.....	24
2.4.1	Mecanismo de reacción termocatalítica .....	28
<b>CAPÍTULO III.....</b>		<b>30</b>
<b>3.</b>	<b>METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>30</b>
3.1.	Diseño de la investigación .....	30
3.2.	Tipo de investigación .....	30
3.3.	Métodos y Técnicas de investigación .....	30
3.4.	Técnicas e instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios.....	31
3.4.1	Técnicas de recolección de datos primarios y secundarios .....	31
3.4.2	Instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios .....	31
3.5.	Población y muestra .....	31
3.5.1	Tamaño de la muestra .....	31
3.6.	Planteamiento de la hipótesis .....	32
3.7.	Identificación de variables .....	32
3.7.1	Variables independientes .....	32
3.7.2	Variables dependientes.....	32
3.8.	Procedimiento experimental.....	32
3.8.1	Reducción de tamaño .....	32
3.8.2	Análisis Termogravimétrico.....	32
3.8.3	Análisis Elemental de los componentes de los residuos de polipropileno .....	34
3.8.4	Poder Calórico Superior.....	35
3.8.5	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) .....	35
<b>CAPÍTULO IV .....</b>		<b>37</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>37</b>
4.1.	Caracterización físico-química.....	37
4.1.1	Análisis elemental de residuos sólidos de polipropileno.....	39
4.1.2	Ensayo del Poder Calórico Bruto (PCB).....	40
4.1.2.1	Determinación del Poder Calórico Superior (PCS).....	41

4.1.3	Espectroscopía de infrarrojo .....	42
4.1.4	Análisis Termogravimétrico (TG y DTG) .....	49
4.2.	Modelado cinético de la pirólisis térmica de residuos de polipropileno .....	52
4.2.1.	Modelo cinético 1: Basado en el método de Friedman (FR).....	54
4.2.2	Modelo cinético 2: Basado en el método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) ...	57
4.3.2	Modelo cinético 3: Basado en el método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) .....	60
4.3.	Ajuste y validación estadística de los modelos cinéticos .....	63
4.3.3	Varianza total ( $\sigma^2$ ).....	64
4.3.3.1	Varianza primaria o intergrupos ( $\sigma_i^2$ ).....	64
4.3.3.2	Varianza error o intragrupos ( $\sigma_e^2$ ).....	64
4.3.4	Confiabilidad (C) .....	65
4.3.5	Función objetivo error (FOE).....	65
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	76
	<b>RECOMENDACIONES</b> .....	79
	<b>GLOSARIO</b> .....	80
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	
	<b>ANEXOS</b>	

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1-2.</b>	Datos cinéticos sobre algunas resinas.....	15
<b>Tabla 2-2.</b>	Balance de masa de la pirólisis flash del PP.....	17
<b>Tabla 3-2.</b>	Balance de masa de la pirólisis lenta del PP.....	18
<b>Tabla 4-2.</b>	Parámetros característicos de la pirólisis lenta del PP (Método Dinámico)....	18
<b>Tabla 5-2.</b>	Composición de los gases de pirólisis de plásticos simples.....	21
<b>Tabla 6-2.</b>	Resumen de métodos empleados para la determinación de parámetros.....	26
<b>Tabla 7-2.</b>	Propiedades cinéticas de reacción del craqueo térmico de diferentes polímeros.....	27
<b>Tabla 1-4.</b>	Análisis elemental de muestras de polipropileno reciclado.....	39
<b>Tabla 2-4.</b>	PCS determinado mediante la correlación de Gaur-Reed y PCB experimental.....	41
<b>Tabla 3-4.</b>	Prueba de significancia e intervalos de confianza para el PCB calculado y experimental de muestras de PP reciclado.....	42
<b>Tabla 4-4.</b>	Bandas representativas de los espectros FT-IR de muestras de polipropileno reciclado.....	47
<b>Tabla 5-4.</b>	Información de la cinética de polipropileno y polietileno de alta densidad.....	51
<b>Tabla 6-4.</b>	Parámetros cinéticos obtenidos a partir del Modelo cinético 1 (FR).....	57
<b>Tabla 7-4.</b>	Parámetros cinéticos obtenidos a partir del Modelo cinético 2 (KAS).....	60
<b>Tabla 8-4.</b>	Parámetros cinéticos obtenidos a partir del Modelo cinético 3 (FWO).....	61
<b>Tabla 9-4.</b>	Energía de activación de la muestra M1 obtenida por los métodos de FR, KAS y FWO para valores determinados de conversión.....	62
<b>Tabla 10-4.</b>	Energía de activación de la muestra M2 obtenida por los métodos de FR, KAS y FWO para valores determinados de conversión.....	62
<b>Tabla 11-4.</b>	Energía de activación de la muestra M3 obtenida por los métodos de FR, KAS y FWO para valores determinados de conversión.....	63
<b>Tabla 12-4.</b>	Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo cinético 1 (FR).....	66
<b>Tabla 13-4.</b>	Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo cinético 2 (KAS).....	68
<b>Tabla 14-4.</b>	Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo cinético 3 (FWO).....	70

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-2.</b>	Código de Identificación de Resinas (RIC).....	9
<b>Figura 2-2.</b>	Mecanismo de fisuración Rice-Kossiakoff para PP .....	10
<b>Figura 3-2.</b>	Curva termogravimétrica.....	12
<b>Figura 4-2.</b>	Espectros FT-IR de las ceras derivadas de la pirólisis de HDPE, LDPE .....	13
<b>Figura 5-2.</b>	Rendimiento (%) de los productos de la pirólisis lenta del PP (a); .....	19
<b>Figura 6-2.</b>	Rendimiento (%) de los productos de la pirólisis lenta del PP.....	20
<b>Figura 7-2.</b>	Cromatograma GC-MS de los productos del polipropileno isotáctico a.....	22
<b>Figura 8-2.</b>	Transferencia intramolecular de un radical y la formación de oligómeros en polímeros de vinilo.....	23
<b>Figura 1-4.</b>	Mezcla de láminas cortadas de sillas, envases, tapas y contenedores de botellas de bebidas alcohólicas.(Muestra 1).....	38
<b>Figura 2-4.</b>	Retazos de cubiertas para techos (Muestra 2).....	38
<b>Figura 3-4.</b>	Pellets transparentes comercializados (Muestra 3).....	
	469	
<b>Figura 4-4.</b>	Espectro FT-IR corregido de la muestra M1.....	44
<b>Figura 5-4.</b>	Espectro FT-IR corregido de la muestra M 2.....	45
<b>Figura 6-4.</b>	Espectro FT-IR corregido de la muestra M 3.....	46
<b>Figura 7-4.</b>	TG y DTG de residuos de polipropileno, a 30°C min <sup>-1</sup> .....	50
<b>Figura 8-4.</b>	Conversión de residuos de polipropileno, a 30°C min <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 9-4.</b>	Regresión lineal de la cinética de degradación térmica a 30°C min <sup>-1</sup> , Modelo cinético 1 (FR).....	56
<b>Figura 10-4.</b>	Regresión lineal de la cinética de degradación térmica a 30°C min <sup>-1</sup> , Modelo cinético 2 (KAS).....	59
<b>Figura 11-4.</b>	Ajuste modelo cinético 1 (FR), muestra M1 .....	67
<b>Figura 12-4.</b>	Ajuste modelo cinético 1 (FR), muestra M2 .....	67
<b>Figura 13-4.</b>	Ajuste modelo cinético 1 (FR), muestra M3 .....	68
<b>Figura 14-4.</b>	Ajuste modelo cinético 2 (KAS), muestra M1 .....	69
<b>Figura 15-4.</b>	Ajuste modelo cinético 2 (KAS), muestra M2 .....	69
<b>Figura 16-4.</b>	Ajuste modelo cinético 2 (KAS), muestra M3 .....	70
<b>Figura 17-4.</b>	Ajuste modelo cinético 3 (FWO), muestra M1 .....	71
<b>Figura 18-4.</b>	Ajuste modelo cinético 3 (FWO), muestra M2 .....	71
<b>Figura 19-4.</b>	Ajuste modelo cinético 3 (FWO), muestra M3 .....	72
<b>Figura 20-4.</b>	Comparativo DTG experimental vs DTG modelos, muestra M1.....	73

<b>Figura 21-4.</b>	Comparativo DTG experimental vs DTG modelos, muestra M2.....	74
<b>Figura 22-4.</b>	Comparativo DTG experimental vs DTG modelos, muestra M3.....	75

## **LISTA DE ANEXOS**

- ANEXO A. Análisis Termogravimétrico (TG y DTG)
- ANEXO B. Resultados de caracterización físico-química
- ANEXO C. Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo cinético 1
- ANEXO D. Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo cinético 2
- ANEXO E. Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo cinético 3
- ANEXO F. Ajuste del Modelo cinético1 para DTG experimental vs DTG calculado
- ANEXO G. Ajuste del Modelo cinético2 para DTG experimental vs DTG calculado
- ANEXO H. Ajuste del Modelo cinético3 para DTG experimental vs DTG calculado
- ANEXO I. Energía de activación calculada vs conversión

## RESUMEN

El objetivo de la presente investigación fue evaluar la idoneidad de los residuos plásticos de polipropileno reciclado como fuente alternativa de combustibles. Para la investigación se empleó un analizador termogravimétrico TGA 1 STAR System, en el cual se ensayó muestras entre 11 y 15 miligramos, con un tamaño de partícula aproximado de 1 mm; fueron sometidas a una tasa de calentamiento constante de  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , en una atmósfera de nitrógeno. Los resultados muestran una temperatura de degradación térmica que osciló entre  $450^{\circ}\text{C}$  y  $478^{\circ}\text{C}$ , tiempo de residencia de 17 minutos para una conversión del 98.83%, energía de activación  $189\text{ kJ mol}^{-1}$ , de primer orden de reacción y factor pre-exponencial de  $0.1523\text{ s}^{-1}$ . Los parámetros cinéticos fueron evaluados empleando el método de Friedman para la propuesta del modelo. La presencia de resinas combinadas con el polipropileno y aditivos como el 2,4-Di-terbutil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il) fenol, modifican la cinética de degradación térmica del polipropileno, aunque no de manera significativa respecto a los resultados reportados por otros autores para el polipropileno virgen. Lo que evidencia la necesidad de disponer de un modelo cinético fundamentado en el ajuste de los puntos experimentales, previo a la implementación en un reactor a escala piloto o industrial.

**Palabras clave:** <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <POLIPROPILENO>, <TERMOGRAVIMETRÍA>, <PIRÓLISIS TÉRMICA>, <ECUACIÓN DE ARRHENIUS>, <MODELO CINÉTICO>, <COMBUSTIBLES>

26 JUN 2019

*re*

16.47

## ABSTRACT

The objective of this research work was to evaluate the suitability of recycled polypropylene plastic waste as an alternative fuel source. For this investigation, a TGA 1 STAR System thermogravimetric analyzer was used, in which samples were tested between 11 and 15 milligrams, with a particle size of approximately 1 mm; were subjected to a constant heating rate of  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , in a nitrogen atmosphere. The results show a temperature of thermal degradation that oscillated between  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $478\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the permanence time is 17 minutes for the conversion of 98.83%, an activation energy  $189\text{ kJ mol}^{-1}$ , of the first reaction order and a pre-exponential factor of  $0.1523\text{ s}^{-1}$ . The kinetic parameters were evaluated using the Friedman method for the model proposal. The presence of resins combined with polypropylene and additives such as 2,4-Di-tert-butyl-6- (5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl) phenol, modify the thermal degradation kinetics of polypropylene, although not in a significant way with respect to the results reported by other researchers for virgin polypropylene. This demonstrates the essential requirement to have a kinetic model based on the adjustment of the experimental points, prior to the implementation in a pilot or industrial scale reactor.

**Keywords:** <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <POLYPROPYLENE>, <THERMOGRAVIMETRY>, <THERMAL PYROLYSIS>, <ARRHENIUS EQUATION>, <KINETIC MODEL>, <FUELS>



## INTRODUCCIÓN

La recuperación energética de los residuos de polipropileno (PP) y otros polímeros reciclables mediante pirólisis térmica, es una tecnología de coprocesamiento reconocida en la gestión de residuos sólidos post-consumo (NTE INEN 2634, 2012). El reciclaje de residuos plásticos se divide en cuatro categorías: primario, secundario, terciario y cuaternario. El reciclaje primario se fundamenta en el reuso de los plásticos conservando las propiedades iniciales. El secundario es de tipo mecánico, comprende operaciones de fundición, molienda y reformado. El terciario transforma residuos plásticos en productos petroquímicos de alto valor agregado y materias primas para combustibles; mientras que el cuaternario se fundamenta en la combustión e incineración para recuperar energía de los residuos, sin embargo genera CO<sub>2</sub> y material particulado. Por tanto, es de interés el estudio de las condiciones de operación del reciclaje terciario, esto combinado con el futuro agotamiento de los combustibles fósiles y nuevas exigencias en cuanto a calidad en los combustibles, es la pauta para el estudio de fuentes alternativas o complementarias a partir de resinas poliméricas recicladas (Wong H.W. y cols., 2001).

El analizador termogravimétrico (TGA) permite evaluar la pérdida de masa de muestras de residuos de polipropileno reciclado, en función de cambios de temperatura, empleando tasas de calentamiento constantes o variables en atmósferas inertes y constituye un método económico y eficaz para conocer la cinética del proceso de degradación térmica de los polímeros. Los resultados asociados a este tipo de estudios son de gran importancia, debido a que se obtiene información útil para el diseño y optimización de reactores para pirólisis a escala piloto o industrial, y también son necesarios en el desarrollo de modelos cinéticos del proceso de degradación térmica (Melgar A. y cols., 2008).

Diversos autores han estudiado los fenómenos más importantes que tienen lugar durante un proceso termogravimétrico de pirólisis de polímeros vírgenes (Aboulkas A. y cols., 2010); sin embargo, en Ecuador no se ha estudiado el fenómeno de desintegración térmica de residuos de polipropileno reciclado, considerando que dichos materiales fueron sometidos a esfuerzos mecánicos y térmicos diversos según el uso para el que fueron desarrollados, o presentan algún tipo de aditivo que modifica sus propiedades; aspectos que justifican el estudio.

En el presente estudio se analiza cuál es la influencia de la composición de los residuos de polipropileno reciclado en los parámetros cinéticos ajustados mediante la ecuación de Arrhenius, energía de activación (E) y factor pre-exponencial (A); sometiendo las muestras a

una tasa de calentamiento constante de  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en una atmósfera inerte de nitrógeno y correlacionándolo con un modelo de reacción única en fase sólida bajo condiciones no isotérmicas, empleando el método diferencial isoconversional de Friedman (FR) y contrastándolo con el método propuesto por Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Aboulkas A. y *cols.*, 2010).

# CAPÍTULO I

## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1. Problema de investigación

#### 1.1.1 *Planteamiento del problema*

De acuerdo con la información obtenida del Programa Nacional de Gestión Integral de Desechos Sólidos (PNGIDS) realizado por el Ministerio del Ambiente en Ecuador, para el año 2017 se estimó que la generación de residuos sólidos sería de 4 139 512 Mg año<sup>-1</sup> lo que representa una producción per cápita (PPC) de 0.73 kg hab<sup>-1</sup>día<sup>-1</sup>.

El propósito del PNGIDS es establecer procesos para la gestión integral y sostenible de los residuos sólidos a través de los Gobiernos Autónomos Descentralizados (GAD's) municipales a fin de potenciar el reciclaje y aprovechamiento de residuos en el país.

El 61% de los residuos generados corresponde a residuos orgánicos; 11% plástico; 9.4% papel y cartón; 2.6% vidrio; 2.2% chatarra; y el restante 13.3% representan otros residuos. De los 221 GAD's en el Ecuador, el 20% (44) disponen en rellenos sanitarios sus residuos y el restante 80% (177) dispone en botaderos.

De este modo, se pretende implementar procesos de agregación de valor a los residuos con base en diferentes lineamientos, como el: Waste to Energy (W2E), que consiste en el aprovechamiento energético mediante la implementación de procesos de transformación del potencial calórico de los residuos. Los resultados del estudio propuesto por el Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables (INER) sobre la implementación del programa W2E en el Ecuador, muestran que el país tiene un potencial de transformar residuos a energía de 18 467 MWh año<sup>-1</sup> (Narváez, R., Vargas, G., y Espinoza, F., 2013).

En Ecuador, no se han publicado trabajos sobre la reacción de descomposición térmica de residuos plásticos, como el polipropileno reciclado. Así mismo, no se ha empleado técnicas analíticas como la termogravimetría, la cual permite evaluar a escala de laboratorio las condiciones cinéticas adecuadas para el aprovechamiento energético de este tipo de residuos; y

disponer de la información necesaria para un posterior escalamiento a nivel piloto o industrial de las reacciones de pirólisis. Este procedimiento evita el trabajar de forma empírica e ineficiente en reacciones que pretende el aprovechamiento energético de los residuos.

A nivel mundial, se han llevado a cabo numerosos estudios sobre la cinética de pirólisis de plásticos vírgenes, y la mayoría de estos estudios parten del supuesto de que la reacción puede describirse mediante un modelo de enésimo orden (Ceamanos J., *al.*, 2002), lo que provoca que los parámetros de Arrhenius se desvíen de valores reales.

Problemática que puede ser atenuada mediante la evaluación de la aplicación de los residuos plásticos de polipropileno reciclado como fuente alternativa de combustibles.

### ***1.1.2 Formulación del problema***

En Ecuador, los residuos plásticos de polipropileno constituyen agentes contaminantes medio ambientales debido a la dificultad de degradarse a condiciones atmosféricas, y no se han analizado las posibilidades de uso como fuente alternativa de combustibles.

### ***1.1.3 Preguntas directrices***

- ¿Cómo se relaciona el poder calórico y la energía de activación de los residuos plásticos de polipropileno reciclado con su idoneidad como fuente alternativa de combustibles?
- ¿Qué orden de reacción le corresponde a la descomposición térmica de los residuos plásticos de polipropileno reciclado, respecto al polipropileno virgen?
- ¿Cómo influye la composición química de los residuos plásticos de polipropileno reciclado en la temperatura de descomposición térmica?

## **1.2. Justificación de la investigación**

### ***1.2.1 Justificación Teórica***

Se han llevado a cabo muchos estudios sobre la cinética de pirólisis de los residuos plásticos, y la mayoría de estos estudios parten del supuesto de que la reacción puede describirse mediante un modelo de enésimo orden (Ceamanos J., *y cols.*, 2002), generando que los parámetros de Arrhenius se desvíen de valores reales.

No se dispone de suficientes estudios para la identificación del modelo de reacción de la pirólisis de polietileno y polipropileno reciclados. La mayor parte de investigadores han determinado el modelo de la reacción de descomposición térmica de estos residuos a condiciones isotérmicas (Kim S., y cols., 2008, Aboulkas A., y cols., 2010). Sin embargo, la presente investigación busca identificar modelos de reacción en condiciones dinámicas o no isotérmicas empleando métodos de ajuste desarrollados para procesos de descomposición isotérmica basados en la ecuación de Arrhenius.

### ***1.2.2 Justificación Práctica***

El estudio de la cinética de descomposición es una herramienta importante para el desarrollo del reciclaje de polímeros a escala industrial (Aboulkas A., y cols., 2010), es el primer paso para un diseño adecuado de cualquier reactor de pirólisis. La determinación de los parámetros cinéticos del proceso de descomposición térmica mediante técnicas termogravimétricas permite el desarrollo del proceso de valorización de polietileno y polipropileno, que son los componentes mayoritarios de los residuos plásticos domésticos.

En estos últimos años la reutilización eficiente de este tipo de residuos tiene importancia creciente a nivel mundial, debido a la demanda de reciclaje de recursos y a la protección del medio ambiente. Durante mucho tiempo, los residuos plásticos han sido dispuestos principalmente en vertederos o incinerados, sin embargo estos procesos no son totalmente aceptables en el marco de la actual política internacional, que se centra en la recuperación eficiente de la materia prima y la energía (Aboulkas A., y cols., 2010).

La pirólisis y la gasificación son procesos prometedores para una óptima transformación de los residuos plásticos en energía. La pirólisis de los plásticos, se basa en la descomposición de polímeros a diferentes temperaturas (Kiran N., y cols., 2000), para la obtención de combustibles, gases y/o energía, y con la reducción de los residuos como ventaja adicional (Bockhorn H., y cols., 1999).

El presente trabajo servirá como fundamento teórico para establecer el comportamiento de la reacción de descomposición térmica de los residuos plásticos de polipropileno, permitirá evaluar el efecto de las variables de operación: velocidad de calentamiento y flujo de aire, y determinar la factibilidad de emplear este tipo de residuos a escala piloto para la producción de combustibles.

### **1.3. Objetivos**

#### ***1.3.1 Objetivo General***

Evaluar la idoneidad de los residuos plásticos de polipropileno reciclado como fuente alternativa de combustibles.

#### ***1.3.2 Objetivos específicos***

Para cumplir el objetivo general, los objetivos específicos son:

- Determinar la temperatura de descomposición de tres tipos de residuos plásticos de polipropileno reciclado como fuente alternativa de combustibles, mediante la técnica analítica de termogravimetría.
- Cuantificar la composición total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre; y los grupos funcionales mayoritarios de tres tipos de residuos plásticos de polipropileno reciclado, mediante análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) respectivamente.
- Evaluar la energía de activación y poder calórico de tres tipos de residuos plásticos de polipropileno reciclado, para selección de las de mejores condiciones de operación en caso de diseño de reactor para obtención de combustibles.
- Comparar el modelo cinético de la degradación térmica del polipropileno reciclado con el de polipropileno virgen, reportados por algunos investigadores en trabajos previos.

### **1.4. Hipótesis**

El uso de los residuos plásticos de polipropileno como fuente alternativa de combustibles, permitirá la reducción de contaminantes.

## CAPÍTULO II

### 2. MARCO TEÓRICO

Estudios previos han evaluado la cinética de la pirólisis térmica de algunos materiales reciclados. Skodras y cols. (2006), estudiaron algunos desechos como la biomasa para la recuperación de energía. El estudio termogravimétrico se fundamentó en un estudio dinámico no isotérmico a presión ambiente, en el que se evaluó el efecto de las tasas de calentamiento (5, 20, 50 y 100°C min<sup>-1</sup>); para el modelado de la cinética se consideró tres reacciones paralelas de primer orden.

Según datos de la revisión bibliográfica de Westerhout, R. W.J., y cols., (1997), la pirólisis del polipropileno a temperatura inferior a los 450°C presenta una cinética de reacción de primer orden para un rango de conversión de 70 a 90%. Sin embargo, la variación en los datos cinéticos reportados por otros autores es significativa, lo cual se debe muy probablemente al uso de modelos cinéticos simples de primer orden para interpretar los datos experimentales en un rango de conversión mucho más amplio.

Grammelis., y cols., (2009), indican que la mayoría de plásticos excepto el PVC presenta una curva DTG (derivada de masa vs T respecto al tiempo) con un sólo pico, lo que muestra que la pirólisis sucede en un sólo paso y no como un mecanismo.

El modelo propuesto por Westerhout, R. W.J., y cols., (1997), denominado modelo de disociación de cadena aleatoria (RCD), es aplicable para todo el rango de conversión, en este modelo se observa la influencia de parámetros importantes, como el peso molecular, la extensión de la ramificación y la cinética de la pirólisis. También permite calcular el espectro de productos primarios del proceso de pirólisis. Se concluye que las mezclas de polímeros presentan una cinética de pirólisis similar a la de los polímeros vírgenes (Westerhout, R. W.J., y cols., 1997).

Hsi W y cols. (2008), consideran al polipropileno como uno de los materiales con potencial de ser utilizado como fuente de combustibles al someterlo a pirólisis térmica o catalítica. La investigación determinó que la temperatura de descomposición es de 420°C, alcanzando una conversión del 60% en 90 minutos.

Aboulkas y cols. (2010), consideran relevante el estudio de la cinética de pirólisis de los polímeros, a fin de escalar la reacción a nivel industrial. Los resultados de la investigación se obtuvieron a condiciones no isotérmicas para el polietileno de alta y baja densidad, así como también para el polipropileno. La energía de activación se evaluó mediante los métodos isoconversionales propuestos por Friedman, Kissinger–Akahira–Sunose y Flynn–Wall–Ozawa.

Pyle y Zaror (1984), indican que los primeros estudios donde se combinan ecuaciones de conducción de calor en un sólido pirolizable con las de generación de calor, considerando una cinética de primer orden, datan de 1946. Este modelo básico se utilizó más tarde por varios investigadores, siendo modificado para incorporar los efectos de convección interna y propiedades de transporte. Sin embargo otros modelos propuestos resultaron poco útiles desde el punto de vista ingenieril a causa de sus complicaciones matemáticas.

Según Kiang J. K. Y. y cols. (1980), las constantes para una reacción de pirólisis de primer orden del polipropileno atáctico e isotáctico son  $3.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $4.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente, evaluadas a  $388^\circ\text{C}$ ; y las correspondientes energías de activación son 56 y 51  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

## **2.1. Residuos plásticos**

### **2.1.1 Introducción**

Los residuos plásticos de producción se generan durante la fabricación de plásticos vírgenes a partir de materias primas como el petróleo, gas natural, sal, entre otros; y de la conversión de plásticos en productos plásticos.

Tanto los residuos de producción como los de transformación son fácilmente identificables y recogidos y gestionados por profesionales de la chatarra que descubren y desarrollan aplicaciones y salidas de mercado que permiten el uso de resinas secundarias con especificaciones menos estrictas y menos definidas.

La cantidad de residuos plásticos generados es todavía considerablemente menor que la de los plásticos producidos. La mayoría de los residuos plásticos se encuentran en los residuos sólidos urbanos (RSU), así como en los flujos de residuos procedentes de la distribución, la agricultura, la construcción y la demolición, los muebles y enseres domésticos, la automoción, la electrónica y la electricidad o las aplicaciones médicas.

Cada vez son más los flujos de residuos que se introducen en esta ruta, mediante obligaciones de recuperación y cuotas mínimas de reciclado. Bajo la presión de la legislación representada por el TULSMA, el reciclado de productos de embalaje ha aumentado drásticamente desde 1995.

Estos símbolos identifican el tipo de resina que está constituyendo el recipiente en el que se ha colocado el símbolo. Este código en la actualidad ha sido normado por la ASTM bajo la denominación de WK20632, Práctica para Marcar productos plásticos para su identificación en la reutilización y el reciclaje, como se muestra en la Figura 1-2.



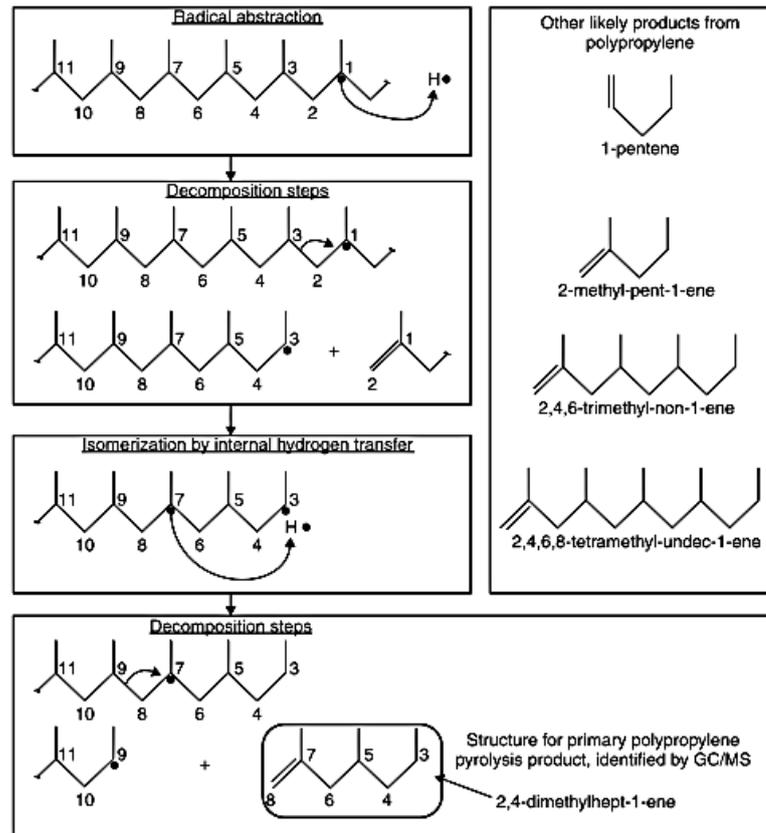
**Figura 1-2.** Código de Identificación de Resinas (RIC)

Fuente: ASTM WK20632, (2008)

### 2.1.2 Pirólisis del polipropileno

Los productos líquidos de la pirólisis del polipropileno (PP) contienen principalmente olefinas que se asemejan al esqueleto molecular del PP, es decir, hidrocarburos ramificados. Una característica distintiva de la pirólisis del PP es la formación predominante de una determinada olefina C9 en el producto de pirólisis. El nivel de este compuesto identificado como 2,4-dimetilhept-1-eno puede llegar hasta el 25%. También están presentes las olefinas C5, C6, varias olefinas C15 y algunas olefinas C21.

Los sitios de carbono terciario en PP permiten la división y reordenación fácil de la cadena de acuerdo con el mecanismo de agrietamiento Rice-Kossiakoff que se muestra en la Figura 2-2. El gas no condensable de la pirólisis del PP contiene niveles elevados de propileno, isobutileno y n-pentano. En comparación con el polietileno (PE), el PP produce menos residuos de coque y más productos líquidos, pero con un mayor contenido de volátiles.



**Figura 1-2.** Mecanismo de fisuración Rice-Kossiakoff para PP

Fuente: Scheirs J., (2006)

En el proceso de pirólisis del PP se prefiere la transferencia de radicales intramoleculares a intermoleculares, por lo que predomina la formación de oligómeros bajos, sesgando la distribución del número de carbono hacia el extremo ligero del espectro destilado. En consecuencia, el aceite de pirólisis de PP es mucho más volátil que el de PE, descomponiéndose principalmente a través de la transferencia de radicales intermoleculares. La estructura isoalcanica del PP se mantiene en los productos de descomposición térmica, por lo que el octanaje del aceite de pirólisis es típicamente alto.

### 2.1.3 Caracterización del polipropileno

#### 2.1.3.1 Poder Calórico Superior (PCS)

La capacidad energética de un residuo está contenida en el Poder Calórico Superior, esta propiedad determina la energía disponible en el residuo y está relacionada directamente con el contenido de humedad. Se expresa como el contenido energético liberado por un material cuando este es quemado en aire (López, 2013, p. 16), el poder calorífico se puede expresar de dos formas:

El Poder Calorífico Superior (PCS) es el calor desprendido por un kilogramo de residuo, su valor se mide en la bomba calorimétrica. La combustión se realiza a volumen constante y el agua de combustión se recoge de forma líquida. Su valor depende de la humedad de la muestra.

Poder Calorífico Inferior (PCI) es el calor desprendido por un kilogramo de residuo, en una combustión en la que el agua del combustible se desprende en forma de vapor. Por lo tanto el PCI resulta ser menor que el PCS y a mayor humedad del combustible mayor resulta ser esta diferencia. (Camps & Marcos, 2008, p. 62).

#### *2.1.3.2 Análisis elemental*

Técnica de análisis cuantitativo que permite determinar el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) presente en muestras orgánicas e inorgánicas, tanto sólidas como líquidas, que no posean calcio ni fósforo. Mediante este análisis se realiza la determinación del contenido de estos elementos en las muestras estudiadas, lo que es esencial para la determinación de la composición química de los materiales. (LABTE, 2013).

#### *2.1.3.3 Análisis Termogravimétrico*

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura. Este análisis permite obtener la curva de pérdida de masa o curva termogravimétrica (TG) y la curva termogravimétrica derivativa (DTG). (Conesa, 2000). Además permite realizar el análisis inmediato y análisis cinético de la combustión y pirólisis de residuos.

La metodología de caracterización basada en un análisis termogravimétrico TGA, permite determinar simultáneamente el análisis inmediato y el constitucional, por deconvolución de la señal DTG, derivada de la señal TGA, el análisis elemental y la potencia calorífica mediante correlaciones empíricas basadas en los resultados obtenidos en el análisis TGA.

En la Figura 3-2 se encuentra representada la curva en la que se evidencian los contenidos de las diferentes composiciones de la muestra y las zonas de temperatura en las que se descomponen.

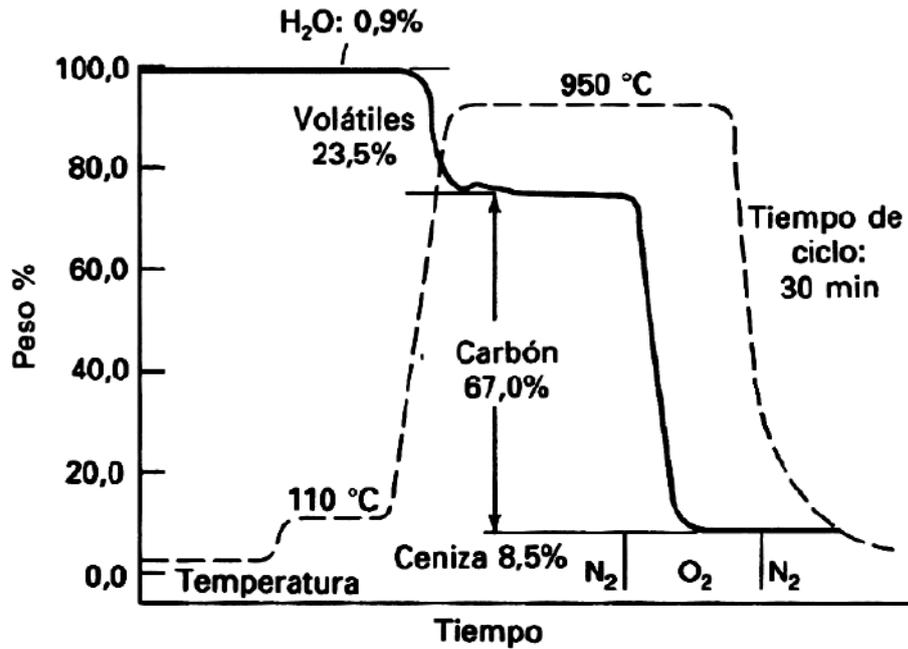
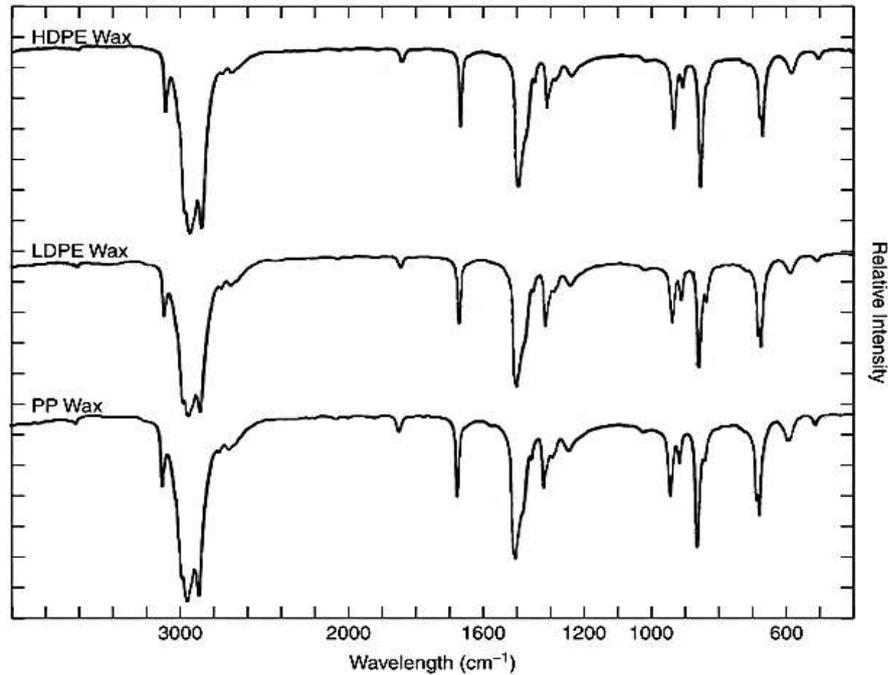


Figura 2-2. Curva termogravimétrica

Fuente: Skoog D.A., (2002)

#### 2.1.3.4 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

El aceite y la cera procedentes del reciclado de materias primas de plásticos tienen usos potenciales, ya sea como uso directo como combustible, para su posterior transformación en combustibles sustitutivos refinados del petróleo de mayor calidad o como materia prima química, por lo cual, el análisis detallado del aceite y cera es importante. El análisis de infrarrojos como la espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) proporciona un amplio análisis de los grupos químicos que se encuentran en los aceites y la cera. Del mismo modo, el rango de peso molecular de los aceites muestra el potencial de destilación de los aceites para producir combustibles refinados. El análisis de los aceites en cuanto a su potencial como combustibles directamente utilizables requiere pruebas estándar desarrolladas para la industria petrolera como: caracterización de cenizas de combustibles, análisis inmediato, elemental, poder calorífico y discriminación de azufre, además de análisis químico por ICP-OES para la determinación de la composición de las cenizas de un combustible. La identificación detallada de los compuestos individuales en el aceite y ceras requiere técnicas analíticas como la cromatografía de líquidos y gases acoplados a un espectrómetro de masas. La Figura 4-2 muestra que los plásticos polialquenos, HDPE, LDPE y PP, arrojan resultados muy similares, esto debido a que sus estructuras poliméricas son muy similares y es probable que sus degradaciones térmicas produzcan compuestos similares en el aceite y cera.



**Figura 3-2.** Espectros FT-IR de las ceras derivadas de la pirólisis de HDPE, LDPE y PP

Fuente: Kaminsky W., (1988)

El pico a  $3050\text{ cm}^{-1}$  es una indicación de la presencia de vibraciones de estiramiento  $=\text{C-H}$  típicas de los grupos funcionales del alqueno. Los picos entre  $3000$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia de grupos funcionales  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  y  $\text{C-H}$  que son indicativos de especies alifáticas como alcanos. El pico de absorbancia  $\text{C}=\text{C}$  entre  $1625$  y  $1675\text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia de grupos alqueno en el aceite y cera. La presencia de picos en la región de  $1350 - 1500\text{ cm}^{-1}$  son debido a las vibraciones de deformación de los enlaces  $\text{C-H}$  confirman la presencia de grupos alifáticos. Los picos situados a  $980$  y  $920\text{ cm}^{-1}$  representan las vibraciones de estiramiento y deformación del  $\text{CH}$  de las estructuras alquénicas. Dos picos entre  $720$  y  $730\text{ cm}^{-1}$  indican deformaciones cíclicas  $\text{C-H}$  que sugieren deformaciones aromáticas o más probables  $-\text{CH}_2$  que se ha dividido debido a la interacción en largas cadenas moleculares que representan la presencia de largas cadenas de oligómeros (Kaminsky W., 1988).

## 2.2. Pirólisis

La pirólisis es una técnica de reciclaje terciario capaz de convertir los residuos plásticos en combustibles, monómeros u otros materiales valiosos mediante procesos de craqueo térmico y catalítico. Este método puede aplicarse para transformar tanto termoplásticos como

termoestables en combustibles y productos químicos de alta calidad, además, permite el tratamiento de residuos plásticos mezclados y no lavados.

La descomposición química de los materiales orgánicos por calor en ausencia de oxígeno se llama pirólisis, y cuando estas reacciones tienen lugar bajo la presión del gas de hidrógeno se denomina también hidrólisis. La pirólisis e hidropirólisis se lleva a cabo típicamente en el rango de temperaturas de 400 a 800°C y por debajo de 500 a 1500 psi de presión del gas hidrógeno.

La pirólisis transforma los materiales orgánicos en carbón, una pequeña cantidad de aceites, gases y cenizas. Los gases combustibles producidos durante la pirólisis de la materia orgánica incluyen monóxido de carbono, hidrógeno, metano, dióxido de carbono, agua y otros hidrocarburos complejos, como etano, etileno, propano, propeno, butano, buteno y otros hidrocarburos. La temperatura y la velocidad de calentamiento tienen una influencia considerable en el proceso de pirólisis y se puede controlar para producir los productos sólidos, gaseosos y líquidos deseados.

La pirólisis a velocidades de calentamiento muy lentas junto con una temperatura final baja, maximizan el rendimiento de los sólidos. Una pirólisis lenta o convencional tiene lugar a velocidades de calentamiento moderadas en el rango de 20 a 100°C min<sup>-1</sup> y a una temperatura máxima de 600°C, a estas condiciones produce cantidades casi iguales de sólidos, líquidos y gases. Mientras que una pirólisis rápida o flash tiene lugar a velocidades de calentamiento muy altas de aproximadamente 100 a 1000°C s<sup>-1</sup> y a temperaturas inferiores a 650°C y con un enfriamiento rápido que conduce a la formación de productos principalmente líquidos.

### ***2.2.1 Cinética y mecanismo de pirólisis***

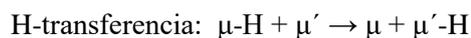
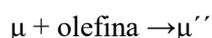
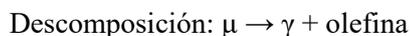
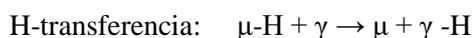
El estudio de la cinética y el mecanismo de pirólisis tienen un interés científico considerable, en relación con el comportamiento térmico de las moléculas orgánicas, la composición precisa de las moléculas o copolímeros, incluidas las irregularidades, como los defectos estructurales y la incorporación de moléculas iniciadoras y secuestrantes de radicales, utilizadas para controlar el peso molecular. Algunos resultados importantes se muestran en la Tabla 1-2 (Bockhorn H., y cols., 1999).

**Tabla 1-2:** Datos cinéticos sobre algunas resinas

Type of resin	Melting point, (°C)	Density	Temperature range (°C)	Maximum rate of decomposition at (°C)	<i>E</i> (kJ/mol)	Apparent reaction order, <i>n</i>
PA 6	218–224	1.12	310–450	415	211	~1
PS	110	1.05	320–415	355	172	1.04
PVC	>140	1.4	210–350 (I) 350–500 (II)	250–280 (I) 425 (II)	140 290	1.5 1.8
HDPE	134	0.954	340–500	475	262	0.83
PP	163	0.91	340–460	425	190	0.3
PET	260	1.41	360–410	400		

Fuente: Bockhorn H., *y cols.*, (1999).

Los mecanismos de pirólisis son demasiado complejos y variados según lo mencionado por Buekens, A., (2006). El mecanismo de agrietamiento térmico propuesto es un tipo de mecanismo de radicales libres de tipo Rice-Herzfeld. Usando las notaciones  $\gamma$  y  $\mu$ , respectivamente, para un radical reactivo, principalmente dedicado a la abstracción de H y para un radical más grande, principalmente en descomposición, se puede escribir un esquema simple como para describir la cinética y el mecanismo de la pirólisis a alta temperatura:



## 2.2.2 Factores que afectan la distribución de productos

### 2.2.2.1 Temperatura:

La temperatura se divide en tres niveles; baja: 400°C, media: 500 a 600°C y alta: mayor a 600°C. Los productos más viscosos se obtienen a presiones altas y temperatura de 400°C. El proceso de pirólisis puede suceder desde los 300°C en resinas termosensibles hasta menos de 300°C (Jung CG., y Fontana A., 2006).

#### 2.2.2.2 Tipo de resina:

Es determinante para conocer el tipo y estructura de los hidrocarburos obtenidos durante la pirólisis.

#### 2.2.2.3 Velocidad de calentamiento:

La velocidad de calentamiento es una variable determinante para favorecer el rendimiento de productos sólidos, líquidos y gaseosos según el interés. Según la velocidad de calentamiento empleada para la degradación térmica de una resina, se distinguen tres tipos de pirólisis:

- **Carbonización:** Si la pirólisis se realiza a bajas velocidades de calentamiento, temperatura baja y mayor tiempo de residencia. A estas condiciones se disminuye la generación de metano, propano y etano; valores que son inferiores a los obtenidos por pirólisis flash.
- **Pirólisis lenta:** Los tiempos de residencia se encuentran en el orden de horas o días. Los productos de su degradación térmica dependen de la reacción química que se lleve a cabo.
- **Pirólisis rápida:** Sucede a altas velocidades de calentamiento, temperaturas bajas y tiempos de residencia cortos; favoreciendo la formación de la fracción líquida.
- **Pirólisis flash:** Sucede a altas velocidades de calentamiento, el incremento de temperatura favorece la fracción gaseosa, pero disminuye la líquida.

#### 2.2.2.4 Humedad:

Si la muestra contiene algún grado de humedad, la energía será usada para la evaporación del agua y el proceso de pirólisis será prematuro; en cuanto a este parámetro algunos autores como Aboulkas A., y cols., 2008, reportan un porcentaje de humedad del 7.3%. Existen otros estudios en los que reportan una humedad del 0% para el polipropileno (Grammelis P., y cols., 2009), definiendo de este modo un rango de referencia para esta propiedad.

#### 2.2.2.5 Presión:

El rango de operación para la pirólisis de residuos plástico oscila desde condiciones de vacío como  $10^{-8}$  atmósferas reportadas por Madorsky S. L., (1964); condiciones ambientales como las evaluadas por Grammelis P., y cols., (2009). Presiones elevadas favorecen la producción de gases no condensables, mientras que la fracción de productos líquidos disminuye.

### 2.2.2.6 Tiempo de residencia:

Valores típicos de tiempos de residencia para los diferentes tipos de pirólisis son: Carbonización en el orden de horas o días, pirólisis flash menor a un segundo y pirólisis al vacío de dos a treinta segundos, según lo reportado por Bridgwater A. V. and Bridge S. A., (1991).

### 2.2.3 Pirólisis Flash

La pirólisis flash del PP se realiza a temperaturas superiores a 500°C. El balance de masa a diferentes temperaturas se presenta en la Tabla 2-2.

**Tabla 2-2.** Balance de masa de la pirólisis flash del PP

Conditions		Parameters		Mass balance			References
Reactor type	$p$ (atm)	$T$ (°C)	$m$ (g)	G (%)	L (%)	S (%)	
FB	1	510		6.3	93.7	0	7
FB	1	550	3	6.5	69.8		8
FB	1	740		49.6	48.8	1.6	11
FB	1	760		51.4	46.9	1.7	11

FB: Lecho fluidizado por sus siglas en inglés (FB)

**Fuente:** Bridwaer A.V. and Bridge S.A., (1991)

Estos resultados muestran que para temperaturas en el rango de 750°C, las proporciones de las tres fases producidas son constantes. Las fracciones líquidas y gaseosas son cercanas al 50%, mientras que la fracción sólida es inferior al 2%.

### 2.2.4 Pirólisis Lenta

Los tiempos de residencia se encuentran en el orden de horas o días. Los productos de su degradación térmica dependen de la reacción química que se lleve a cabo. A temperaturas más bajas, según Williams P. T., y Williams E. A., (1998) los principales productos de la pirólisis son el etileno, propano, propeno y buteno. En la pirólisis lenta, los experimentos se realizan a temperatura y masa constante como se muestra en la Tabla 3-2.

**Tabla 3-2.** Balance de masa de la pirólisis lenta del PP

Conditions		Parameters		Mass Balance			References
Reactor type	$p$ (atm)	$T$ (°C)	$m$ (g)	G (%)	L (%)	S (%)	
TGA	$10^{-8}$	328	0.006	1.5	6.7	91.8	23
TGA	$10^{-7}$	400	1	14.5	65.7	19.8	24
TGA	$10^{-8}$	410	0.006	11.2	85.2	3.6	23
TGA	1	410	0.04			65	25
TGA	1	420	0.04			42	25
TGA	1	430	0.04			25	25
TGA	1	440	0.04			10	25
TGA	1	450	0.04			1	25
TGA	$10^{-8}$	500	0.006	17.5	82.1	0.4	23
Static		700	3	13.6	84.4	0.2	16

Static: fixed-bed (batch static reactor)

Fuente: Williams P. T., y Williams E. A., (1998)

En la Tabla 4-2 se muestra el intervalo de temperatura para la descomposición del PP definido entre las temperaturas T5 y T95 Cuando la velocidad de calentamiento aumenta, el intervalo de temperatura para la descomposición se desplaza a temperaturas más altas. Se puede ver que la descomposición del PP se consigue en su totalidad en 490°C. A baja temperatura se producen grandes cantidades del monómero. El etileno se convierte en el componente principal en la fase gaseosa.

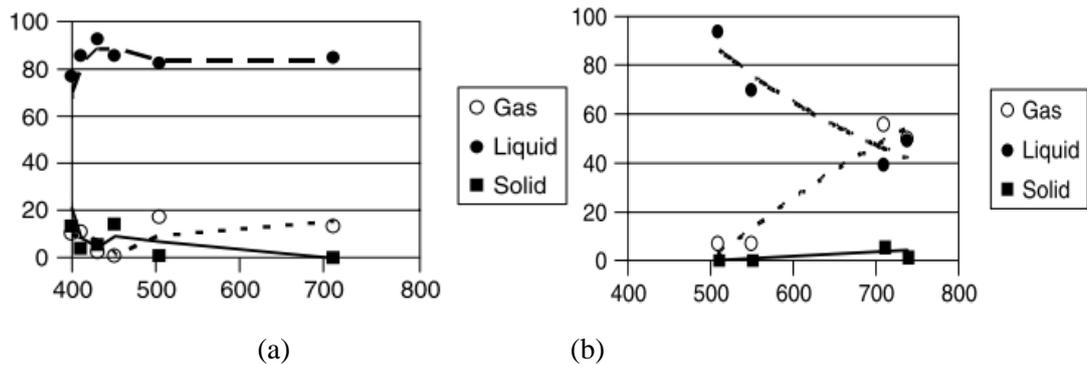
**Tabla 4-2.** Parámetros característicos de la pirólisis lenta del PP (Método Dinámico)

Conditions		Parameters		Characteristic temperatures			References
Reactor type	$p$ (atm)	Heating rate (K/min)	$m$ (g)	$T_5$ (°C)	$T_{95}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	
TGA	1	1	0.004	360*	440*		17
TGA	1	2	0.004	375*	455*		17
TGA	1	5.5	0.004	390*	480*		17
TGA	1	5	0.02	340	481	456	27
TGA	1	10	0.02	354	489	469	27
TGA	1	15	0.02	371	494	477	27

\* Values estimated using the TGA graph

Fuente: Williams P. T., y Williams E. A., (1998)

A mayor temperatura, 700°C, en la pirólisis lenta la fase gaseosa contiene menos metano y más propano, propeno y buteno que por pirólisis rápida. Los rendimientos de los productos obtenidos en la literatura por diferentes autores para el PP para la pirólisis lenta Bockhorn, Pinto, Tsuji y Williams, (2016) y la pirólisis rápida Kaminsky y Williams (2016), se presentan respectivamente en las Figuras 5-2 y 6-2.



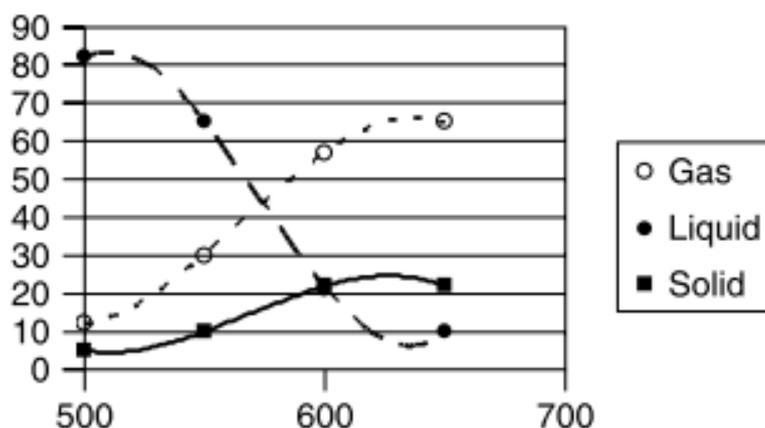
**Figura 4-2.** Rendimiento (%) de los productos de la pirólisis lenta del PP (a); rendimiento (%) de los productos de la pirólisis flash del PP (b)

Fuente: Jung, C. G., & Fontana, A. (2006)

### 2.2.5 Carbonización

La carbonización del polipropileno es similar a la del polietileno. Durante la pirólisis lenta de polipropileno y para un aumento de temperatura de 400 a 700°C, el rendimiento en la fase líquida sigue siendo superior al 80% con un aumento muy pequeño en el rendimiento de la fase gaseosa, menos del 20%. Por otro lado, en la pirólisis flash del polipropileno, un aumento de la temperatura de 550 a 700°C lleva a una disminución del rendimiento en la fase líquida hasta el 40% con un aumento de la fase gaseosa hasta el 60%.

En la Figura 6-2, se presentan los resultados obtenidos por Sawagushi T., y cols., (1977) de la gasificación por vapor de PP en un reactor de lecho fijo. El rendimiento máximo de gas alcanza el 65% a 650°C, mientras que el depósito de carbono aumenta del 20 al 30%. Estos resultados muestran que la producción de líquido disminuye más rápidamente que por pirólisis rápida. Mediante un proceso de gasificación pirolítica en dos etapas, 450 y 800°C, es posible mejorar la calidad de los productos gaseosos y el rendimiento de gas. En estas condiciones, el rendimiento de gas alcanza el 74%.



**Figura 5-2.** Rendimiento (%) de los productos de la gasificación del PP

Fuente: Jung, C. G., & Fontana, A. (2006)

### 2.3. Productos de la pirólisis del polipropileno

La pirólisis de residuos plásticos produce una proporción variable de productos sólidos, líquidos y gaseosos en diferentes condiciones. El producto gaseoso de la pirólisis es generalmente un combustible con un valor calorífico medio a bajo.

El gas del producto contiene monóxido de carbono, que varía del 15 al 30% en volumen; el hidrógeno varía entre el 10 y el 20% en volumen. El metano constituye del 2 al 4% en volumen y posee un mayor poder calorífico. Los gases no combustibles, como el dióxido de carbono y el nitrógeno, constituyen una gran parte del producto gaseoso. El dióxido de carbono varía del 5 al 15% y el nitrógeno del 45 al 60% en volumen.

Los porcentajes más altos de dióxido de carbono indican una reducción incompleta del material de desecho; los líquidos de pirólisis consisten principalmente en alquitrán, aceite ligero y licor. El alquitrán contiene del 16 al 25% de olefinas, 62 a 80% de aromáticos, y del 3 al 14.5% parafinas y naftenos; y el resto son compuestos orgánicos que han sido identificados como ácidos, bases, cetonas y aldehídos que contienen de uno a ocho átomos de carbono. Los principales componentes del aceite ligero son el benceno y el tolueno. Las curvas del punto de ebullición obtenidas a partir de la destilación simulada (SIM) del aceite en hexano soluble, oscilaron entre 70 y 550°C.

La mayoría de los materiales plásticos de envasado consisten en poliolefinas y polímeros de vinilo, como el polietileno, polipropileno, poliestireno y policloruro de vinilo. Químicamente todos estos están compuestos de cadenas de hidrocarburos saturados de tamaño

macromolecular; su vía típica de descomposición térmica es la de los radicales libres iniciada por la fragmentación homolítica de un enlace C-C. La composición química de los gases de pirólisis de plásticos simples se muestra en la Tabla 5-2.

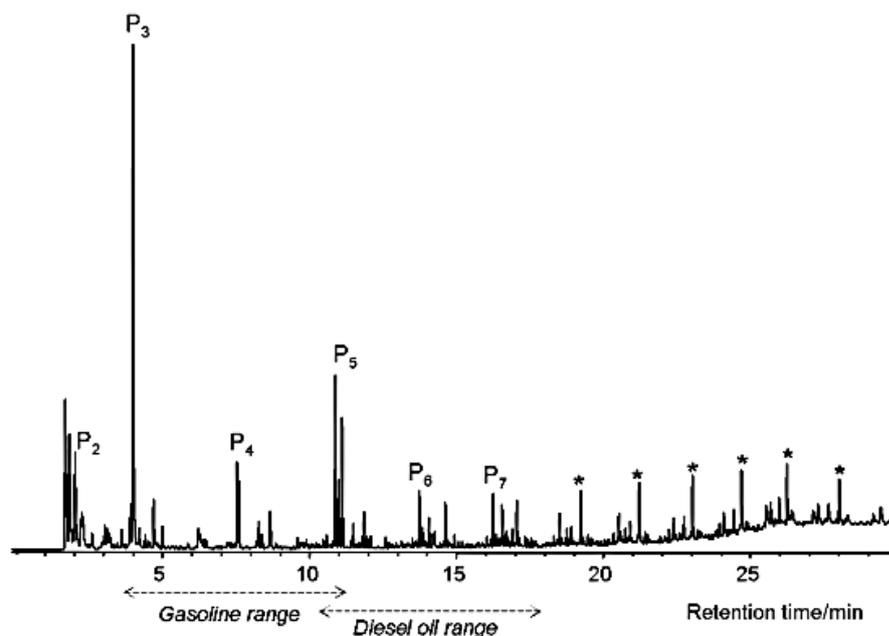
**Tabla 5-2.** Composición de los gases de pirólisis de plásticos simples

	Reactor type	H <sub>2</sub> (wt%)	CH <sub>4</sub> (wt%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (wt%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (wt%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (wt%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (wt%)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (wt%)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (wt%)	CO <sub>2</sub> (wt%)	CO (wt%)	HCl (wt%)	Reference
HDPE	Fixed-bed	0.12	1.90	2.21	6.08	1.31	4.56	0.22	0.36				[7]
PE	Fluidized-bed	0.8	23.8	6.7	20.0	0.08	5.6		0.6				[9]
LDPE	Fixed-bed	0.05	1.14	1.67	4.00	1.33	4.00	0.32	2.00				[7]
LDPE	Ultra-fast		22		28		18						[11]
LLDPE	Fluidized-bed		4.6	2.2	19.4	0.8	12.0	13.1 <sup>1</sup>					[8]
PP	Fixed-bed	0.05	0.93	1.45	3.52	1.00	3.53	0.23	1.29				[7]
PP	Fluidized-bed	0.7	28.2	4.0	13.9	0.09	3.7		0.4				[9]
PS	Fixed-bed	0.04	0.53	0.08	0.26	0.02	0.05	0.00	0.06				[7]
PS	Fluidized-bed		0.06		0.04								[9]
PVC	Fixed-bed	0.12	0.77	0.47	0.15	0.24	0.19	0.11	0.15			52.93	[7]
PET	Fixed-bed	0.31	0.71	0.03	1.41	0.13	0.09	0.00	0.00	22.71	13.29	0.00	[7]
Polyester	Fluidized-bed	0.3	3.8	0.2		0.05	0.1			26.9	17.4		[9]
Polyurethane	Fluidized-bed	0.7	16.1	1.8	7.2	0.2	1.3		0.1	1.8	34.0		[9]
Mixed plastic	Fixed-bed	0.08	0.97	1.01	1.67	0.70	0.83	0.14	2.20	2.06		2.31	[27]
Mixed plastic	Fluidized-bed	0.22	2.87	2.39	5.65	1.26	5.53	0.24	6.35			1.42	[19]

<sup>1</sup> Total of C<sub>4</sub> gases

Fuente: Williams, P. T. (2006)

El polipropileno se descompone entre 400 y 470°C. En el cromatograma de un PP isotáctico mostrado en la Figura 7-2, reportado por Blazsó, M., (2006), se evidencia que los componentes más importantes del pirólito son trímeros, tetrámeros y pentámeros de propeno. Los oligómeros del propeno son isoalquenos que unen las unidades de propeno en el segundo y tercer átomos de carbono de forma similar al PP. El gas propeno y el n-pentano se ubican bajo el primer y segundo pico del cromatograma, el tercer pico corresponde al dímero del propeno (2-metil-1-penteno). La segunda parte del cromatograma, más de 13 min, comprende el intervalo de descomposición del aceite y está representada por los picos de los oligómeros superiores, una serie de los cuales son  $\alpha$ ,  $\omega$ -isoalcadienos (\*). La distribución observada del producto de pirólisis del PP es desarrollada por un mecanismo de radicales libres que comienza con la ruptura homolítica de la cadena de polímeros. El macroradical primario 1 se forma sólo en el paso inicial, por lo que su descomposición juega un papel menor en el PP. Los macroradicales secundarios pueden descomponerse y formar propeno por despolimerización formando hidrógeno molecular, transfiriendo el radical al sitio de un átomo de carbono terciario de otra macro-molécula o el de su propia cadena.



**Figura 6-2.** Cromatograma GC-MS de los productos del polipropileno isotáctico a 500°C; los picos marcados con (\*) son dienos

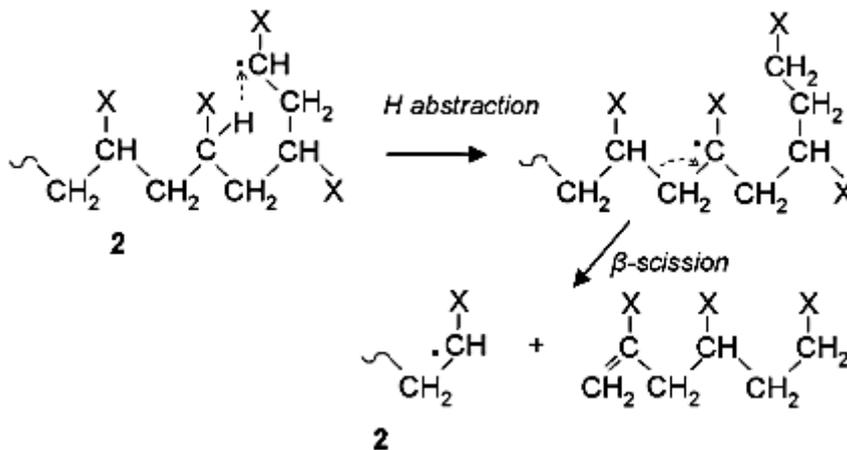
Fuente: Blaszó, M., (2006)

La transferencia intermolecular del radical es seguida por la reacción de fragmentación de  $\gamma$ , resultando en un grupo terminal de vinilo 3. Esta reacción en cadena produce grupos terminales de n-propilo y 2-metilvinileno en los fragmentos, que pueden ser isoalcanos, 1-isoalquenos (oligómeros) y  $\alpha$ ,  $\omega$ -isoalcadienos. La serie de picos por encima del pentámero representan estos compuestos de fragmentos en el cromatograma del PP.

El rendimiento considerablemente superior de los trímeros, tetrámeros y pentámeros al de los oligómeros más grandes indica la contribución de otra reacción. La transferencia intramolecular de un macroradical secundario a un átomo de carbono terciario de su propia cadena conduce a estos oligómeros, según se observa en la Figura 8-2 (Blaszó, M., 2006).

La segunda parte del cromatograma, más de 13 min, comprende el intervalo de descomposición del aceite y está representada por los picos de los oligómeros superiores, una serie de los cuales son  $\alpha$ ,  $\omega$ -isoalcadienos (\*). La distribución observada del producto de pirólisis del PP es desarrollada por un mecanismo de radicales libres que comienza con la ruptura homolítica de la cadena de polímeros. El macroradical primario 1 se forma sólo en el paso inicial, por lo que su descomposición juega un papel menor en el PP. Los macroradicales secundarios pueden descomponerse y formar propeno por despolimerización formando hidrógeno molecular,

transfiriendo el radical al sitio de un átomo de carbono terciario de otra macro-molécula o el de su propia cadena.



**Figura 7-2.** Transferencia intramolecular de un radical y la formación de oligómeros en polímeros de vinilo

Fuente: Blazsó, M., (2006)

Las dos posibles direcciones de  $\beta$ -fragmentación explican la presencia de n-pentano entre los productos totalmente isoalcanicos del PP. En el proceso de pirólisis del PP se prefiere la transferencia de radicales intramoleculares a la intermolecular, por lo que predomina la formación de oligómeros bajos.

En consecuencia, el aceite de pirólisis de PP es mucho más volátil que el de PE, descomponiéndose principalmente a través de la transferencia de radicales intermoleculares.

La estructura isoalcanica del PP se mantiene en los productos de descomposición térmica, de esta manera el octanaje del aceite de pirólisis puede ser alto. En un reactor discontinuo, la fracción de gasolina del aceite de pirólisis obtenido a partir de una mezcla de 100 g de PE y PP a 440°C tiene un octanaje de 88.6 con un contenido aromático del 5.6 % en peso, y el gasóleo tiene una temperatura de ignición de 56°C, un punto de nube de -4°C y un índice de cetano de 59.5.

Para la pirólisis del PP residual en un auto clave de 1 litro a 430°C durante 20 minutos en una atmósfera de nitrógeno de 3.5 MPa, se encontró que el valor RON del líquido que ebulle a menos de 150°C es de 53.

Cuando se mezcla con 16% de PE y PS el RON observado fue de 56, y para un aceite que ebulle a menos de 270°C el RON fue de 45. Una mezcla de 1:1:1 de los tres polímeros bajo

condiciones similares dio un líquido que ebulle entre 150 y 270 °C tiene 40 RON. Cuando el PE era el componente principal de la mezcla, 70%, las dos fracciones del pirólito tienen un valor RON tan bajo como 24 y 20, respectivamente.

#### 2.4. Modelado Cinético

La descripción de las reacciones de descomposición durante la degradación de los plásticos es difícil, porque son muy complejas. Además, existen diferencias considerables entre la degradación térmica de los plásticos residuales en ausencia y presencia de catalizadores, también es importante el tipo de reactor o la cantidad de plásticos.

La degradación en presencia de catalizadores se denomina degradación termocatalítica. Los experimentos de agrietamiento se realizan en reactores discontinuos en el 95% de los casos y dentro de ellos predomina el análisis termogravimétrico relacionado con diferentes técnicas como: TG, DTG, DSC, TG-MS, DTG-MS, entre otros.

Se han propuesto algunos modelos cinéticos para la degradación térmica o catalítica de polímeros. Comúnmente se utiliza una cinética de primer orden para investigar las características de la degradación, como se observa en la ecuación 1. De este modo en primer lugar se determina la curva de pérdida de peso de los polímeros durante la descomposición, y luego se calculan las constantes globales.

$$-\frac{dm}{dt} = km^n \quad \text{Ec. 1}$$

Los objetivos de los experimentos son la determinación de las energías de activación y otros parámetros cinéticos de la reacción como la velocidad de reacción y factor preexponencial, entre otros; de los productos volátiles resultantes de la degradación tanto gaseosos, así como líquidos.

Además del desarrollo de modelos cinéticos, también es importante la predicción de los rendimientos o propiedades principales de los productos. El problema principal en este caso es la derivación de la constante de la velocidad de reacción porque algunos factores afectan significativamente la conversión de la degradación.

Normalmente se propone un valor constante de la velocidad de reacción y se utiliza una ecuación cinética de primer orden junto con la ecuación de Arrhenius. Las relaciones se hacen más difíciles cuando se consideran las reacciones autocatalíticas. La energía de activación y la

constante preexponencial se determinan a partir de la forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius, según se observa en la ecuación 2.

$$k = A_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

**n** es el orden de reacción

**k** es el coeficiente de la velocidad de reacción

**m** es el peso del residuo

**t** es el tiempo de degradación

**E** es la energía de activación

**A<sub>0</sub>** es el factor preexponencial

Las relaciones podrían simplificarse utilizando métodos termogravimétricos y métodos conectados, pero se debe introducir un nuevo parámetro. Este nuevo parámetro es la velocidad de calentamiento.

La Tabla 6-2 muestra algunos de los métodos utilizados para la determinación de los parámetros cinéticos. Al comparar las ecuaciones de la Tabla 6-2, se encuentra que las ecuaciones de Flynn-Wall, Horowitz-Metger y Friedman dieron una excelente correlación en el caso de la degradación del polipropileno (Navarro R., y cols., 2003), (Chan, J. H., & Balke, S. T. 1997).

Otros crearon un software para calcular los parámetros cinéticos de la reacción utilizando la ecuación cinética de primer orden basado en estas ecuaciones. Los parámetros clave se calcularon minimizando las diferencias entre los resultados calculados y los experimentales obtenidos directamente por un aparato termogravimétrico.

**Tabla 6-2.** Resumen de métodos empleados para la determinación de parámetros cinéticos

Method	Equation
Flynn–Wall	$\Delta \ln \beta = -1052 \left( \frac{E_a}{R} \right) \Delta \left( \frac{1}{T} \right)$
Friedmann	$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln A + n \ln(1 - \alpha) + \ln(\alpha) - \left( \frac{E_a}{RT} \right)$
Kissinger	$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = -\frac{E}{RT} + \left[ \ln \left( \frac{AR}{E} \right) - \ln F(x) \right]$
Ozarawa	$\ln \beta = -0.4567 \frac{E}{RT} + \left( \log \frac{AE}{R} - \log F(x) - 2.315 \right)$
Horowitz–Metger	$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \alpha} \right) \right] = \frac{E_a \Theta}{RT_s^2}$

Fuente: Navarro R., y cols., (2003), Chan, J. H., & Balke, S. T. (1997)

El principal problema en caso de agrietamiento termocatalítico de los polímeros es la pérdida de actividad de los catalizadores; por lo tanto, la cinética de primer orden sólo es aplicable con algunas simplificaciones en casos termocatalíticos. Por otro lado, existe una relación que modela el craqueo catalítico en estado líquido teniendo en cuenta la desactivación del catalizador en las refinerías, ecuación 3:

$$\eta = \exp[-\alpha C_{(c)}] \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

$\eta$  es la pérdida de activación del catalizador

$C(c)$  es la coquización del catalizador

$\alpha$  es una constante dependiendo del tipo de catalizador

Se ha utilizado la ecuación 3 para modelar la degradación termocatalítica de los residuos de polietileno y polipropileno. En este caso, los investigadores tuvieron que calcular  $\eta$  para cada catalizador. Por otro lado, es complicado; por lo tanto, los investigadores ignoran el cambio en la velocidad de reacción y el orden causado por la desactivación de los catalizadores en la mayoría de los experimentos. Las velocidades de reacción y otros parámetros cinéticos de la reacción se indican en la Tabla 7-2.

**Tabla 7-2.** Propiedades cinéticas de reacción del craqueo térmico de diferentes polímeros

Kinetic model	Equation	$E_a$ (kJ/mol)	$n$	$A$ (min <sup>-1</sup> )	Yield coefficient
HDPE $\xrightarrow{k_1}$ V + R	$\frac{d[HDPE]}{dt} = -A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} [HDPE]^{n_1}$	250	0.65	$1.71 \times 10^{17}$	
$\alpha_1$ LDPE $\xrightarrow{k_1}$ V <sub>1</sub> + R	$\frac{d[LDPE_1]}{dt} = -A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} [LDPE_1]^{n_1}$	$E_{a1} = 120$	$n_1 = 1.40$	$A_1 = 1.34 \times 10^9$	$\alpha_1 = 0.10$
$\alpha_2$ LDPE $\xrightarrow{k_2}$ V <sub>2</sub> + R <sub>2</sub>	$\frac{d[LDPE_2]}{dt} = -A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} [LDPE_2]^{n_2}$	$E_{a2} = 220$	$n_2 = 0.60$	$A_2 = 1.47 \times 10^{15}$	$\alpha_2 = 0.90$
PP $\xrightarrow{k_1}$ V + R	$\frac{d[PP]}{dt} = -A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} [PP]^{n_1}$	125	0.40	$2.04 \times 10^8$	
$\alpha_1$ PS $\xrightarrow{k_1}$ V <sub>2</sub> + R <sub>2</sub>	$\frac{d[PS_1]}{dt} = -A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} [PS_1]^{n_1}$	$E_{a1} = 120$	$n_1 = 1.60$	$A_1 = 1.06 \times 10^8$	$\alpha_1 = 0.10$
$\alpha_2$ PS $\xrightarrow{k_2}$ V <sub>2</sub> + R <sub>2</sub>	$\frac{d[PS_2]}{dt} = -A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} [PS_2]^{n_2}$	$E_{a2} = 185$	$n_2 = 0.76$	$A_2 = 2.32 \times 10^{13}$	$\alpha_2 = 0.90$
PVC $\xrightarrow{k_1}$ aHCl + bI	$\frac{d[PVC]}{dt} = -A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} [PVC]^{n_1}$	$E_{a1} = 198$	$n_1 = 1.04$	$A_1 = 3.57 \times 10^{18}$	$b = 0.52$
bI $\xrightarrow{k_2}$ cV <sub>1</sub> + eR <sub>1</sub>	$\frac{d[I]}{dt} = b(A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} [PVC]^{n_1} - A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} [I]^{n_2})$	$E_{a2} = 143$	$n_2 = 1.15$	$A_2 = 9.95 \times 10^{10}$	$e = 0.36$
eR <sub>1</sub> $\xrightarrow{k_3}$ fV <sub>2</sub> + gR <sub>2</sub>	$\frac{d[R_1]}{dt} = e(A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} [I]^{n_2} - A_3 e^{-\frac{E_{a3}}{RT}} [SR_1]^{n_3})$ $\frac{d[R_2]}{dt} = g(A_3 e^{-\frac{E_{a3}}{RT}} [SR_1]^{n_3})$	$E_{a3} = 243$	$n_3 = 1.58$	$A_3 = 5.77 \times 10^{16}$	$g = 0.06$

V productos volátiles; I intermedios; SR<sub>1</sub> productos primarios; SR<sub>2</sub> productos secundarios

**Fuente:** Horvat, N., & Ng, F. T., (1999), McCaffrey, W. C., Kamal, M. R., & Cooper, D. G., (1995)

También hay algunas ecuaciones empíricas para describir los rendimientos de los productos formados en las reacciones de agrietamiento de los polímeros. Uno de ellos es el modelo cinético de Atkinson y McCaffrey (Horvat, N., & Ng, F. T., 1999) y (McCaffrey, W. C., Kamal, M. R., & Cooper, D. G., 1995), que deriva la pérdida de peso del polímero para su grado inicial de polimerización, peso de la muestra y velocidad de reacción. La constante de velocidad de reacción se calcula utilizando una ecuación cinética de primer orden.

La temperatura afecta significativamente la conversión de la degradación termocatalítica. Además de las características de los catalizadores. La superposición tiempo-temperatura describe la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la temperatura. La conversión puede incrementarse tanto con la temperatura de degradación como con el tiempo. Esto significa que el tiempo de agrietamiento necesario para alcanzar el mismo grado de conversión disminuye con el aumento de la temperatura.

El factor de desplazamiento es el cociente de los tiempos de fisuración a diferentes temperaturas o el cociente de temperaturas a diferentes tiempos de fisuración. El valor del factor de desplazamiento se ve afectado por las características del polímero y por las condiciones de agrietamiento. Hay dos métodos para derivar los factores de desplazamiento: la ecuación de Arrhenius y la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF).

J.H. Chan y S.T. Balke calcularon el valor de los factores de desplazamiento en caso de degradación del polipropileno. Se encontró que el producto de los coeficientes de la velocidad de reacción y los tiempos de agrietamiento a diferentes temperaturas es casi constante. Los factores de desplazamiento y las constantes de las ecuaciones de WLF pueden calcularse mediante el uso de estas similitudes (Chan, J. H., & Balke, S. T. (1997)).

#### **2.4.1 Mecanismo de reacción termocatalítica**

El agrietamiento de las uniones C-C se produce como resultado de la competencia entre reacciones iniciadas por los efectos térmicos y catalíticos de la degradación termocatalítica. Esto significa que las reacciones térmicas y catalíticas no se separan entre sí, por lo tanto, al discutir el agrietamiento termocatalítico de polímeros, se debe considerar tanto las reacciones de degradación térmica como catalítica.

El agrietamiento térmico, no catalítico, de los plásticos ocurre por un mecanismo radical, en el que los radicales iniciadores se forman por el efecto del calor. El craqueo catalítico, por otro lado, generalmente procede a través de iones de carbenio, que se consideran producidos por la abstracción de iones de hidruro, ácido de Lewis, del polímero o la adición de protón, ácido Brønsted, a la macromolécula de polímero en el paso inicial de reacción. Los fragmentos formados en las primeras reacciones de agrietamiento se agrietaron aún más en hidrocarburos de bajo peso molecular en los sitios activos del catalizador. Los fragmentos primarios inestables se agrietan en reacciones de descomposición posteriores. Las siguientes reacciones elementales tienen lugar tanto en casos térmicos como termocatalíticos:

- a. Iniciación
- b. Formación de radicales secundarios - transferencia intermolecular de hidrógeno (formación de parafinas y dienos); - reacciones de transferencia de hidrógeno favorables y desfavorables; - despolimerización, formación de monómeros.
- c. Terminación por desproporción o recombinación de radicales; isomerización mediante grupos vinílicos.

En presencia de catalizadores, se produce un craqueo catalítico heterogéneo en la interfaz de la superficie del polímero fundido y de los catalizadores sólidos. Los principales pasos de las reacciones son los siguientes: difusión en la superficie del catalizador, adsorción en el catalizador, reacción química, desorción del catalizador, difusión a la fase líquida. La velocidad de reacción catalítica siempre está determinada por la reacción elemental más lenta. La reacción elemental de la tasa dominante es la unión del polímero con el sitio activo del catalizador. Pero

la selectividad de los catalizadores en las materias primas y los productos puede ser importante. La selectividad se ve afectada por el tamaño y la forma molecular de las materias primas, los productos intermedios y los productos (Miskolczi, N., 2006).

## CAPÍTULO III

### 3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

#### 3.1. Diseño de la investigación

El tipo de investigación para el presente estudio es experimental debido a que se someterá los residuos reciclados de polipropileno a determinadas condiciones de velocidad de calentamiento y flujo de gases en el laboratorio. Además, es de diseño transversal debido a que la investigación se centra en analizar la cinética de reacción de la pirólisis térmica en un momento dado, periodo 2018, sólo para el polipropileno que procede de residuos sólidos urbanos. Según el tipo de ocurrencia de los hechos es de tipo prospectivo, debido a que el registro de los datos se va realizando a medida que ocurren.

#### 3.2. Tipo de investigación

El presente trabajo de investigación puede clasificarse en aplicativa y experimental.

- **Aplicativa:** ya que se basa en conocimientos existentes, derivados de investigaciones previas, dirigida al estudio cinético de polipropileno reciclado, los cuales son desechos que en la actualidad no son valorados energéticamente.
- **Experimental:** ya que se basa en pruebas realizadas en escenarios de laboratorio, en las que se observa los elementos más importantes del objeto de estudio que se investiga para obtener una captación de los fenómenos a primera vista.

#### 3.3. Métodos y Técnicas de investigación

El presente estudio, tiene como método de investigación el deductivo, debido a que tiene por objeto el profundizar en el conocimiento de la cinética de pirólisis térmica del polipropileno reciclado para definir condiciones operacionales óptimas para su escalamiento a planta piloto y aprovechar este residuo para la generación de combustibles con alto poder calorífico. Método analítico debido a que el fenómeno de pirólisis será descompuesto en un análisis cinético, térmico, químico y de difusión. Con lo que mejora la comprensión del proceso dentro de un reactor. Según el propósito es de tipo aplicado ya que se pretende utilizar la información generada para su escalamiento en planta piloto.

### **3.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios**

#### **3.4.1 *Técnicas de recolección de datos primarios y secundarios***

Como el trabajo de titulación es de tipo experimental, para la recolección de datos primarios se realizará ensayos experimentales, observación directa de las curvas TG y DTG, entrevistas a expertos en cinética y termodinámica. En cuanto a los datos secundarios se recolectarán de revisiones bibliográficas en artículos científicos, libros y revistas científicas.

#### **3.4.2 *Instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios***

Los instrumentos para recopilar los datos de los indicadores son los siguientes:

- TGA 1 STAR System (Marca: Mettler Toledo; Serie: B448304771)
- Bomba calorimétrica (Marca: Anton Parr; Serie: 6400-1102-22243)
- Analizador Elemental vario MACRO cube (Marca: Elementar; Serie: 20146041)
- Espectrofotómetro FT-IR (Marca: Perkin Elmer; Serie: 413841/14)
- Testimonios de expertos
- Libros
- Artículos de publicaciones

Los instrumentos que se empleará para procesar los datos recopilados son: Quadera (TGA-MS), Excel.

### **3.5. Población y muestra**

#### **3.5.1 *Tamaño de la muestra***

Considerando que la población de polipropileno reciclado se encuentra almacenada a granel en los centros de reciclaje, la muestra representativa que se tomará será una función de la masa total de la población, y se ejecutará según lo dispuesto en la Norma INEN NTE INEN-ISO 15528, considerado al cuarteo como una técnica para la reducción del tamaño de la muestra.

### **3.6. Planteamiento de la hipótesis**

El uso de los residuos plásticos de polipropileno como fuente alternativa de combustibles, permitirá la reducción de contaminantes.

### **3.7. Identificación de variables**

Para el presente estudio quedará definida como constante la velocidad de calentamiento en  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y un flujo constante de nitrógeno de  $30\text{ mL min}^{-1}$ .

#### **3.7.1 Variables independientes**

Composición química del polipropileno reciclado

#### **3.7.2 Variables dependientes**

- Orden de la cinética de reacción
- Energía de activación
- Factor preexponencial

### **3.8. Procedimiento experimental**

Para el muestreo de los materiales residuales compuestos por polipropileno se aseguró que estos se encuentren libres de sustancias residuales como hidrocarburos, tierra y agua.

#### **3.8.1 Reducción de tamaño**

Previo al ingreso de las muestras de residuos de polipropileno al analizador termogravimétrico, se realizó de manera manual la reducción de tamaño a un diámetro de partículas aproximado de 1 mm con la ayuda de un bisturí.

#### **3.8.2 Análisis Termogravimétrico**

Para el análisis termogravimétrico se empleó el equipo TGA 1 STAR System de marca METTLER TOLEDO, en este equipo se puede analizar hasta 20 mg de muestra con una

precisión de  $\pm 0.001$  mg. Se encuentra ubicado en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador.

Durante el análisis termogravimétrico las muestras de polipropileno fueron degradadas térmicamente a una tasa de calentamiento constante de  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , en una atmósfera de nitrógeno. El comportamiento de la pérdida de masa respecto al tiempo es observado a través de curvas termogravimétricas denominadas termogramas. Además, el material también puede ser evaluado cinéticamente a través de la pérdida de masa respecto a la temperatura, tal como se observa en la curva termogravimétrica derivativa (DTG). (Chávez, Sales, Melo, Souza, & Souza, 2017); información que permite proponer modelos cinéticos que describan el comportamiento de la pirólisis de materiales reciclados de polipropileno.

El procedimiento desarrollado por el personal de la Universidad Central del Ecuador para el análisis termogravimétrico de una muestra se detalla a continuación:

- Revisar que la presión total del tanque de nitrógeno no sea menor a 500 psi, esto para evitar la entrada de impurezas al equipo.
- La presión de entrada al equipo debe estar entre 2-3 psi, debido a que la presión máxima que puede soportar la Termobalanza es de 10 psi.
- Poner en funcionamiento el Minichiller.
- Encender la Termobalanza.
- Abrir el programa: STARe Software.
- Programar el proceso térmico a una tasa de calentamiento de  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .
- Seleccionar el tipo y flujo de gas a utilizar, para la presente investigación se trabajó con un flujo de  $30\text{ mL min}^{-1}$  de nitrógeno.
- Abrir el horno de la Termobalanza, colocar un crisol vacío, cerrar el horno y encerrar.
- Retirar el crisol, colocar la muestra dentro del crisol e introducirlos nuevamente en el horno del equipo.
- En el programa STARe Software presionar: Send Experiment y luego OK
- Terminado el ensayo el equipo automáticamente regresa a las condiciones iniciales.
- Observar en la ventana del programa STARe Software la evaluación de la curva y exportar los resultados.

### 3.8.3 *Análisis Elemental de los componentes de los residuos de polipropileno*

Para este análisis se empleó el Analizador Elemental vario MACRO cube de la marca Elementar, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Tecnología del Petróleo de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador.

El análisis elemental de una muestra (C, H, N y S) se basa en la volatilización por combustión total e instantánea en atmósfera de oxígeno puro, liberándose los elementos en forma de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>. Los gases de combustión resultantes son enviados a un tubo de reducción mediante un gas portador (He) donde son transformados en N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. Todos los gases así formados (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>) son analizados cuantitativamente con un detector de conductividad térmica que entrega una señal proporcional a la concentración de cada uno de los elementos en la muestra.

El procedimiento desarrollado por el personal de la Universidad Central del Ecuador para el análisis elemental de una muestra se detalla a continuación:

- Comprobar que las presiones de helio y oxígeno sean de 20 y 15 psia respectivamente.
- Verificar que la temperatura de la cámara de combustión esté en 1150 °C y del tubo de reducción en 850 °C.
- Previo a analizar la muestra, realizar la purga de las líneas de gases de helio y oxígeno.
- Realizar una prueba robusta antes de iniciar el análisis, esta prueba permitirá acondicionar el equipo y verificar que no haya ninguna fuga tanto en la cámara de mezclado de gases, como en la cámara de combustión.
- Calibrar el equipo realizando el análisis de tres muestras consideradas como blancos, (muestras vacías). Los blancos son sustancias inorgánicas no detectables en el equipo pero que ayudan a la preparación de la cámara de combustión.
- Realizar una prueba de verificación de la calibración mediante tres muestras estándar (sulfanilamidas 10 mg) que contienen porcentajes definidos, (C: 41,81%; H: 4,65%; N: 16,25%; S: 18,62%)
- Pesar aproximadamente 15 mg de muestra más tungsteno en los contenedores de estaño. Con ayuda de una pinza cerrar y doblar el cilindro procurando no romper el contenedor y evitar así pérdidas de muestra que afectarán el resultado final.
- Colocar la muestra en el analizador elemental. Ingresar el peso de muestra a analizar.
- Exportar los resultados.

#### **3.8.4 Poder Calórico Superior**

El equipo que se utilizó para la determinación del poder calórico superior (PCS) fue una bomba calorimétrica marca Anton Parr, la cual se encuentra ubicada en el Laboratorio del Departamento de Petróleos Energía y Contaminación.

El procedimiento desarrollado por el personal de la Universidad Central del Ecuador para el análisis del poder calórico superior de una muestra se detalla a continuación:

- Pesar aproximadamente 1 g de muestra.
- Compactar las muestras de biomasa, convirtiéndolas en una pastilla, haciendo uso de una prensa manual.
- En el tablero del calorímetro seleccionar la opción Operación de Calorímetro, y verificar que exista agua en el reservorio del mismo, ubicado en la parte posterior.
- Esperar que el equipo alcance una temperatura de 30°C.
- Colocar el hilo de algodón de manera tome contacto con la muestra para realizar la combustión.
- Colocar la muestra pesada en la copa de combustión y cerrar el calorímetro.
- Introducir el peso de la muestra en el software del equipo y esperar 7 minutos para obtener el valor del poder calórico superior.

#### **3.8.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

La identificación de los principales componentes de los residuos de polipropileno se realizó por la técnica de espectroscopía infrarroja FT-IR. Para este fin se utilizó el espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin-Elmer, en el rango de 4000 y 600  $\text{cm}^{-1}$ ; el equipo se encuentra ubicado en los laboratorios del DPEC de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador. Las muestras sólidas fueron reducidas de tamaño previamente a 1mm aproximadamente, por lo que con la ayuda del software Spectrum, los espectros IR fueron medidos de la siguiente manera:

- Inicialmente se realiza la limpieza con algodón y alcohol del área donde se ubicará la muestra.
- En seguida se obtiene el espectro del blanco por lo que se realiza un background al equipo para obtener el espectro del medio (aire) a las condiciones de barrido antes mencionadas.

- Posteriormente, se coloca una mínima cantidad de muestra líquida en el área de muestra, tratando de cubrirlo en su totalidad, y por medio del software se realiza el escaneo de la muestra a las condiciones de barrido.
- Por último, si se desea al espectro obtenido se puede realizar: la corrección de la línea base, eliminación de ruido y normalización.
- Para la obtención de los espectros de las demás muestras se repite el procedimiento desde el inicio.

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Previa una descripción de los materiales, equipos y técnicas analíticas empleadas en el presente trabajo, este capítulo estará dividido en tres partes importantes, la primera es una descripción de las características físico-química de los residuos de polipropileno, la segunda sección hace referencia al desarrollo de un modelo cinético para la pirólisis de polipropileno en el que se identificará la energía de activación y el factor pre-exponencial característicos de estos materiales, finalmente se hará una validación estadística y el ajuste del modelo propuesto a fin de compararlo con modelos desarrollados por otros investigadores para el polipropileno virgen.

#### 4.1. Caracterización físico-química

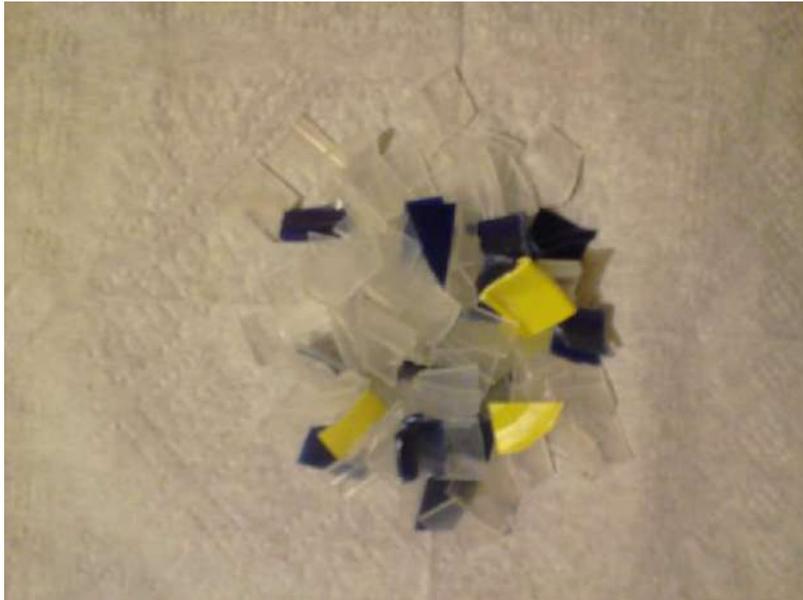
Tres muestras de residuos de polipropileno reciclado fueron consideradas para el análisis termogravimétrico a fin de valorar aquellas con potencial de producir combustibles limpios, sin contenido de azufre. A continuación se muestra una descripción general de cada una de las muestras objeto de estudio:

**Muestra 1:** corresponde a una mezcla de láminas cortadas de sillas, envases, tapas de bebidas y contenedores de botellas de cerveza que han sido elaborados a base de un copolímero de polipropileno y polietileno. La muestra se obtuvo de centros de acopio de material reciclado.

**Muestra 2:** corresponde a los residuos o retazos del proceso de corte de techos de la empresa Tubasec C.A., son elaborados a base del homopolímero de polipropileno con protección UV, y protección térmica (H 503HS, H 502HC). La empresa proveedora de los pellets de polipropileno es BRASKEM de Brasil.

**Muestra 3:** corresponde a pellets transparentes de polipropileno reciclado aditivados con polietileno de alta densidad.

Las fotografías correspondientes a cada una de las muestras de polipropileno reciclado se muestran a continuación en la Figura 1-4, 2-4 y 3-4.



**Figura 1-4.** Mezcla de láminas cortadas de sillas, envases, tapas y contenedores de botellas de bebidas alcohólicas. (Muestra 1)

**Realizado por:** Donoso Caterine, 2019



**Figura 2-4.** Retazos de cubiertas para techos (Muestra 2)

**Realizado por:** Donoso Caterine, 2019



**Figura 3-4.** Pellets transparentes comercializados. (Muestra 3)

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

#### 4.1.1 *Análisis elemental de residuos sólidos de polipropileno*

Los residuos de polipropileno reciclado fueron sometidos a ensayos físico-químicos a fin de determinar el contenido de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre en cada una de las tres muestras objeto de estudio. Otros ensayos físico-químicos como la determinación del peso molecular de las muestras estudiadas se obviaron fundamentándose en estudios previos realizados por Westerhout, R. W.J., y cols., (1997) en el que menciona que la cinética de la pirólisis no se ve modificada significativamente por el peso molecular inicial de los materiales reciclados de polipropileno.

Los resultados del análisis elemental se muestran en la Tabla 1-4 y evidencian una composición similar para los tres tipos de residuos de polipropileno.

**Tabla 1-4.** Análisis elemental de muestras de polipropileno reciclado

Parámetro	Unidad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Nitrógeno	% masa	0.120	0.100	1.500
Carbono		84.460	85.680	81.440
Hidrógeno		15.100	14.037	16.905
Azufre		0.320	0.183	0.155

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Los resultados evidencian que los residuos están compuestos mayoritariamente por carbono e hidrógeno lo que indica que es adecuado considerarlos como potencial fuente de combustibles, además la generación de gases contaminantes como  $N_2$  y  $SO_2$  es mínima, lo que indica que la pirólisis térmica es una técnica de aprovechamiento energético amigable con el medio ambiente para este tipo de material. Comparado con otras fuentes alternativas de energía como la biomasa en la que un valor promedio de contenido de carbono es 48.21% en masa, refleja que los residuos de polipropileno presentan mejores características como fuente de energía, debido a que su poder calórico superior también será mayor al de la biomasa  $24.79 \text{ MJ kg}^{-1}$  (Skodras G., y cols., 2006).

Tortas de semilla de palma y materiales carbonizados presentan un contenido de carbono de 73.65% (S. Miron, J.L.R., 1963) y 55.10% (Deshmane, C.A., y cols., 2013) en masa en base seca respectivamente y un contenido de azufre de 1.31% (S. Miron, J.L.R., 1963) y 0.34% (Deshmane, C.A., y cols., 2013) respectivamente, lo que comparado con los resultados del análisis elemental para las muestras de residuos de polipropileno evidencia ventajas en cuanto a su bajo contenido de azufre y poder calórico elevado, esto como consecuencia del elevado contenido de carbono e hidrógeno (Zhou, Z. y cols., 2019).

Según Barbarias I., y cols., (2018), los resultados del análisis elemental realizado a muestras de polipropileno virgen arrojan un contenido de carbono promedio del 85.7% y 14.3% de hidrógeno y 0% de oxígeno. Su poder calórico superior es  $44 \text{ MJ kg}^{-1}$ , lo cual no difiere de los resultados obtenidos para las muestras de residuos de polipropileno, evidenciando que el efecto de aditivos u otras impurezas no es significativo en la composición de las muestras de polipropileno reciclado. Resultados similares son reportados por Scheirs, J., y Kaminsky, W. (Eds.), (2006), quienes determinan un contenido de carbono del 82.0% e hidrógeno 13.7%, nitrógeno 0.0% y oxígeno 4.3%.

#### **4.1.2 Ensayo del Poder Calórico Bruto (PCB)**

También conocido como Poder Calórico Superior (PCS), este ensayo fue realizado según el método PNE/DPEC/P/MI02 Ref. ASTM D-240, en el cual no se realizó la corrección por contenido de azufre y humedad de la muestra. Las condiciones ambientales fueron: Presión de 543.1 mmHg y una temperatura de  $19.5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El ensayo se realizó en los laboratorios del Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación (DPEC) ubicados en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador.

#### 4.1.2.1 Determinación del Poder Calórico Superior (PCS)

Empleando la ecuación 1 que describe la correlación propuesta por Gaur-Reed para condiciones estándar se puede estimar el poder calórico superior ( $\text{MJ kg}^{-1}$ ), conociendo la composición elemental de los residuos de polipropileno.

$$PCS \left( \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right) = 0,3491(C) + 1,1783(H) + 0,1005(S) - 0,1034(O) - 0,0151(N) - 0,0211(Cn) \quad (1)$$

Donde:

C: Porcentaje en peso en base seca de carbón

H: Porcentaje en peso en base seca de hidrógeno

S: Porcentaje en peso en base seca de azufre

N: Porcentaje en peso en base seca de nitrógeno

O: Porcentaje en peso en base seca de oxígeno

Cn: Porcentaje en peso en base seca de cenizas

Los cálculos del poder calórico superior para las tres muestras de polipropileno reciclado se muestran en la Tabla 2-4, así como su comparación con el poder calórico bruto obtenido experimentalmente.

**Tabla 2-4.** PCS determinado mediante la correlación de Gaur-Reed y PCB experimental

Muestra	PCS calculado $\text{MJ kg}^{-1}$	PCB experimental $\text{MJ kg}^{-1}$
M 1	47.3077	44.1440
M 2	46.4676	45.2654
M 3	48.3428	44.6271

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Según Barbarias I., y cols., (2018), el poder calórico superior del polipropileno virgen es  $44 \text{ MJ kg}^{-1}$ , lo cual no difiere de los resultados obtenidos para las muestras de residuos de polipropileno estudiadas en la presente investigación, evidenciando que el efecto de aditivos u otras impurezas no es significativo en el poder calórico superior de las muestras de polipropileno reciclado.

Los valores del poder calórico superior determinado experimentalmente para las tres muestras de residuos de polipropileno son similares y superiores a los  $44 \text{ MJ kg}^{-1}$ , lo que guarda

coherencia con los valores calculados. Esta característica respecto a otras fuentes de energía alternativas como la biomasa, cuyo poder calórico superior promedio es de  $24.79 \text{ MJ kg}^{-1}$  (Skodras G., y cols., 2006), permite concluir que los residuos de polipropileno representan una fuente alternativa de energía comparable con la de un combustible convencional como la gasolina o el diésel cuyo poder calórico superior promedio es de  $45.536 \text{ MJ kg}^{-1}$  (GREET, 2010). El elevado valor del poder calórico superior del polipropileno respecto a otras fuentes de energía se justifica en que casi el 100% de este residuo está constituido por sustancias volátiles (Grammelis P., y cols., 2009).

El análisis estadístico de significancia y los intervalos de confianza para rechazar o aceptar la hipótesis nula de que el poder calórico superior calculado y experimental, se asemeja al valor de  $44 \text{ MJ kg}^{-1}$  reportado por Barbarias I., y cols., (2018) para muestras de polipropileno virgen se detallan en la Tabla 3-4.

**Tabla 3-4.** Prueba de significancia e intervalos de confianza para el PCB calculado y experimental de muestras de PP reciclado

Prueba de $\mu = 44$ vs. $\neq 44$ Barbarias I., y cols., (2018)							
Variable	N	Media	Desv.Est.	Error Est. Media	IC de 95%	T	P
PCB calculado	3	47.373	0.939	0.542	(45.039; 49.706)	6.22	0.025
PCB experimental	3	44.679	0.562	0.325	(43.282; 46.076)	2.09	0.172

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Los resultados expuestos afirman entonces que con una confianza de 95%, la media del PCB calculado se encuentra en el intervalo de  $[45.999; 49.706] \text{ MJ kg}^{-1}$ , mientras que la media del PCB experimental está en el intervalo de  $[43.282; 46.076] \text{ MJ kg}^{-1}$ . Por otro lado, la significancia observada del PCB experimental es mayor que la significancia dada, o sea, el valor-p de  $0.172 > 0.05$  por lo que se acepta la hipótesis nula, es decir, la media del PCB experimental es igual a la reportada por Barbarias I., y cols., (2018) para muestras de polipropileno virgen.

#### 4.1.3 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopia infrarroja FT-IR fue la técnica empleada para el estudio de la composición química de las tres muestras de residuos de polipropileno reciclado, con el propósito de identificar aditivos o mezclas de otros polímeros que puedan modificar su comportamiento cinético durante la pirólisis térmica; y que no pudieron ser identificados por análisis elemental.

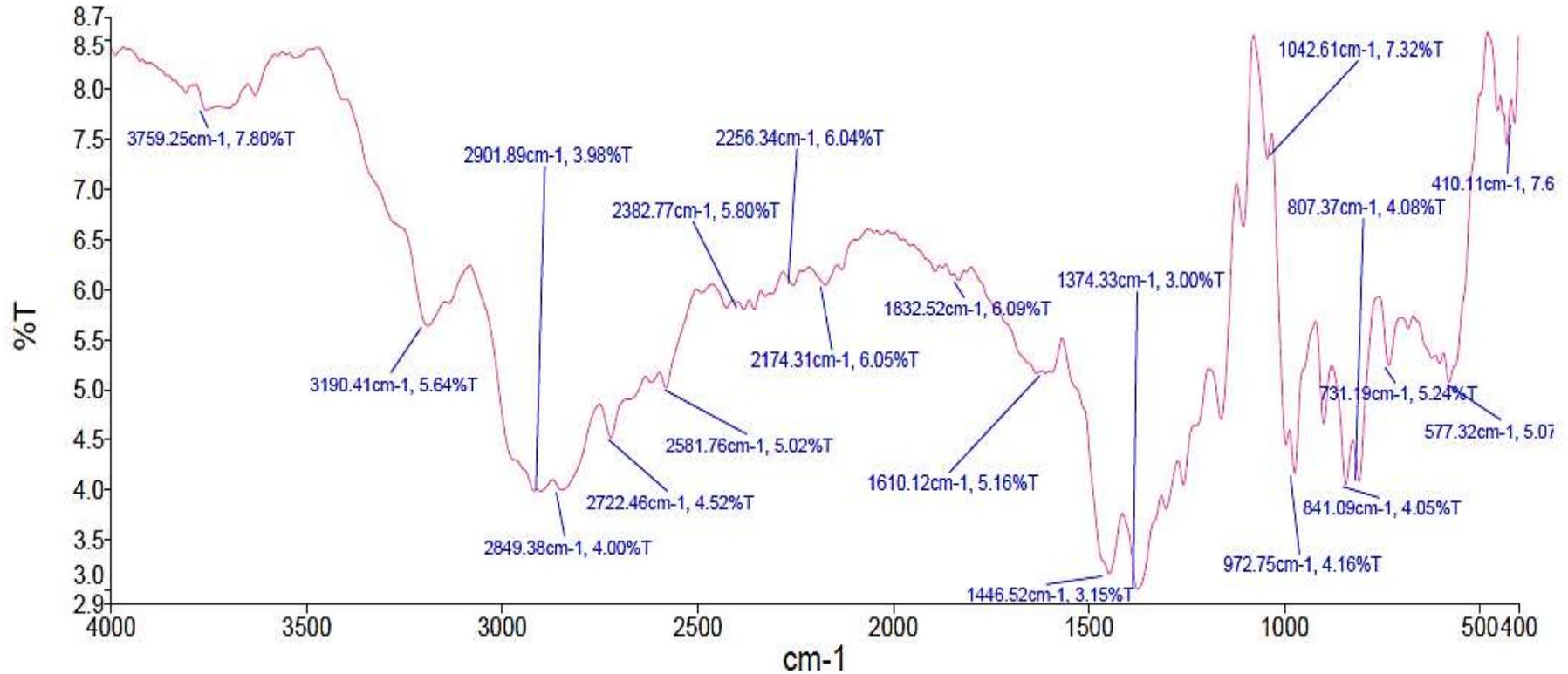
Wang Z.W., y cols., 2018 distingue cinco aditivos característicos del polipropileno: 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol (BHT), 2-(2-hidroxi-5-metilfenil) benzotriazol (UV-P), 2,4-Di-ter-butyl-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il) fenol (UV-327), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol (UV-329) y 2-hidroxi-4-(octiloxi) benzofenona (UV-531).

El propósito de este ensayo es proporcionar información que permita evaluar la influencia de estos componentes sobre la temperatura máxima de degradación térmica y otros parámetros cinéticos reportados en estudios previos (Kiang J.K.Y., y cols., 1980).

El espectro FT-IR corregido para la primera, segunda y tercera muestra de polipropileno reciclado se muestra en la Figura 4-4, 5-4 y 6-4 respectivamente, mientras que en la Tabla 4-4 se detalla las bandas representativas de los espectros mencionados.

Analista  
Fecha

PIC  
miércoles, 14 de noviembre de 2018 8:53



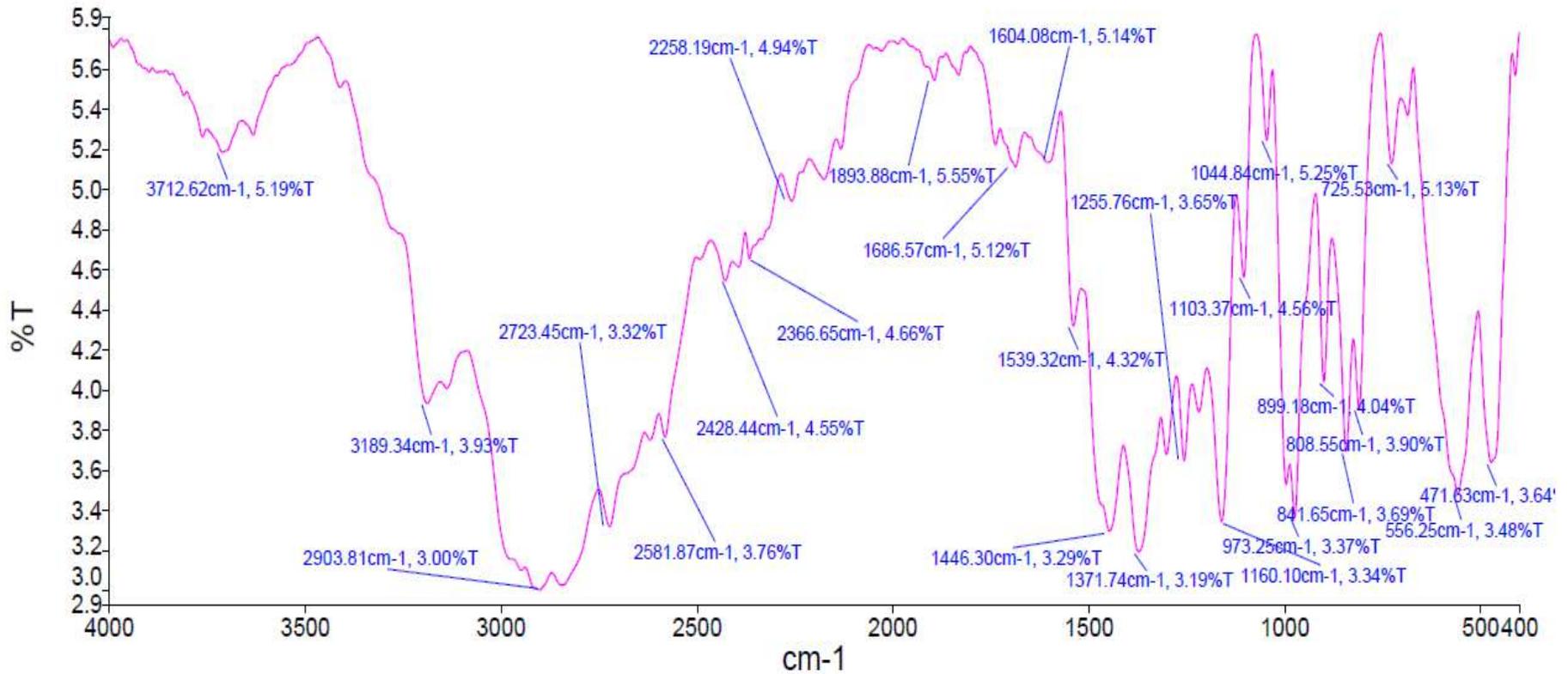
Nombre de la muestra	Descripción
OE-18-11-01-P1	Muestra 087 Por usuario1 Fecha miércoles, noviembre 14 2018

**Figura4-4.** Espectro FT-IR corregido de la muestra M 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Analista  
Fecha

PIC  
miércoles, 14 de noviembre de 2018 8:58



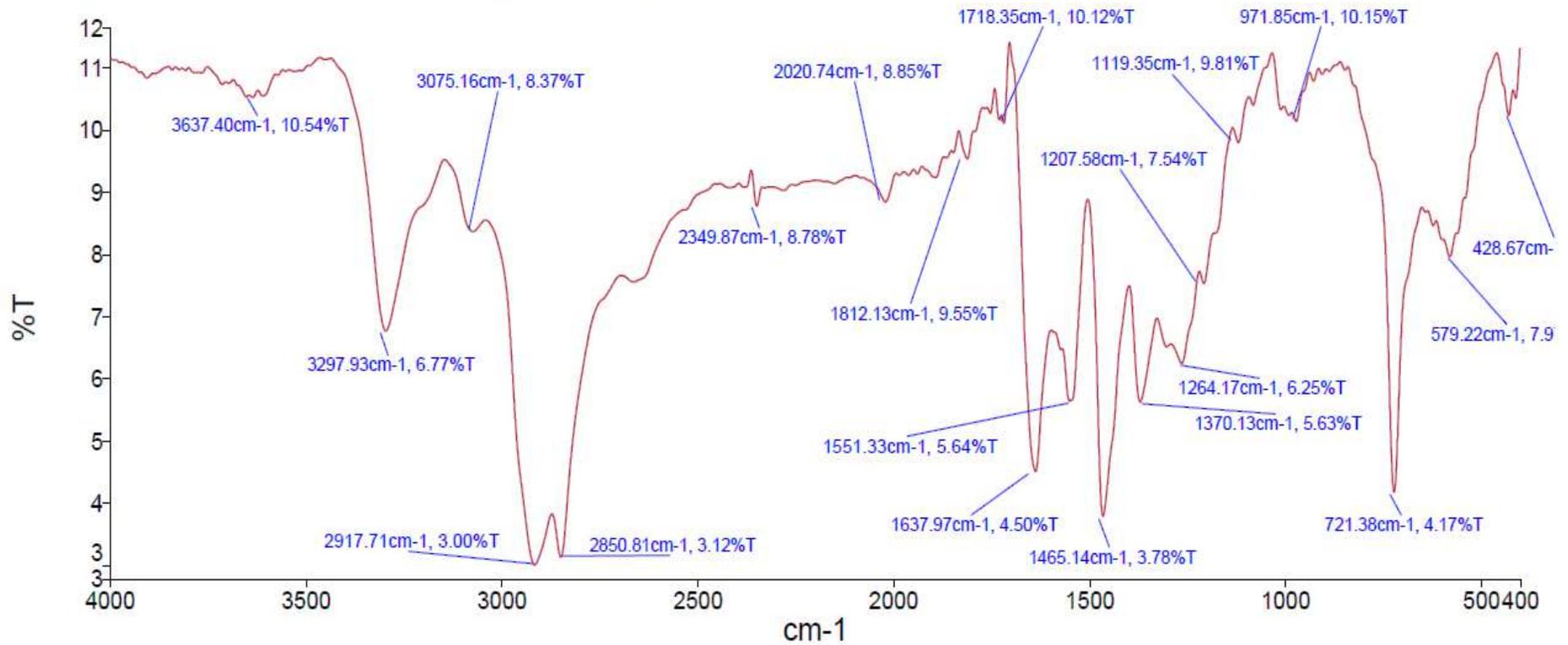
Nombre de la muestra	Descripción
OE-18-11-01-P2	Muestra 089 Por usuario1 Fecha miércoles, noviembre 14 2018

**Figura5-4.** Espectro FT-IR corregido de la muestra M 2

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Analista  
Fecha

PIC  
miércoles, 14 de noviembre de 2018 9:04



Nombre de la muestra	Descripción
OE-18-11-01-P3	Muestra 092 Por usuario1 Fecha miércoles, noviembre 14 2018

**Figura6-4.** Espectro FT-IR corregido de la muestra M 3

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

**Tabla 4-4.** Bandas representativas de los espectros FT-IR de muestras de polipropileno reciclado

Enlace/ Grupo Funcional	Número de onda $\text{cm}^{-1}$		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
O-H alcoholes y fenoles			3637.40
C-H; $\text{C}_2\text{H}_4$ etileno (3270, 3105, 3020 y 2990) $\text{cm}^{-1}$	3190.41	3189.34	3075.16
-CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub> - compuestos alifáticos	2901.89	2903.81	2917.71
	2849.38		2850.81
-SH alquil mercaptanos	2581.76	2581.87	
-NH <sub>3</sub> aminas	2382.77	2366.65	2349.87
-N=C=O isocianatos	2256.34	2258.19	
$\text{C}\equiv\text{N}$ isonitrilos	2174.31		
C=O comp. carbonilos		1686.57	
$\text{C}\equiv\text{C}$ ; $\text{C}_6\text{H}_5$ - (1600-1500) $\text{cm}^{-1}$	1610.12	1604.08	
-CH <sub>3</sub> en compuestos alifáticos	1446.52	1446.30	1465.14
Isopropil	1374.33	1371.74	1370.13
iPP		1255.76	1264.17
iPP; C=O			1207.58
iPP		1103.37	1119.35
iPP	1042.61	1044.84	
iPP; C=C	972.75	973.25	971.85
iPP		899.18	
iPP	841.09	841.65	
iPP	807.37	808.55	
-CH <sub>2</sub> grandes cadenas de metileno	731.19	725.53	721.38
-Cl-C=O ácidos clorados			428.67

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Para la identificación de las bandas representativas del polipropileno se comparó los espectros FT-IR de las tres muestras de residuos con la información publicada por Socrates, G. (2004). En el que se menciona que el espectro infrarrojo del polipropileno tiene bandas fuertes cercanas a  $2950 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 3.39 \mu\text{m}$ ),  $1460 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 6.85 \mu\text{m}$ ) y  $1380 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 7.25 \mu\text{m}$ ). Además, se observan bandas de intensidad media cerca de  $1155 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 8.66 \mu\text{m}$ ) y  $970 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 10.31 \mu\text{m}$ ). Para el polipropileno isotáctico, un número de bandas agudas de intensidad media se observan en la región  $1250\text{-}835 \text{ cm}^{-1}$  ( $8.00\text{-}11.98 \mu\text{m}$ ). En algunas muestras de polipropileno, se observa una banda cercana a  $885 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 11.30 \mu\text{m}$ ) que puede ser debido a los movimientos fuera de plano CH del grupo terminal, metilo ( $\text{CH}_3$ )- $\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Adicionalmente se consideró que algunos ionómeros están basados en polietileno con grupos carboxílicos localizados a lo largo de la cadena de carbono. Estos grupos carboxílicos permiten la reticulación de cadenas por medio de enlaces iónicos. Iones metálicos, como el sodio, potasio, magnesio y zinc, forman el enlace catiónico. El espectro infrarrojo de ionómeros se compone de las bandas debidas al polietileno mencionado anteriormente. Además, se observan bandas para la porción de carboxilatos cerca de  $1640\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 6.10\ \mu\text{m}$ ),  $1560\ \text{cm}^{-1}$  ( $\sim 6.41\ \mu\text{m}$ ) y  $1400\ \text{cm}^{-1}$  ( $\sim 7.14\ \mu\text{m}$ ). Las bandas también se observan en la región  $1350\text{-}1100\ \text{cm}^{-1}$  ( $7.41\text{-}9.09\ \mu\text{m}$ ) que tienen su origen en la estructura salina del  $\text{CH}_2\text{- ácido}$ .

Las bandas de los tres espectros FT-IR ubicadas en la región  $1250\text{-}835\text{cm}^{-1}$  demuestran que los tres residuos de polipropileno estudiados corresponden a polipropileno isotáctico. En la muestra M1 que corresponde a una mezcla de láminas cortadas de sillas, envases, tapas y jabs de cerveza también se verifica que el polipropileno isotáctico se encuentra combinado con polietileno ( $3190,41\ \text{cm}^{-1}$ ), muy probablemente de alta densidad. Resulta común la combinación del polipropileno con monómeros de etileno a fin de mejorar sus propiedades mecánicas en cuanto al módulo de elasticidad, ya que el polipropileno es un material rígido (Senthilkumar, K., y cols., 2018); también se observa la presencia de isonitrilos y aminas que están relacionados con el tipo de polimerización al que fue sometido el polipropileno, en este caso policondensación. En la muestra M2 que corresponde a retazos de cubiertas para techos se comprueba que el polipropileno isotáctico contiene un mayor número de ondas características de este material, evidenciando una mayor concentración de polipropileno isotáctico que la M1 y M3; a diferencia de la muestra M1, no contiene isonitrilos; sin embargo está aditivado con grupos cloruro de benzoilo ( $1686.57\ \text{cm}^{-1}$ ), posiblemente atribuidos a los aditivos UV-327 mencionado por Wang Z.W., y cols., 2018. En el caso de la muestra M3 que corresponde a pellets transparentes se observa que el polipropileno isotáctico se encuentra combinado con polietileno ( $3075,16\ \text{cm}^{-1}$ ), muy probablemente de alta densidad; es la única muestra que posee aditivos como alcoholes, fenoles y ácidos clorados, los cuales según Buekens A., (2006) complican la pirólisis térmica del polipropileno. La presencia de estos aditivos en el polipropileno permitirá más adelante evaluar su efecto sobre la cinética de reacción.

Considerando que las muestras serán sometidas a pirólisis térmica, se destaca que para el caso de M1 y M2 no existirá generación de ácido clorhídrico, ya que los materiales analizados son del tipo no halogenados (Thallada B., y cols., 2003); esto representa una ventaja ya que los productos de la pirólisis son hidrocarburos no halogenados que pueden ser utilizados como combustibles; en el caso de la muestra M3 es necesario procesos de separación del halógeno previo a la implementación del producto líquido como combustible.

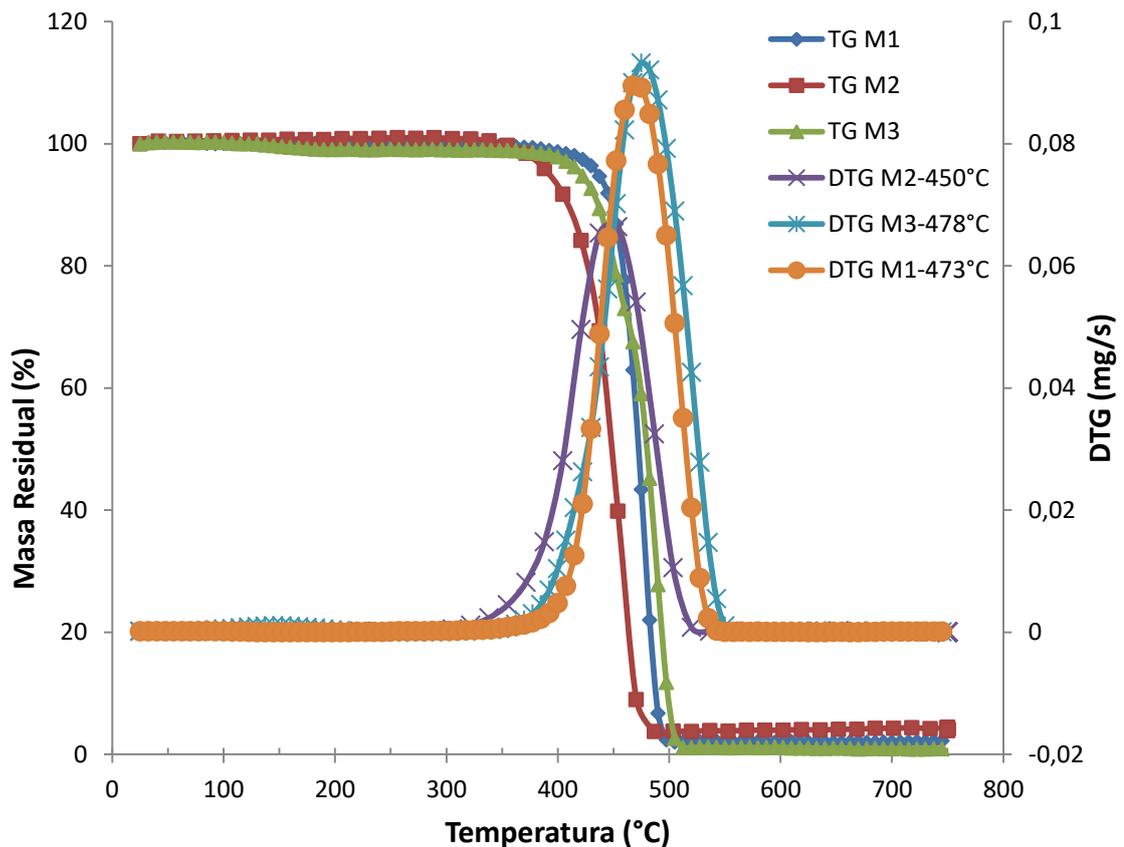
Una de las limitantes del análisis FT-IR es que no es posible la identificación de pigmentos de óxidos metálicos. En el caso de la muestra M2 se emplea óxidos de hierro para dar un color rojo a los techos, en los espectros no se evidencia un número de onda que corresponda a este óxido, sin embargo la presencia de este tipo de pigmentos debe ser considerada para las operaciones de purificación de los productos, ya que luego de la pirólisis se depositan en el producto líquido o sólido. La cantidad aditivada de óxido de hierro es aproximadamente 0,03% en peso respecto al polipropileno.

#### **4.1.4 Análisis Termogravimétrico (TG y DTG)**

Para el análisis termogravimétrico de las tres muestras de polipropileno se seleccionó una tasa de calentamiento constante de  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  fundamentado en los resultados de estudios previos (Kiang J. K. Y., y cols., 1980), en dicha investigación se evaluó la influencia de la velocidad de calentamiento y la temperatura de degradación térmica en el rendimiento de los productos de la pirólisis, concluyendo que para el caso del polipropileno a temperaturas cercanas a los  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  se favorece la formación de residuos sólidos; mientras que a temperaturas entre los  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$  se maximizan la producción de aceites y grasas; y a temperaturas superiores a los  $600^{\circ}\text{C}$  se maximiza la formación de productos gaseosos.

Los resultados del análisis termogravimétrico muestran que la degradación o conversión de los residuos de polipropileno para el caso de la muestra M1, M2 y M3, sucede a la temperatura de  $473^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$  y  $478^{\circ}\text{C}$  respectivamente, como se muestra en la Figura 7-4.

En el anexo A se puede apreciar las gráficas individuales de TG y DTG para cada una de las muestras.



**Figura7-4.** TG y DTG de residuos de polipropileno, a  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

La derivada de la curva de pérdida de masa respecto a la temperatura (DTG) para las tres muestras de residuos de polipropileno se observa en la Figura7- 4, evidenciando la presencia de un sólo pico, el mismo que corresponde a la temperatura máxima de degradación para cada caso. Además, no se observa picos prominentes a temperaturas inferiores a los  $100^{\circ}\text{C}$  que indiquen la presencia de humedad libre en este tipo de material, lo cual guarda coherencia con los resultados obtenidos por Grammelis P., y cols., (2009).

El análisis estadístico de la temperatura máxima de degradación térmica de las tres muestras de residuos de polipropileno evidencia una distribución normal según el valor obtenido de p (0.217) de la prueba de normalidad de Anderson-Darling, considerando una significancia de 0.05; lo que significa que las tres muestras presentan un material base común, en este caso polipropileno.

Para el análisis de la temperatura máxima de degradación térmica de cada una de las muestras se tomó como referencia los resultados bibliográficos del polipropileno virgen (PP) y polietileno de alta densidad (HDPE), reportados por Buekens A., (2006), que se muestran en la Tabla 5-4.

**Tabla 5-4.** Información de la cinética de polipropileno y polietileno de alta densidad

Tipo de resina	Rango de temperatura (°C)	Temperatura máxima de descomposición (°C)	E (KJ mol <sup>-1</sup> )
PP	340 – 460	425	190
HDPE	340 – 500	475	262

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

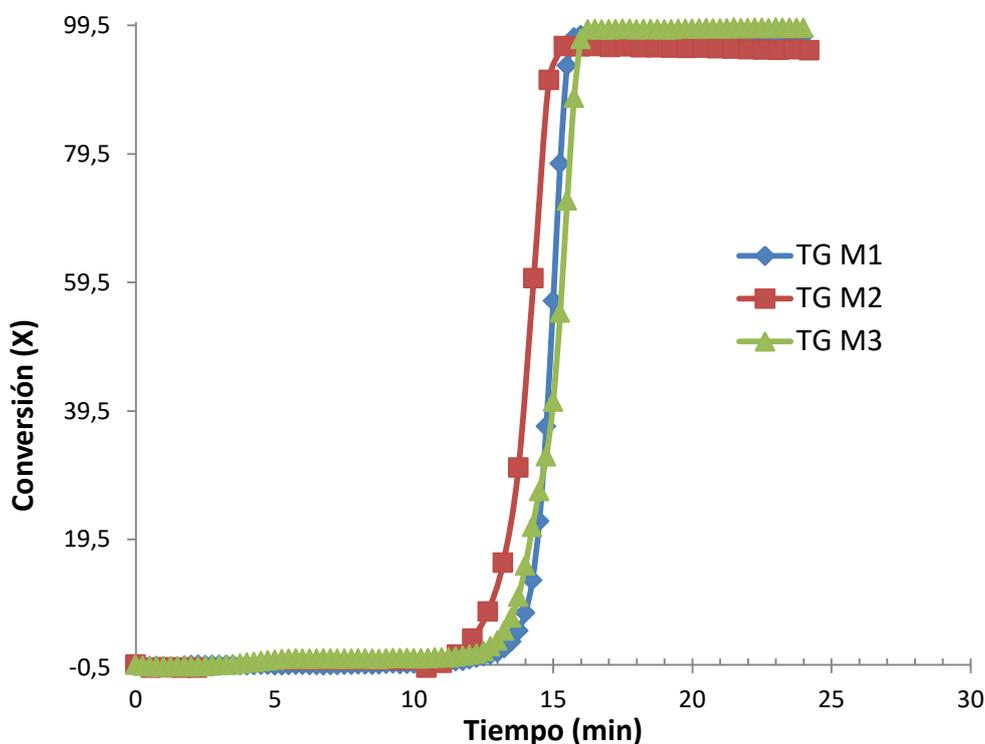
En la Figura 7-4, se observa que la muestra M1 exhibe una temperatura máxima de degradación de 473°C, la misma que presenta un desplazamiento de 48°C respecto al material de referencia (PP), esto se atribuye a la presencia del grupo funcional etileno (3190,41 cm<sup>-1</sup>), posiblemente de alta densidad (HDPE), el cual es aditivado con el propósito de iniciar la polimerización. Por tanto, es evidente la influencia de este tipo de aditivos en la cinética de la pirólisis térmica.

En el caso de la muestra M2, en la Figura 7-4 se observa que el material posee una temperatura de degradación térmica de 450°C; la misma que presenta un desplazamiento de 25°C respecto al material de referencia (PP). De manera similar a la muestra M1, en el espectro FT-IR se observa el grupo funcional etileno (3189,34 cm<sup>-1</sup>), posiblemente de alta densidad (HDPE); sin embargo el desplazamiento es menor comparado al de la muestra M1, debido a que los grupos funcionales del polipropileno isotáctico (iPP) presentan una mayor concentración, lo que atenúa el efecto del etileno y otros aditivos en la pirólisis térmica.

La muestra M3, presenta la más alta temperatura de degradación térmica, 478 °C, de acuerdo a la Figura 7-4. Su espectro FT-IR muestra la presencia del grupo funcional etileno (3075,16 cm<sup>-1</sup>), posiblemente de alta densidad (HDPE); lo que explica, que la temperatura de degradación de este residuo se asemeje a la del HDPE reportada en bibliografía (475°C). Sin embargo existen otros aditivos exclusivos de esta muestra que fueron detectados, como por ejemplo: los alcoholes (3637,40 cm<sup>-1</sup>) y ácidos clorados (428,67 cm<sup>-1</sup>) que determinan una polimerización por policondensación. Tienen una influencia significativa en cuanto al desplazamiento respecto al polipropileno virgen de 53°C. Lo que demuestra que los aditivos identificados en las matrices poliméricas dificultan la degradación térmica.

Existen otros aditivos que afectan la cinética de pirólisis como los pigmentos de óxidos metálicos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que proporcionan el color rojo a la muestra M2; y que no fueron detectados por el FT-IR; su efecto sobre la cinética deberá analizarse en estudios posteriores. La implementación a escala piloto o industrial de la pirólisis térmica de residuos de polipropileno, implica un mayor consumo energético para la obtención de combustibles debido a la presencia de aditivos.

En la Figura 8-4, se observa la evolución de la conversión respecto al tiempo y temperatura durante la pirólisis de las tres muestras de residuos de polipropileno.



**Figura8-4.** Conversión de residuos de polipropileno, a  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$

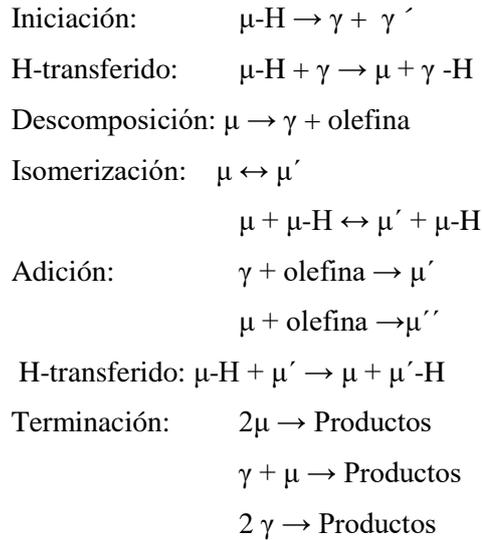
Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Los resultados muestran un tiempo de residencia aproximado de 16.25 minutos para una conversión del 98.85%, a una tasa de calentamiento constante de  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , alcanzando una temperatura máxima de degradación promedio para las tres muestras de  $467^{\circ}\text{C}$ ; respecto a estudios previos en los que se obtiene una conversión del 60% en 90 minutos y una temperatura máxima de degradación de  $420^{\circ}\text{C}$  (Wong H.W. y cols., 2001), lo que evidencia el efecto de la tasa de calentamiento en la cinética de reacción, es decir, la temperatura de degradación, así como la conversión incrementan conforme sea mayor la tasa de calentamiento, mientras que el tiempo de reacción disminuye (Skodras G., y cols., 2006). Además es evidente que sobre los 17 minutos de reacción, el incremento en la conversión es despreciable; siendo para la muestra M1 la máxima conversión del 98.05%, para la muestra M2 del 96.25% y para la muestra M3 del 99.11% respecto al peso inicial de la muestra.

#### 4.2. Modelado cinético de la pirólisis térmica de residuos de polipropileno

Es conocido que la pirólisis térmica, no catalítica, del polipropileno ocurre por un mecanismo radical, en el que los radicales iniciadores se forman por el efecto de la temperatura. Hakejova

E., y cols., (2003), sugiere explicar el mecanismo de pirólisis térmica del polipropileno mediante el mecanismo de radicales libres de Rice-Herzfeld, en el que  $\gamma$ , corresponde a un radical reactivo dedicado a la abstracción de hidrógeno y  $\mu$  es un radical más grande que resulta de la ruptura de la macromolécula. A continuación se describe de manera simplificada la cinética y el mecanismo de fragmentación homolítica de los enlaces C-C para la formación de trímeros, tetrámeros y pentámeros de propeno:



El modelo cinético propuesto considera una reacción de primer orden, como se observa en la ecuación 2. De este modo en primer lugar se determina la curva de pérdida de peso de los polímeros durante la descomposición, y luego se calcula la energía de activación y otros parámetros cinéticos como la velocidad de reacción y el factor preexponencial.

$$-\frac{dm}{dt} = km^n \quad (2)$$

Donde:

n: orden de reacción

k: coeficiente de la velocidad de reacción

m: peso del residuo

t: tiempo de degradación

#### 4.2.1. Modelo cinético 1: Basado en el método de Friedman (FR)

Se ha modelado el proceso de pirólisis del polipropileno asumiendo un método integral de primer orden. La pérdida de masa se cuantifica mediante el coeficiente de conversión (X) referido a la masa que se degradó, ecuación 3.

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

Donde:

X: conversión respecto a la masa degradada

$m_0$ : masa alimentada o inicial

$m_t$ : masa a un tiempo determinado de degradación

$m_f$ : masa residual luego de finalizada la degradación

La energía de activación y el factor preexponencial se determinan a partir de la forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius, ecuación 4.

$$k(T) = A * e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

Se consideró a la pérdida de masa  $f(X)$  como una función de la conversión, según se representa en la ecuación 5:

$$f(X) = (1 - X)^n \quad (5)$$

Expresando la degradación de masa de la ecuación 2, en función de la ecuación 4 y 5, se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = k(T) * f(X) \quad (6)$$

La pirólisis del polipropileno se ensayó en condiciones dinámicas, es decir variando la temperatura a una tasa de calentamiento  $\beta$ . La ecuación 7 describe la tasa o velocidad de calentamiento como una función del tiempo:

$$T = \beta t + T_0 \quad (7)$$

Derivando en la ecuación 7, la temperatura respecto al tiempo, se obtiene la ecuación 8:

$$dT = \beta dt \quad (8)$$

Al reemplazar la ecuación 4, 5 y 8 en la ecuación 6, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dX}{(1-X)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad (9)$$

Donde:

E: energía de activación (KJ mol<sup>-1</sup>)

A: factor pre-exponencial (min<sup>-1</sup>)

T: temperatura máxima de degradación (K)

R: constante universal de los gases (0.008314 KJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

β: tasa o velocidad de calentamiento (K s<sup>-1</sup>)

X: conversión respecto a la masa total degradada

Al considerar un modelo integral de primer orden, ambos miembros de la ecuación se integraron considerando que E/(RT) >> 1 (Friedman H.L., 1964)

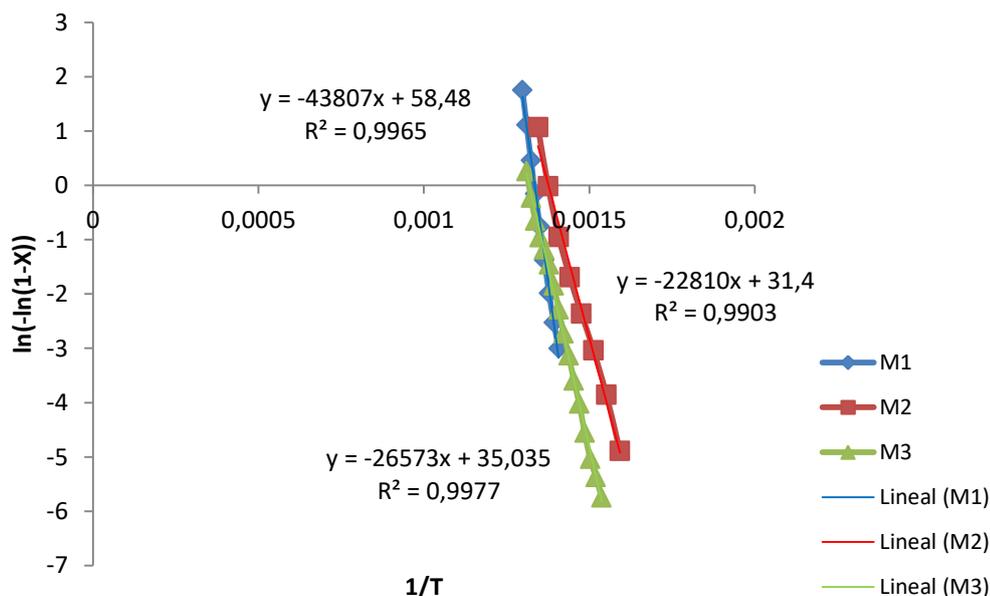
$$-\ln(1-X) = \left(\frac{A}{\beta}\right) \left(\frac{RT^2}{E}\right) \left(e^{\frac{-E}{RT}}\right) \quad (10)$$

Aplicando logaritmo neperiano a ambos miembros de la ecuación 10, se obtiene una expresión lineal de la forma y = mx+b, con pendiente negativa:

$$\ln(-\ln(1-X)) = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{A}{\beta} \frac{RT^2}{E}\right) \quad (11)$$

Los parámetros cinéticos: energía de activación y factor pre exponencial resultan de graficar ln(-ln(1-X)) frente a 1/T; siendo que a partir de la pendiente se obtiene la energía de activación (E) y de la expresión de la ordenada al origen se obtiene el factor pre exponencial (A). El método de Friedman se usa para calcular la energía de activación para diferentes valores de conversión.

En la Figura 9-4 se observa la regresión lineal de la cinética de degradación térmica de las tres muestras de residuos de polipropileno a una tasa de calentamiento de 30°C min<sup>-1</sup>, aplicando la expresión mostrada en la ecuación 11.



**Figura 9-4.** Regresión lineal de la cinética de degradación térmica a  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , Modelo cinético 1 (FR)

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es superior a 0.99 en los tres casos, lo que indica que los datos experimentales en el rango estudiado se ajustan de manera aceptable al modelo propuesto, es decir, es correcto el supuesto de que la reacción es de primer orden y que su cinética puede ser explicada mediante la ecuación de Arrhenius.

En el Anexo B, es posible apreciar de manera gráfica para cada una de las muestras la desviación del DTG experimental, respecto al DTG calculado con el modelo propuesto, empleando la ecuación 9 modificada:

$$\frac{dX}{dt} = A e^{\frac{-E}{RT}} (1 - X) \quad (12)$$

La desviación observada en el DTG calculado respecto al DTG experimental evidencia la necesidad de realizar un ajuste al Modelo 1 y considerar otras propuestas de modelo a fin de evaluar el más idóneo.

En la Tabla 6-4 se observa la energía de activación, el factor pre exponencial y la constante de velocidad de reacción, calculados a partir de la pendiente y ordenada en el origen, para cada regresión lineal del modelo propuesto.

**Tabla 6-4.** Parámetros cinéticos obtenidos a partir del Modelo cinético 1 (FR)

	T (°C)	k (s <sup>-1</sup> )	Regresión lineal	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)	A (s <sup>-1</sup> )
M1	473	0.031	$\ln(-\ln(1-X)) = -43807*(1/T) + 58.48$	0.9965	364.21	$9.83 \times 10^{23}$
M2	450	0.019	$\ln(-\ln(1-X)) = -22810*(1/T) + 31.4$	0.9903	189.64	$9.45 \times 10^{11}$
M3	478	0.017	$\ln(-\ln(1-X)) = -26573*(1/T) + 35.035$	0.9977	220.93	$3.87 \times 10^{13}$

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

La energía de activación obtenida para la muestra M2 se asemeja a la reportada por Buekens A., (2006), cuyo valor es de  $190 \text{ kJ mol}^{-1}$  para el caso del polipropileno virgen; lo que guarda coherencia con los análisis del espectro FT-IR, en el que se observó que la mayor concentración de polipropileno corresponde a esta muestra. La desviación de la energía de activación para los otros dos casos es mayor, y su incremento se atribuye a la presencia de los aditivos, comprobándose que estas sustancias interfieren en la cinética de degradación térmica de la muestra M1 y M3.

La presencia de HDPE en las muestras, manifiesta su efecto en la cinética de pirólisis, a través de los resultados obtenidos de la energía de activación, empleando el modelo cinético 1 basado en el método de Friedman (FR). Aboukhas A., y cols., (2010) reportan para el polietileno de alta densidad una energía de activación de  $247 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y para el PP una energía de activación de  $188 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , evaluando los dos tipos de polímeros por el mismo método (FR) para la máxima conversión. Esta es la razón por la cual la muestra M1 y M3 presentan una mayor energía de activación.

#### 4.2.2 Modelo cinético 2: Basado en el método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)

Se consideró la ecuación estándar que describe la pérdida de masa como función del tiempo para una tasa de calentamiento constante  $\beta$ , según lo descrito anteriormente en la ecuación 6; además, se sustituyó la constante de velocidad de reacción por la ecuación de Arrhenius, de la siguiente manera:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad (13)$$

Al integrar la ecuación 13 considerando la condición inicial de  $X=0$  a una temperatura  $T=T_0$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{RT}} dT \equiv \frac{AE}{\beta R} P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (14)$$

Entonces la ecuación 14 puede ser integrada para obtener la siguiente expresión logarítmica:

$$\ln g(X) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln\beta + \ln P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (15)$$

Debido a que este método se basa en la aproximación de Coats-Redfern, se puede suponer lo siguiente (Coats, A. W., y Redfern, J. P., 1964):

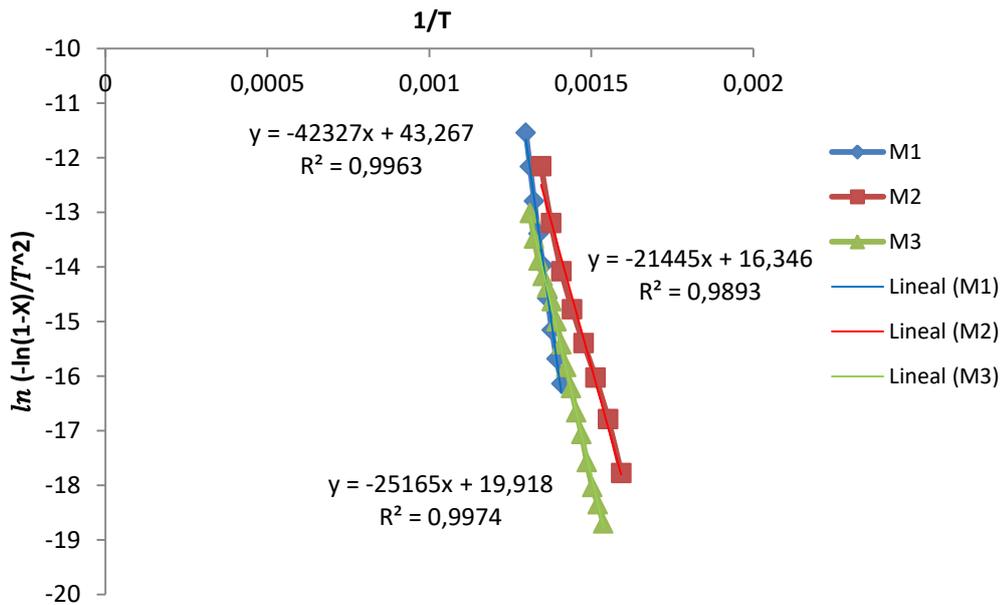
$$P\left(\frac{E}{RT}\right) \cong \frac{e^{-\frac{E}{RT}}}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2} \quad (16)$$

Sustituyendo esta aproximación en la ecuación 14, tenemos:

$$\ln \frac{g(X)}{T^2} = \ln\left(\frac{AR}{E\beta}\right) - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (17)$$

Los parámetros cinéticos: energía de activación y factor pre exponencial resultan de graficar  $\ln \frac{g(X)}{T^2}$  frente a  $1/T$ ; siendo que a partir de la pendiente se obtiene la energía de activación (E) y de la expresión de la ordenada al origen se obtiene el factor pre exponencial (A).

En la Figura 10-4 se observa la regresión lineal de la cinética de degradación térmica de las tres muestras de residuos de polipropileno a una tasa de calentamiento de  $30^\circ\text{C min}^{-1}$ , para diferentes valores de conversión, considerando una reacción de primer orden, donde  $g(X) = -\ln(1-X)$  y aplicando la expresión mostrada en la ecuación 17.



**Figura 10-4.** Regresión lineal de la cinética de degradación térmica a  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , Modelo cinético 2 (KAS)

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) disminuyó en las tres muestras, respecto al determinado con el modelo cinético 1 de Friedman; siendo mucho más notorio este cambio en la muestra M2. Lo que sugiere que el modelo cinético 2, basado en el método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) puede ser utilizado para explicar la cinética de descomposición de la muestra M1 y M3 de manera aceptable; sin embargo para la muestra M2, el modelo cinético 1 de Friedman (FR), explica con mayor confiabilidad su comportamiento experimental.

La desviación observada en el DTG calculado respecto al DTG experimental evidencia la necesidad de realizar un ajuste al Modelo 2 y considerar otras propuestas de modelo a fin de evaluar el más idóneo.

En la Tabla 7-4 se observa la energía de activación, el factor pre exponencial y la constante de velocidad de reacción, calculados a partir de la pendiente y ordenada en el origen, para cada regresión lineal del modelo propuesto.

**Tabla 7-4.** Parámetros cinéticos obtenidos a partir del Modelo cinético 2 (KAS)

	T (°C)	K (s <sup>-1</sup> )	Regresión lineal	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)	A (s <sup>-1</sup> )
<b>M1</b>	473	0.031	$\ln(-\ln(1-X)) = -42327*(1/T) + 43.267$	0.9963	351.91	$1.35 \times 10^{23}$
<b>M2</b>	450	0.019	$\ln(-\ln(1-X)) = -21445*(1/T) + 16.346$	0.9893	178.29	$1.44 \times 10^{11}$
<b>M3</b>	478	0.017	$\ln(-\ln(1-X)) = -25165*(1/T) + 19.918$	0.9974	209.22	$5.98 \times 10^{12}$

Realizado por: Caterine Donoso

Respecto al modelo cinético 1 de Friedman, la constante de velocidad de reacción no se ve modificada con el cambio de modelo, debido a que en los dos casos fue descrita mediante la ecuación de Arrhenius; el factor pre exponencial de las muestras se asemeja al obtenido con el modelo cinético de Friedman; sin embargo la energía de activación es el parámetro cinético que mayor cambio presenta. En las muestras, la energía de activación disminuye respecto a los valores obtenidos con el modelo de Friedman, es decir, la aproximación de Coats-Redfern presenta un ajuste aceptable para la muestra M1 y M3, sin embargo para la muestra M2 disminuye la confiabilidad de que el modelo cinético 2 describa adecuadamente la degradación térmica experimental de este residuo.

#### 4.3.2 Modelo cinético 3: Basado en el método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Se deriva del método de integración isoconversional y emplea la aproximación de Doyle para la integral (Flynn, J. H., y Wall, L. A., 1966). Al igual que los métodos anteriores considera la ecuación estándar que describe la pérdida de masa como función del tiempo para una tasa de calentamiento constante  $\beta$ , como se observa en la ecuación 6; además, expresa la constante de velocidad de reacción mediante la ecuación de Arrhenius, ecuación 15.

En la ecuación 15 se sustituye el  $\ln P\left(\frac{E}{RT}\right)$  por la aproximación de Doyle  $\ln P\left(\frac{E}{RT}\right) \cong -5.331 - 1.052 \frac{E}{RT}$ , de la siguiente manera (Doyle, C. D., 1961):

$$\ln g(X) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln\beta - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (18)$$

Esta expresión puede ser simplificada a la ecuación 19.

$$\ln g(X) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (19)$$

De este modo, considerando una reacción de primer orden, donde  $g(x) = -\ln(1 - X)$ , los parámetros cinéticos: energía de activación y factor pre exponencial resultan de graficar

$\ln(-\ln(1-x))$  frente a  $1/T$ ; siendo que a partir de la pendiente se obtiene la energía de activación (E) y de la expresión de la ordenada al origen se obtiene el factor pre exponencial (A). Las gráficas de la linealización se asemejan a las mostradas anteriormente en la Figura 18 aplicando el modelo cinético 1 basado en el método de Friedman.

En la Tabla 8-4 se observa la energía de activación, el factor pre exponencial y la constante de velocidad de reacción, calculados a partir de la pendiente y ordenada en el origen, para cada regresión lineal del modelo cinético 3 basado en el método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

**Tabla 8-4.** Parámetros cinéticos obtenidos a partir del Modelo cinético 3 (FWO)

	T (°C)	k (s <sup>-1</sup> )	Regresión lineal	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)	A (s <sup>-1</sup> )
<b>M1</b>	473	0.002	$\ln(-\ln(1-X)) = -43807*(1/T) + 58.48$	0.9965	346.21	$6.19 \times 10^{22}$
<b>M2</b>	450	0.004	$\ln(-\ln(1-X)) = -22810*(1/T) + 31.4$	0.9903	180.27	$2.07 \times 10^{11}$
<b>M3</b>	478	0.003	$\ln(-\ln(1-X)) = -26573*(1/T) + 35.035$	0.9977	210.01	$6.72 \times 10^{12}$

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Respecto a los modelos cinéticos anteriores, el modelo cinético 3 basado en el método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) tampoco presenta una variación significativa del factor pre exponencial, sin embargo la constante de velocidad de reacción disminuye considerablemente, debido a que la aproximación de Doyle es independiente del mecanismo de reacción. La energía de activación se aproxima a los valores obtenidos con el modelo cinético 2 fundamentado en el método KAS que también emplea la aproximación de Coats-Redfern para la integral, pero difiere de los valores obtenidos con el modelo cinético 1 FR cuya integral tiene única solución. Comparado con otras investigaciones (Paik P., y Kar KK., 2008) en las que se ha estudiado la cinética del polipropileno virgen a partir del método de aproximación de Doyle a diferentes tasas de calentamiento, se observa que la energía de activación se encuentra en el rango de 125-224 kJ mol<sup>-1</sup> y de 67-241 kJ mol<sup>-1</sup> para el método de Friedman; lo que indica que la muestra M2 y M1 tienen un comportamiento próximo al del polipropileno virgen, principalmente la muestra M2; esto no sucede con la muestra M3 ya que el incremento en la tasa de calentamiento o elevadas temperaturas de degradación térmica, modifican el mecanismo de reacción del residuos (Aboulkas A., y cols., 2010):

Un estudio comparativo de los tres modelos, con el propósito de evaluar el comportamiento de la energía de activación respecto a la conversión, se muestra en la Tabla 9-4, 10-4 y 11-4.

**Tabla 9-4.** Energía de activación de la muestra M1 obtenida por los métodos de FR, KAS y FWO para valores determinados de conversión

<b>Conversión X</b>	<b>FR</b>	<b>KAS</b>	<b>FWO</b>
0.1	382,41	369,49	363,51
0.2	378,41	365,63	359,71
0.3	374,50	361,85	355,99
0.4	370,67	358,15	352,35
0.5	366,92	354,52	348,78
0.6	363,24	350,97	345,28
0.7	359,63	347,48	341,86
0.8	356,09	344,07	338,49
0.9	352,63	340,72	335,20
Promedio	367.17±10	354.76±9.8	349.02±9.7

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

**Tabla 10-4.** Energía de activación de la muestra M2 obtenida por los métodos de FR, KAS y FWO para valores determinados de conversión

<b>Conversión X</b>	<b>FR</b>	<b>KAS</b>	<b>FWO</b>
0.1	218,33	205,26	207,54
0.2	212,74	200,01	202,23
0.3	207,43	195,02	197,18
0.4	202,38	190,27	192,37
0.5	197,57	185,74	187,80
0.6	192,98	181,43	183,44
0.7	188,60	177,31	179,28
0.8	184,41	173,38	175,30
0.9	180,41	169,61	171,49
Promedio	198,32±13	186,45±12	188,51±12

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

**Tabla 11-4.** Energía de activación de la muestra M3 obtenida por los métodos de FR, KAS y FWO para valores determinados de conversión

<b>Conversión X</b>	<b>FR</b>	<b>KAS</b>	<b>FWO</b>
0.1	233,52	221,15	221,98
0.2	231,08	218,84	219,66
0.3	228,69	216,58	217,39
0.4	226,35	214,36	215,16
0.5	224,06	212,19	212,99
0.6	221,81	210,06	210,85
0.7	219,61	207,98	208,76
0.8	217,45	205,93	206,70
0.9	215,34	203,93	204,69
Promedio	224,21±6	212,33±6	213,13±6

**Realizado por:** Donoso Caterine, 2019

Es posible notar que los valores de energía de activación obtenidos por el método de cálculo FR son superiores a los valores de energía de activación obtenidos por los métodos KAS y FWO. En los tres métodos la energía de activación es prácticamente constante en el rango de conversión de 0.1 a 0.9, tal y como lo demuestra el análisis de significancia en el Anexo I, siendo la muestra M1 la de menor variación en su energía de activación para el rango de conversión definido. La dependencia de la energía de activación respecto a la conversión, calculada con los métodos FR, KAS y FWO, presenta prácticamente la misma tendencia. Básicamente se observan pequeñas variaciones en las etapas inicial y final de la conversión, siendo el método Friedman más sensibles en esas áreas.

En el Anexo I, es posible observar de manera gráfica la relación entre la energía de activación y la conversión para las muestras de residuos de polipropileno, empleando los tres modelos cinéticos.

#### **4.3. Ajuste y validación estadística de los modelos cinéticos**

La validación de los modelos cinéticos obtenidos, se realizó mediante parámetros estadísticos que permiten relacionar los datos experimentales con los teóricos. Estos parámetros se detallan a continuación.

### 4.3.3 Varianza total ( $\sigma^2$ )

Es aquella que refleja todas las variaciones existentes en las medidas de las variables dependientes, está constituida por la varianza intergrupos e intragrupos y se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\sigma^2 = \sigma_i^2 + \sigma_e^2 \quad (20)$$

Donde:

$\sigma_i^2$ : Varianza primaria o intergrupos

$\sigma_e^2$ : Varianza error o intragrupos

#### 4.3.3.1 Varianza primaria o intergrupos ( $\sigma_i^2$ )

Representa la variabilidad de la medida de la variable dependiente debido a la influencia de la manipulación de la variable independiente. La varianza intergrupos se calcula de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{X})^2 \quad (21)$$

Donde:

$x_i$ : Media de cada grupo

$\bar{X}$ : Media general

n: Número de grupos

#### 4.3.3.2 Varianza error o intragrupos ( $\sigma_e^2$ )

Representa la influencia de los factores aleatorios y se calcula de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\sigma_e^2 = \frac{1}{N} \sum (x_d - \bar{X})^2 \quad (22)$$

Donde:

$x_d$ : Representa cada dato

$\bar{X}$ : Media del grupo

N: Número de grupos

#### 4.3.4 Confiabilidad (C)

Es el cociente entre la varianza de los datos teóricos y la observada. Oscila entre cero y uno, siendo cero una falta de confiabilidad, mientras que uno representa una confiabilidad adecuada.

$$C = \frac{\sigma_{real}^2}{\sigma_{obs}^2} \quad (23)$$

#### 4.3.5 Función objetivo error (FOE)

Al optimizar la función objetivo de tal manera que se minimice el error total, quedan definidos los parámetros cinéticos de cada modelo para que cumplan con esta condición. La función objetivo queda definida por la siguiente expresión (Pulido, H. G., y cols., 2012).

$$FOE = \frac{\sum_{i=1}^N \left( \frac{dX_{i_{exp}}}{dt} - \frac{dX_{i_{calc}}}{dt} \right)^2}{N} \quad (24)$$

Por tanto, para la medida de la calidad del ajuste de los modelos respecto a los valores experimentales, se aplicó el indicador estadístico: media del error absoluto. Mientras mejor sea el ajuste, los residuos serán más pequeños y en consecuencia la media del error absoluto se acercará a cero. Escobedo M. y cols., (2016), proponen con un valor referencial de ajuste aceptable 0.03 para la media del error absoluto.

En la Tabla 12-4, 13-4 y 14-4 se observa la minimización de la función objetivo error, determinada a partir de la herramienta SOLVER ubicada en el complemento de Microsoft Excel- Datos para el ajuste de los tres modelos cinéticos. Las variables manipuladas en la minimización del error son: la energía de activación y el factor pre exponencial. Se consideró en todos los casos una reacción de primer orden y como restricción se fijó que la mayor pérdida de masa experimental sea igual a la mayor pérdida de masa del modelo.

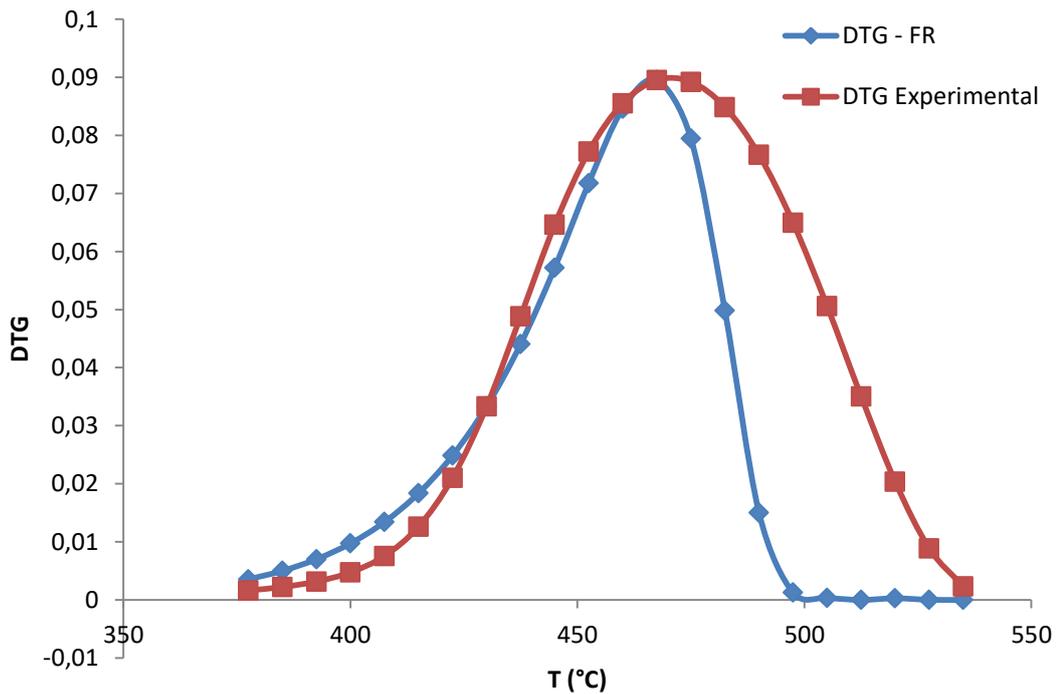
**Tabla 12-4.** Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo cinético 1 (FR)

	k (s <sup>-1</sup> )	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s <sup>-1</sup> )	FOE
<b>Muestra M1</b>					
<b>Modelo</b>	0.031	$\ln(-\ln(1-X)) = -43807*(1/T) + 58.48$	364.21	$9.83*10^{23}$	$1.75*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.174	$\ln(-\ln(1-X)) = -19801*(1/T) + 28.83$	164.63	$5.88*10^{10}$	$6.21*10^{-4}$
<b>Muestra M2</b>					
<b>Modelo</b>	0.019	$\ln(-\ln(1-X)) = -22810*(1/T) + 31.4$	189.64	$9.45*10^{11}$	$1.13*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.154	$\ln(-\ln(1-X)) = -19209*(1/T) + 28.69$	159.70	$5.31*10^{10}$	$2.17*10^{-4}$
<b>Muestra M3</b>					
<b>Modelo</b>	0.017	$\ln(-\ln(1-X)) = -26573*(1/T) + 35.035$	220.93	$3.87*10^{13}$	$2.26*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.175	$\ln(-\ln(1-X)) = -19647*(1/T) + 28.47$	163.35	$4.02*10^{10}$	$4.70*10^{-4}$

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

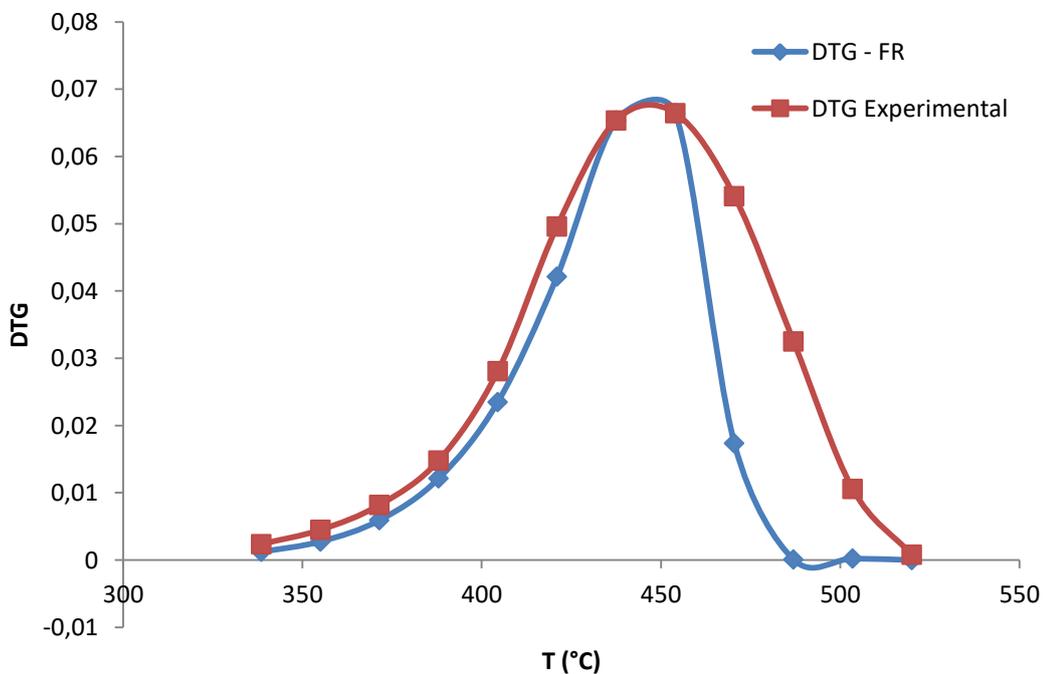
El indicador estadístico, media del error absoluto, es más cercano a cero en todos los ajustes realizados con Solver, para los tres modelos cinéticos estudiados. La función objetivo error (FOE) se encuentra en el rango de  $10^{-4}$ , lo que significaría que los tres modelos cinéticos empleados para el estudio de otros polímeros (Escobedo M. y cols., 2016), describen aceptablemente el comportamiento de degradación térmica observado en el TGA según para las muestras de residuos de polipropileno.

A continuación en las Figuras 11-4 a 19-4 se observa el desplazamiento mínimo entre el DTG experimental y el DTG del modelo cinético luego de haber realizado el ajuste de minimización de la media del error absoluto.



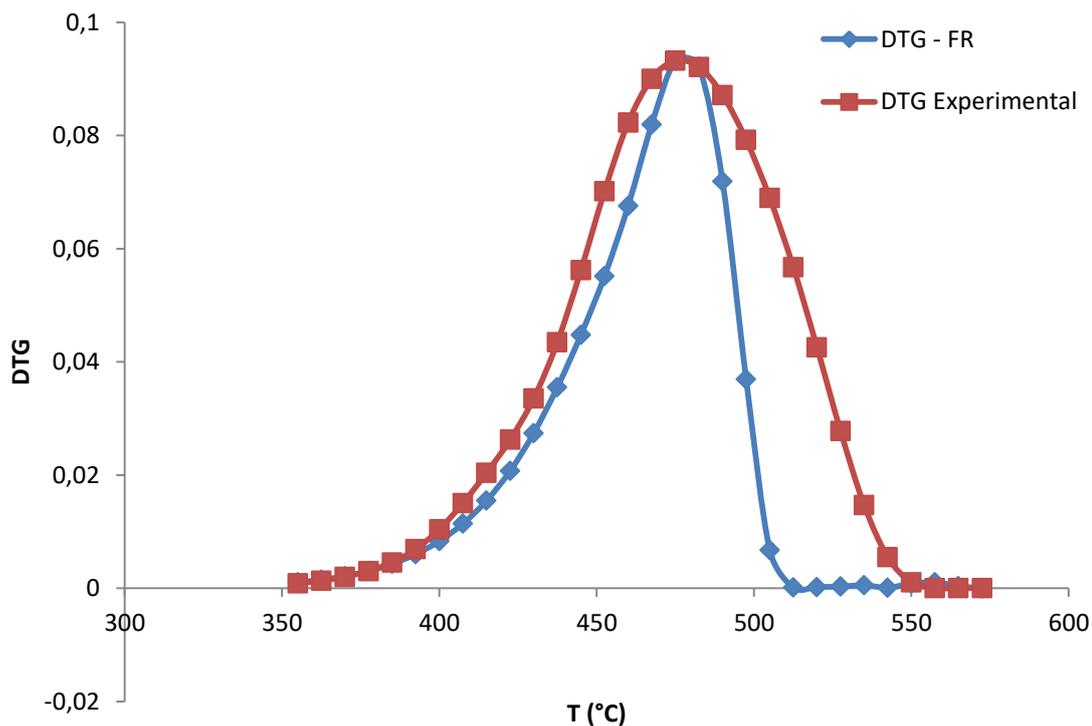
**Figura 11-4.** Ajuste modelo cinético 1 (FR), muestra M1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 12-4.** Ajuste modelo cinético 1 (FR), muestra M2

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



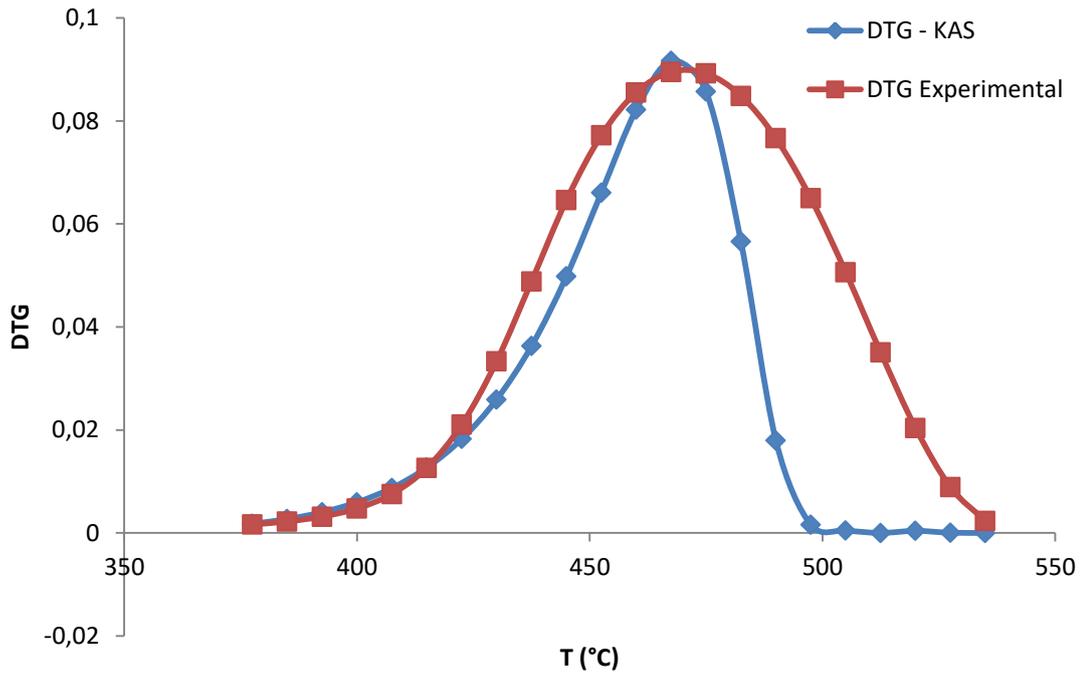
**Figura 13-4.** Ajuste modelo cinético 1 (FR), muestra M3

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

**Tabla 13-4.** Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo cinético 2 (KAS)

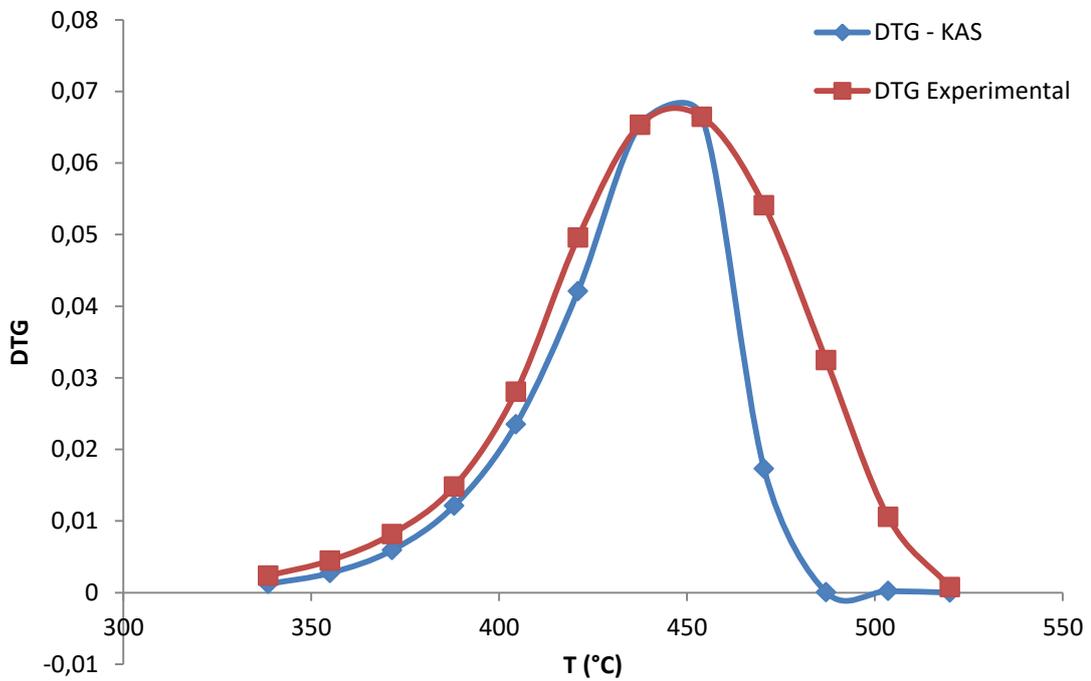
	k (s <sup>-1</sup> )	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s <sup>-1</sup> )	FOE
<b>Muestra M1</b>					
<b>Modelo</b>	0.031	$\ln(-\ln(1-X)) = -42327*(1/T) + 43.267$	351.91	$1.35*10^{23}$	$2.22*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.186	$\ln(-\ln(1-X)) = -23630*(1/T) + 20.55$	196.46	$1.06*10^{13}$	$5.95*10^{-4}$
<b>Muestra M2</b>					
<b>Modelo</b>	0.019	$\ln(-\ln(1-X)) = -21445*(1/T) + 16.346$	178.29	$1.44*10^{11}$	$1.13*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.154	$\ln(-\ln(1-X)) = -19209*(1/T) + 15.448$	159.70	$5.31*10^{10}$	$2.17*10^{-4}$
<b>Muestra M3</b>					
<b>Modelo</b>	0.017	$\ln(-\ln(1-X)) = -25165*(1/T) + 19.918$	209.22	$5.98*10^{12}$	$2.02*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.175	$\ln(-\ln(1-X)) = -19647*(1/T) + 15.145$	163.35	$4.02*10^{10}$	$4.23*10^{-4}$

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



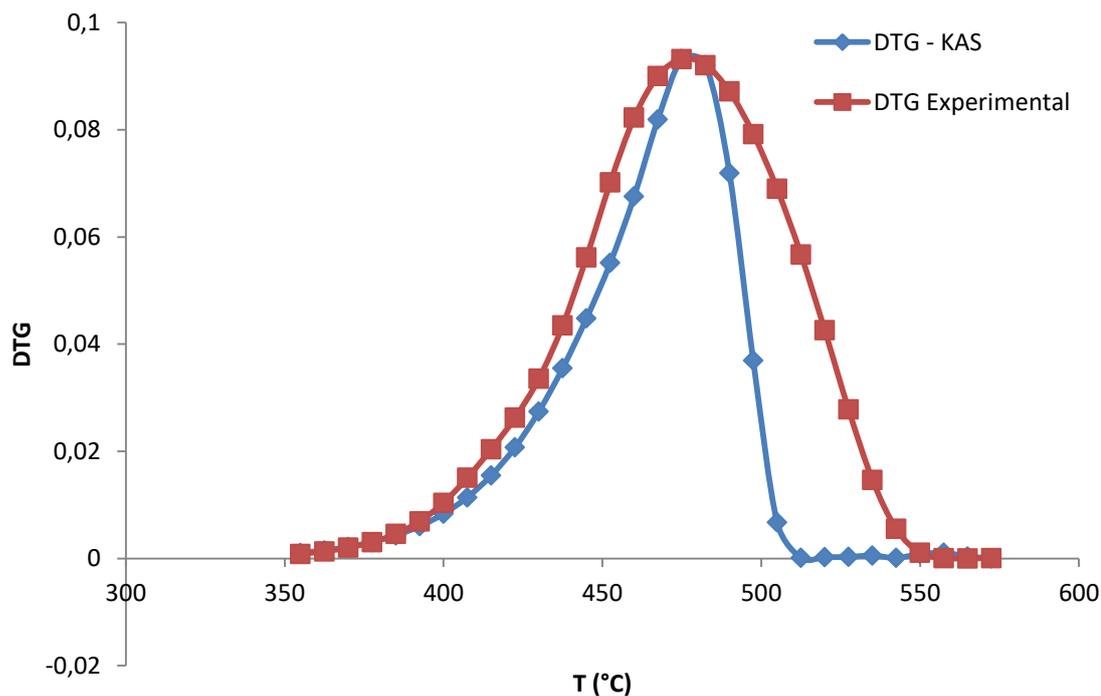
**Figura 14-4.** Ajuste modelo cinético 2 (KAS), muestra M1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 15-4.** Ajuste modelo cinético 2 (KAS), muestra M2

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



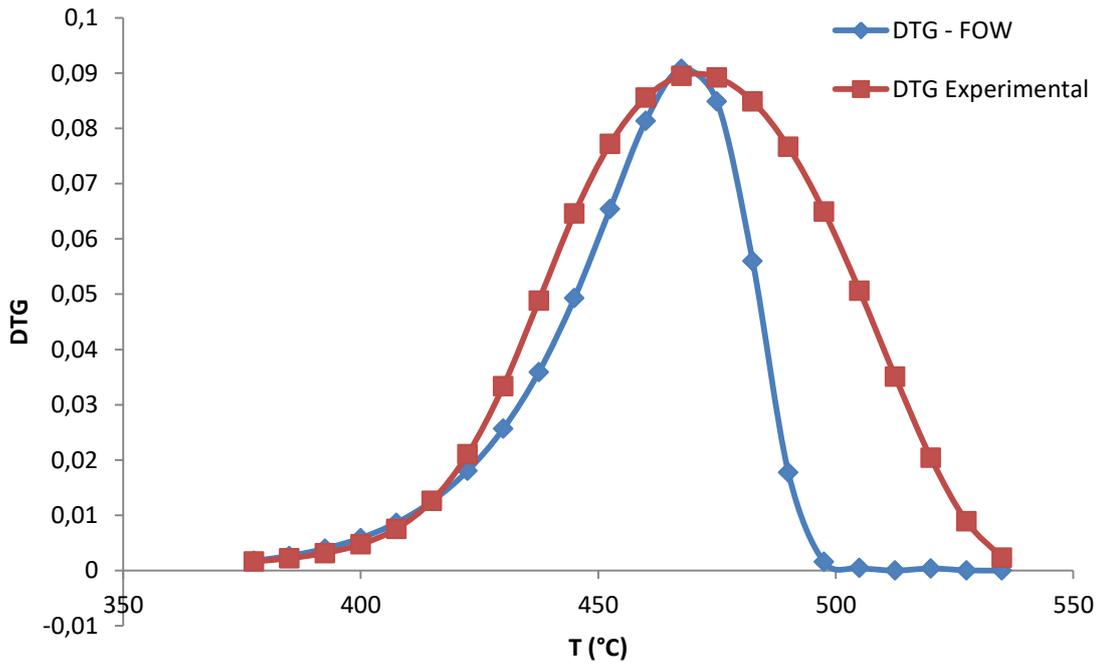
**Figura 16-4.** Ajuste modelo cinético 2 (KAS), muestra M3

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

**Tabla 14-4.** Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo cinético 3 (FWO)

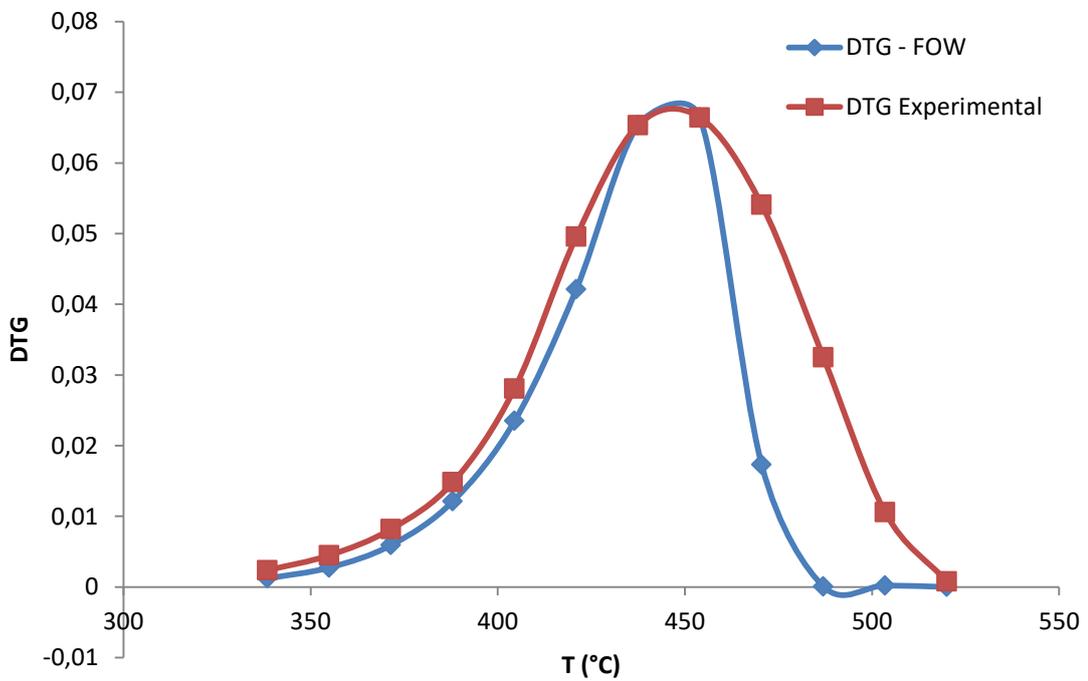
	k (s <sup>-1</sup> )	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s <sup>-1</sup> )	FOE
<b>Muestra M1</b>					
<b>Modelo</b>	0.002	$\ln(-\ln(1-X)) = -43807*(1/T) + 58.48$	346.21	$6.19*10^{22}$	$2.15*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.035	$\ln(-\ln(1-X)) = -24859*(1/T) + 35.41$	196.46	$1.05*10^{13}$	$6.00*10^{-4}$
<b>Muestra M2</b>					
<b>Modelo</b>	0.004	$\ln(-\ln(1-X)) = -22810*(1/T) + 31.4$	180.27	$2.06*10^{11}$	$1.12*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.039	$\ln(-\ln(1-X)) = -20207*(1/T) + 29.92$	159.70	$5.31*10^{10}$	$2.17*10^{-4}$
<b>Muestra M3</b>					
<b>Modelo</b>	0.003	$\ln(-\ln(1-X)) = -26573*(1/T) + 35.035$	210.01	$6.72*10^{12}$	$2.03*10^{-3}$
<b>Ajuste</b>	0.045	$\ln(-\ln(1-X)) = -20668*(1/T) + 29.66$	163.35	$4.02*10^{10}$	$4.23*10^{-4}$

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



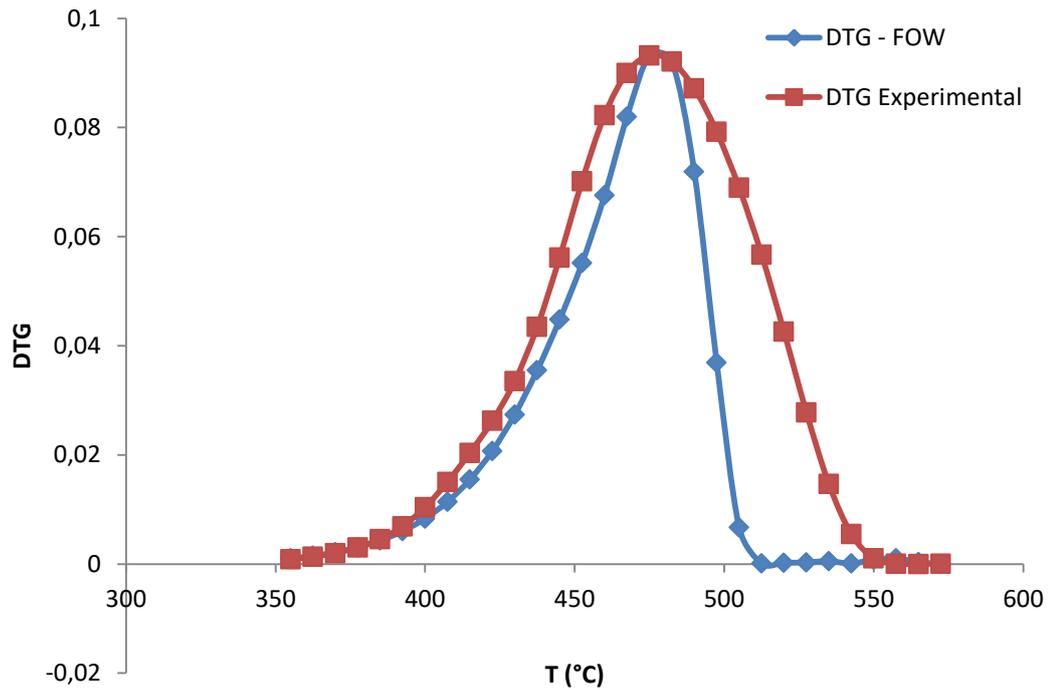
**Figura 17-4.** Ajuste modelo cinético 3 (FWO), muestra M1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 18-4.** Ajuste modelo cinético 3 (FWO), muestra M2

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

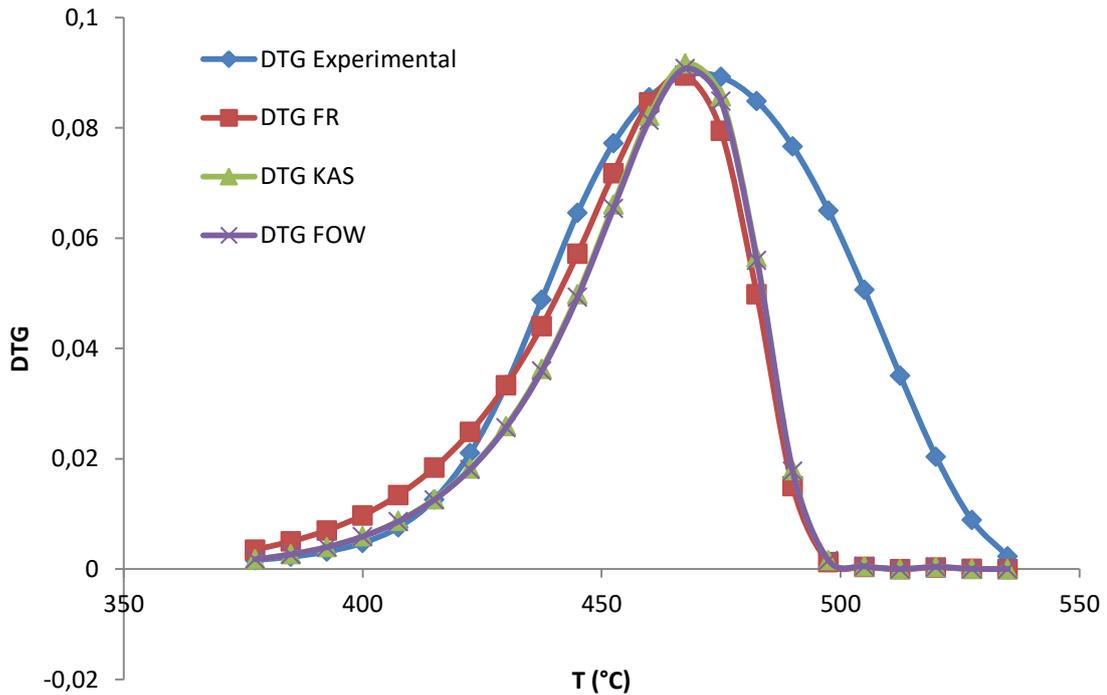


**Figura 19-4.** Ajuste modelo cinético 3 (FWO), muestra M3

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

La cinética de reacción de las muestras de residuos de polipropileno se ajusta a un modelo de primer orden incluyendo la temperatura máxima de degradación que corresponde al pico más alto de la curva DTG experimental; sin embargo luego de este pico, en todos los casos, el modelo se aleja del comportamiento de pérdida de masa experimental.

A continuación, en la Figura 20-4 se compara gráficamente para la muestra M1 los tres modelos cinéticos estudiados, con el propósito de identificar aquel que mejor ajuste presenta respecto a la degradación térmica experimental.

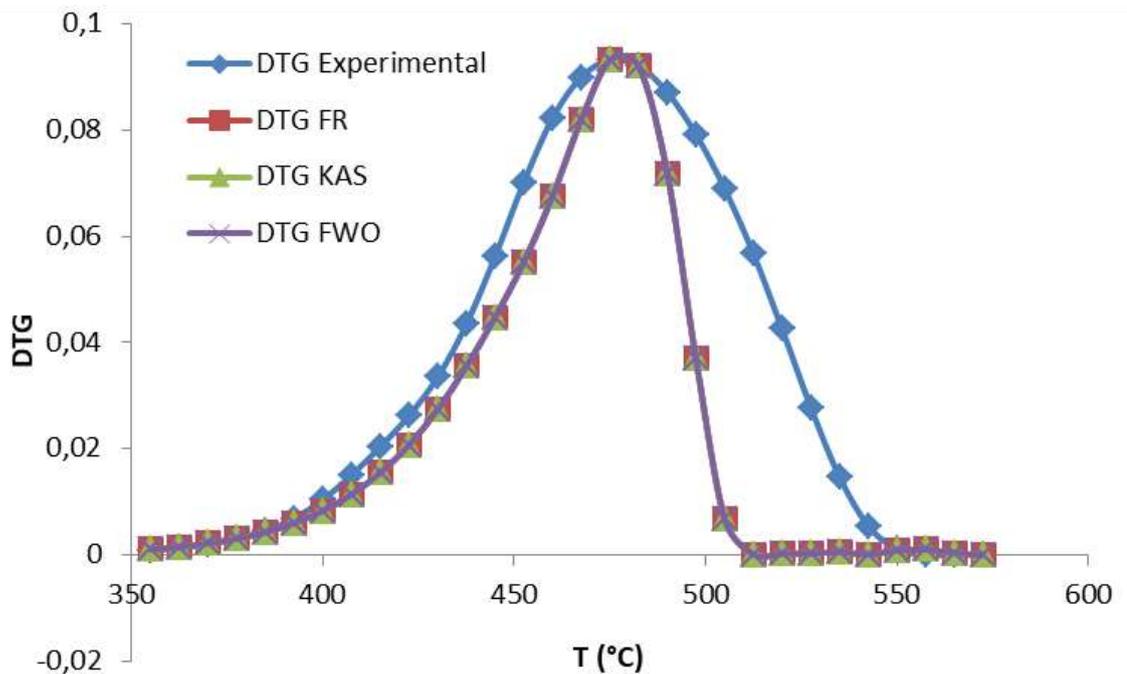


**Figura 20-4.** Comparativo DTG experimental vs DTG modelos, muestra M1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Para la muestra M1 la aproximación de Coats-Redfern del modelo cinético 2 (KAS) es la que mejor se ajusta al DTG experimental, su FOE es de  $5.95 \cdot 10^{-04}$ . Es posible notar que la mayor desviación se produce luego de haber alcanzado el pico más alto en la curva DTG, esto posiblemente se explica por la presencia de los aditivos en los residuos de polipropileno, los cuales no fueron convertidos a productos líquidos, ni gaseosos y que permanecen como residuos sólidos; por tanto el requerimiento real energético y el tiempo de residencia necesario para la máxima conversión son mucho mayor que los estimados por el modelo.

En la Figura 21-4 se compara gráficamente para la muestra M2 los tres modelos cinéticos estudiados, con el propósito de identificar aquel que mejor ajuste presenta respecto a la degradación térmica experimental.

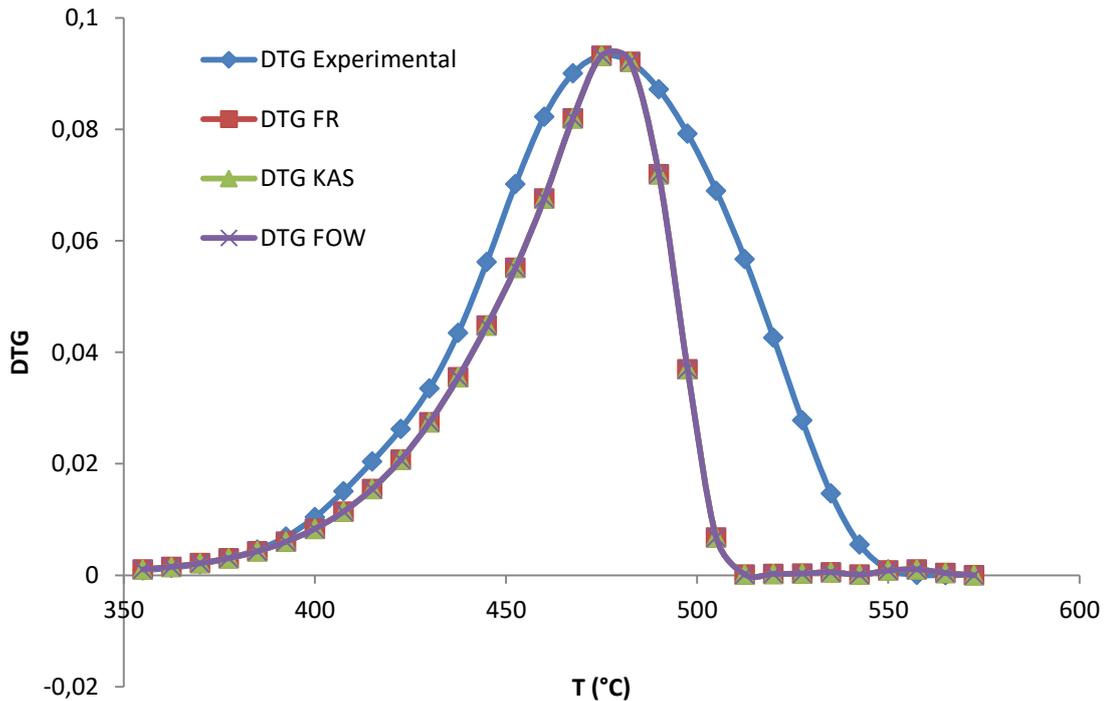


**Figura 21-4.** Comparativo DTG experimental vs DTG modelos, muestra M2

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Para la muestra M2 los tres modelos cinéticos FR, KAS y FWO describen de manera similar el comportamiento del DTG experimental, su FOE en los tres casos es de  $2.17 \cdot 10^{-04}$ ; siendo este ajuste mucho mayor que el que presentó el modelo de KAS para la muestra M1, posiblemente este comportamiento se atribuye a que la muestra M2 es la que mayor concentración de polipropileno presenta, sin embargo al igual que la muestra M1 la mayor desviación se produce luego de haber alcanzado el pico más alto en la curva DTG, esto posiblemente se explica por la presencia de los aditivos, tal y como se explicó anteriormente para la muestra M1, sólo que en menor concentración; por tanto el requerimiento real energético y el tiempo de residencia necesario para la máxima conversión son mucho mayor que los estimados por el modelo para el polipropileno virgen.

En la Figura 22-4 se compara gráficamente para la muestra M3 los tres modelos cinéticos estudiados, con el propósito de identificar aquel que mejor ajuste presenta respecto a la degradación térmica experimental.



**Figura 22-4.** Comparativo DTG experimental vs DTG modelos, muestra M3

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

La muestra M3 presenta un mejor ajuste respecto al modelo cinético 2 y 3, de KAS y FWO respectivamente. Los modelos describen de manera similar el comportamiento del DTG experimental, su FOE en los dos casos es de  $4.23 \cdot 10^{-04}$ , evidenciando un mejor ajuste que el que mostró el modelo KAS para la muestra M1. Al igual que la muestra M1 y M2 la mayor desviación se produce luego de haber alcanzado el pico más alto en la curva DTG, esto posiblemente se explica por la presencia de los aditivos, tal y como se explicó anteriormente para las dos muestras; por tanto el requerimiento real energético y el tiempo de residencia necesario para la máxima conversión son mucho mayor que los estimados por los modelos.

La muestra M2 es la que mayor aproximación tiene a la energía de activación reportada bibliográficamente para el propileno isotáctico virgen  $171.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Sawaguchi, *et al.*, 1981), con lo cual queda validado que los residuos de polipropileno pueden ser descritos de manera aceptable por cualquiera de los tres modelos estudiados, principalmente por el modelo cinético 2 (KAS), con el cual las tres muestras evidenciaron un ajuste aceptable.

## CONCLUSIONES

El estudio de modelos cinéticos como el de Friedman (FR), Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) y Flynn-Wall-Ozawa (FWO) propuestos para describir la cinética de polímeros vírgenes entre ellos el polipropileno, son válidos para explicar el comportamiento cinético de residuos que contengan mayoritariamente uno de estos componentes. Lo que representa desde el tema de aplicación, una herramienta útil para predecir la cinética de un residuo de este tipo ante un proceso de pirólisis térmica; a su vez permite la optimización de los parámetros de operación en reactores pilotos o a escala industrial, siendo un beneficio económico relativo al costo energético.

Las temperaturas máximas de degradación térmica guardan coherencia con las energías de activación obtenidas por el ajuste de los modelos, es decir a mayor temperatura de degradación le corresponde una mayor energía de activación. Las desviaciones que se observan respecto a esta tendencia se atribuyen principalmente a la composición química del material, es decir al mecanismo de degradación; otra causa es la falta de homogeneidad en el tamaño de la muestra y una transferencia ineficiente de calor del horno del TGA a la muestra.

El desplazamiento del DTG construido a partir de los modelos de FR, KAS y FWO respecto al DTG experimental, en la porción final, luego de alcanzar la temperatura máxima de degradación, puede atribuirse posiblemente a la condensación y evaporación simultánea de los productos formados, lo cual no sólo estaría ligado a un proceso cinético, sino que se complementaría con un modelo de transferencia de masa de los productos.

Los materiales residuales de polipropileno, objeto de este estudio, presentan ligeros desplazamientos negativos en la energía de activación respecto a un material virgen; esto puede ser explicado por la presencia de aditivos en su composición química. Por ejemplo el modelo ajustado de Friedman muestra que para la muestra M1, M2 y M3 sus energías de activación son 164.63, 159.70 y 163.35  $\text{kJ mol}^{-1}$  respectivamente, las mismas que se corresponden con las temperaturas máximas de degradación determinadas con el DTG 473, 450 y 478 °C. Estos valores de energía de activación al ser comparados con los resultados de polipropileno virgen reportados por autores que emplearon el modelo de Friedman para su determinación, como Wu, C. H., y *cols.*, (1993) que reporta una energía de activación de 184  $\text{kJ mol}^{-1}$ , Paik, P., y Kar, K. K. (2008) reportan 67-241  $\text{kJ mol}^{-1}$ , Aboulkas A., (2010) reporta 179 a 183  $\text{kJ mol}^{-1}$  y Buekens A., (2006) que para una temperatura máxima de degradación de 425°C reporta una energía de

activación de  $190 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; a groso modo indican que no existe una variación significativa, sin embargo un análisis más minucioso muestra el efecto de los aditivos con una tendencia a disminuir la energía de activación respecto a un material virgen, lo que desde el punto de vista de aplicación implica un menor requerimiento energético si se desea someter a pirólisis un residuo que contenga aditivos.

Las curvas de pérdida de peso de las tres muestras presentan una tendencia similar; esto indica que tienen el mismo comportamiento ante un proceso de pirólisis térmica, lo cual se explica por los enlaces químicos similares en sus estructuras moleculares. Además, la presencia de un único pico dice que la degradación del polímero se produce casi totalmente en un proceso de un sólo paso, justificándose el supuesto de que se trata de un mecanismo de reacción de primero orden, tal y como lo han afirmado investigaciones previas.

El método diferencial utiliza el valor del punto máximo de la reacción global, mientras que el método integral utiliza integrales fundamentadas en la conversión. Las diferencias en los valores determinados de energía de activación por los métodos FR, FWO y KAS, se deben a que los métodos FWO y KAS implican un error sistemático en la energía de activación a causa de las aproximaciones. Por lo tanto, las energías de activación obtenidas en función del grado de conversión del método FR son más fiables que los obtenidos por los métodos FWO y KAS. Para las tres muestras, las energías de activación calculadas por el método de Friedman son similares entre sí, lo que guarda coherencia con la composición química determinada por FT-IR.

La energía de activación se encontró prácticamente constante en un amplio rango de conversión de 0.1-0.9 lo que sugiere que la pirólisis fue de un sólo paso con una energía de activación promedio de  $198,32 \pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la muestra M2 empleando el método de Friedman.

Los porcentajes de conversión determinados respecto a la masa inicial de material alimentado al TGA, demuestran que la conversión no es total y que únicamente los fragmentos que son lo suficientemente pequeños se evaporan; por otro lado, aquellos fragmentos cuyos radicales libres o estructura molecular son estables ante la temperatura, por ejemplo el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente en los aditivos de pigmentos, no son convertidos o degradados. La muestra M3 alcanza la mayor conversión (99.11%), seguida de la muestra M1 (98.05%) y finalmente la muestra M2 (96.25%), lo que guarda correspondencia con las temperaturas máximas de degradación 478, 473 y 450 °C respectivamente; corroborando que a mayor concentración de impurezas, menor conversión y por tanto menor energía de activación. Las altas conversiones representan una ventaja respecto a otros residuos que son aprovechados para la obtención de combustibles, ya

que alcanzan conversiones próximas al 98% de fracción líquida, el resto se encuentra distribuido en la fracción sólida.

Las muestras M1 y M2, se recomienda procesarlas por pirólisis rápida a elevadas tasas de calentamiento ( $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) y aprovecharlas en la obtención de combustibles ya que tienen un poder calórico superior, similar al de las otras muestras; degradan a una temperatura inferior y no presentan aditivos clorados que dificulten la pirólisis; como sucede con la muestra M3, la cual podría ser sometida a una pirólisis lenta con una tasa de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  con el propósito de recuperar los monómeros y separar el HCl, a fin de prevenir o disminuir la corrosión del reactor y contaminación de los productos.

## RECOMENDACIONES

Numerosos son los factores que afectan el mecanismo de reacción de los materiales por degradación térmica, por tanto se sugiere en estudios posterior analizar el efecto y homogeneidad del tamaño de partícula en el proceso de degradación térmica a diferentes velocidades de calentamiento. El estudio también puede ser complementado con un análisis superficial de DRX con el propósito de identificar otros componentes que no fueron analizados por FT-IR, como por ejemplo los óxidos metálicos de los pigmentos y cuyo efecto residual podría ser la causa de que los modelos no describan adecuadamente la última etapa de degradación térmica.

Es interesante el estudio del posible efecto catalítico de alguno de los aditivos presentes en los materiales residuales de polipropileno isotáctico a fin de explicar el desplazamiento de la energía de activación y temperatura máxima de degradación respecto al polipropileno virgen. Aislado cada uno de los componentes y evaluándolo en una matriz de polipropileno, posteriormente se podría estudiar incluso la interacción entre estos y cómo modifican el mecanismo de reacción global.

Es necesario secar cualquier muestra previo al ensayo de análisis elemental para evitar el error de lectura de hidrógeno a causa de la presencia de humedad en la muestra.

Evaluar mezclas de polipropileno y poliestireno a fin de favorecer producción de la fracción líquida de combustibles.

Replicar el estudio acoplado al TGA un espectrómetro de masas con el propósito de identificar y cuantificar los productos generados durante la pirólisis.

Evaluar los residuos de polipropileno estudiados, considerando ahora una pirólisis catalítica con ZSM-5, con el propósito de evaluar las características y distribución de los productos de pirólisis, con base en los resultados obtenidos por López A., y cols., (2011); en los que se observa que para una misma temperatura es mayor la proporción de gases y líquidos con compuestos aromáticos que sin catalizador.

## GLOSARIO

<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>M1, M2, M3</b>	Muestra 1, 2 y 3 respectivamente
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>DTG</b>	Diferencial Termogravimétrico
<b>PCB</b>	Poder Calórico Bruto
<b>PCS</b>	Poder Calórico Superior
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>T<sub>máx</sub></b>	Temperatura máxima de pirólisis
<b><math>\gamma</math></b>	Fracción de hidrocarburo
<b><math>\beta</math></b>	Tasa de calentamiento
<b>E</b>	Energía de activación
<b>A</b>	Factor pre-exponencial
<b>X</b>	Conversión
<b>t</b>	Tiempo de residencia
<b>T</b>	temperatura
<b>FR</b>	Friedman
<b>FWO</b>	Flynn–Wall–Ozawa.
<b>KAS</b>	Kissinger–Akahira–Sunose

## BIBLIOGRAFÍA

- Aboulkas, A., El harfi, K., & El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1363–1369. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.017>
- Aboulkas, A., Makayssi, T., Bilali, L., Nadifiyine, M., & Benchanaa, M. (2012). Co-pyrolysis of oil shale and plastics: Influence of pyrolysis parameters on the product yields. *Fuel processing technology*, 96, 209-213.
- Almeida, D., & Marque, M. de F. (2015). Thermal and Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Plastic Waste in Semi. *Polímeros*, 26(1), 1–8. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2100>
- Barbarias, I., Lopez, G., Artetxe, M., Arregi, A., Bilbao, J., & Olazar, M. (2018). Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, 156(June 2017), 575–584. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.048>
- Bhaskar, T., Uddin, A., Kaneko, J., Matsui, T., Muto, A., & Sakata, Y. (2003). *Pyrolysis of Polypropylene / Polyethylene / Polystyrene and Polyvinylchloride Mixed Plastics using CaCO<sub>3</sub>*, 20(2), 163–170.
- Blazsó, M. (2006). *Composition of liquid fuels derived from the pyrolysis of plastics*. In Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels (pp. 315-344). wiley.
- Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., & Schawaller, D. (1999). Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48(2), 93-109
- Bridgwater A. V. y Bridge S.A., In: Bridgwater A. V. and Grassi G., (eds.), (1991). Biomass Pyrolysis Liquids, Upgrading and Utilisation. *Elsevier Applied Science*, London.
- Buekens, A. (2006). *Introduction to feedstock recycling of plastics*. *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, 6(7), 1-41.

- Ceamanos, J., Mastral, J. F., Millera, A., & Aldea, M. E. (2002). Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(2), 93-110
- Chan, J. H., & Balke, S. T. (1997). The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part II. Time-temperature superposition. *Polymer degradation and stability*, 57(2), 127-134.
- Chan, J. H., & Balke, S. T. (1997). The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses. *Polymer degradation and stability*, 57(2), 135-149.
- Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914), 68.
- Conesa J. A., Font R. F., Marcilla A. y Garcia A. N. (1994). Pyrolysis of polyethylene in a fluidised bed reactor. *Energy and Fuels*, 8, 1238–1246
- Deshmane, C.A., *et al.* (2013). A comparative study of solid carbon acid catalysts for the esterification of free fatty acids for biodiesel production. Evidence for the leaching of colloidal carbon. *Bioresour Technol* 147, 597-604. (15)
- Doyle, C. D. (1961). Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of applied polymer science*, 5(15), 285-292.
- Escobedo Portillo, M. T., Hernández Gómez, J. A., Estebané Ortega, V., & Martínez Moreno, G. (2016). Modelos de ecuaciones estructurales: características, fases, construcción, aplicación y resultados. *Ciencia & trabajo*, 18(55), 16-22.
- Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5), 323-328
- Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia (Vol. 6, No. 1, pp. 183-195)*. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.

- Grammelis, P., Basinas, P., Malliopoulou, A., & Sakellariopoulos, G. (2009). Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels. *Fuel*, 88(1), 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.002>
- GREET, *The Greenhouse Gases, Regulated Emissions, and Energy Use In Transportation Model*, GREET 1.8d.1, (2010). Developed by Argonne National Laboratory, Argonne, IL
- Hakejova, E., Bajus, M., & Daniskova, J. (2003). *16th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Horvat, N., & Ng, F. T. (1999). Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel. *Fuel*, 78(4), 459-470.
- Jung, C. G., & Fontana, A. (2006). *Production of gaseous and liquid fuels by pyrolysis and gasification of plastics: Technological approach*. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastic: converting waste plastics into diesel and other fuels, 249-283.
- Kaminsky W., (1985). Thermal recycling of polymers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 8, 439–448.
- Kiang, J. K. Y., Uden, P. C., & Chien, J. C. W. (1980). Polymer reactions-Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2(2), 113–127. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(80\)90033-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(80)90033-6)
- Kim, S., *et al.* (2008). Using isothermal kinetic results to estimate kinetic triplet of pyrolysis reaction of polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(1), 100-105
- Kiran, N., Ekinici, E., & Snape, C. E. (2000). Recycling of plastic wastes via pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 29(4), 273-283.
- López, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., & Aranzabal, A. (2011). Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3–4), 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.030>
- Madorsky S. L. (1964). *Thermal degradation of organic polymers*: 93–129, 1964.

- McCaffrey, W. C., Kamal, M. R., & Cooper, D. G. (1995). *Thermolysis of polyethylene. Polymer Degradation and Stability*, 47(1), 133-139.
- Miron S., J.L.R., (1963). Molecular Structure of Conjoint Polymers. *Journal of chemical and engineering data* (8), 150-151. (34)
- Miskolczi, N. (2006). *Kinetic model of the chemical and catalytic recycling of waste polyethylene into fuels*. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, 225-247.
- Narváez, R., Vargas, G., & Espinoza, F. (2013). Potential of waste-to-energy implementation in Ecuador. *Int. J. Energy Eng*, 3(6), 279-286.
- Navarro, R., Torre, L., Kenny, J. M., & Jiménez, A. (2003). Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, 82(2), 279-290.
- Paik, P., & Kar, K. K. (2008). Kinetics of thermal degradation and estimation of lifetime for polypropylene particles: Effects of particle size. *Polymer Degradation and stability*, 93(1), 24-35.
- Popovic, D., Thiele, G., Wendland, E., & Schulz-Ekloff, G. (1990). On *Modelling, Identification, and Control of a Reactor for Pyrolysis of Organic Materials*. IFAC Proceedings Volumes, 23(8), 235–240. [https://doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)51425-1](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)51425-1)
- Pulido, H. G., De la Vara Salazar, R., González, P. G., Martínez, C. T., & Pérez, M. D. C. T. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. New York, NY, USA:: McGraw-Hill.
- Scheirs, J., & Kaminsky, W. (Eds.). (2006). *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*. Chichester, UK: John Wiley & Sons.
- Senthilkumar, K., *et al.* (2018). Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: a review. *Construction and Building Materials*, 174, 713-729.
- Skodras, G., Grammelis, P., Basinas, P., & Kakaras, E. (2006). *Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste derived feedstock*, 3791–3799.

- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.
- Wang, Y., Huang, Q., Zhou, Z., Yang, J., Qi, F., & Pan, Y. (2015). Online Study on the Pyrolysis of Polypropylene over the HZSM-5 Zeolite with Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 29(2), 1090–1098. <https://doi.org/10.1021/ef502529w>
- Wang, Z. W., Li, B., Lin, Q. B., & Hu, C. Y. (2018). Two-phase molecular dynamics model to simulate the migration of additives from polypropylene material to food. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 122, 694-706.
- Wellen, R. M. R., & Canedo, E. L. (2014). On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. *Polymer Testing*, 40, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.08.008>
- Westerhout, R. W. J., Waanders, J., Kuipers, J. A. M., & Van Swaaij, W. P. M. (1997). Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethylene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(6), 1955–1964. <https://doi.org/10.1021/ie960501m>
- Williams, P. T., & Williams, E. A. (1998). Recycling plastic waste by pyrolysis. *Journal of the Institute of Energy*, 71(487), 81-93.
- Wong, H. W., Kruse, T. M., Woo, O. S., & Broadbelt, L. J. (2000). Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: Polypropylene. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 45(3), 480–481. <https://doi.org/10.1021/ie010171s>
- Wu, C. H., Chang, C. Y., Hor, J. L., Shih, S. M., Chen, L. W., & Chang, F. W. (1993). On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: pyrolysis kinetics. *Waste Management*, 13(3), 221-235.
- Zhou, Z., Zhang, X., Yang, F., & Zhang, S. (2019). Polymeric carbon material from waste sulfuric acid of alkylation and its application in biodiesel production. *Journal of Cleaner Production*, 215, 13-21.

# ANEXOS

## ANEXO A. Análisis Termogravimétrico (TG y DTG)

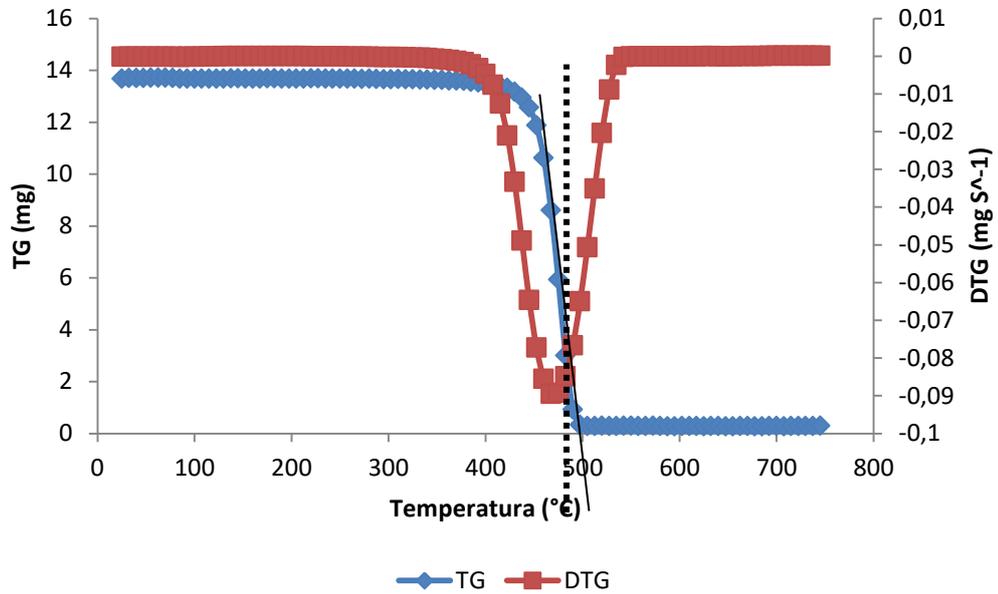


Figura 1-A. TG y DTG Muestra 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

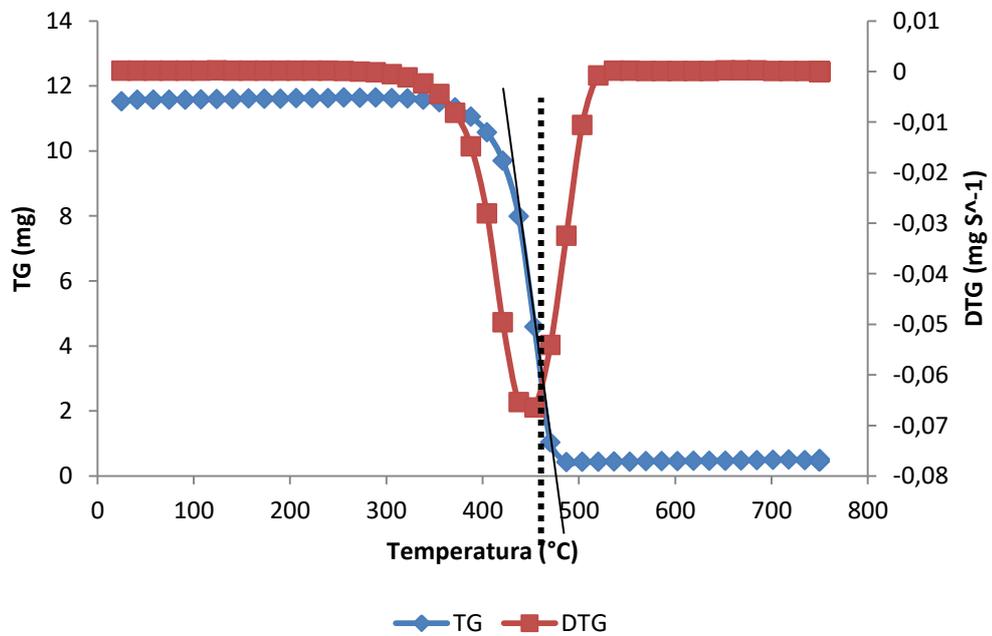
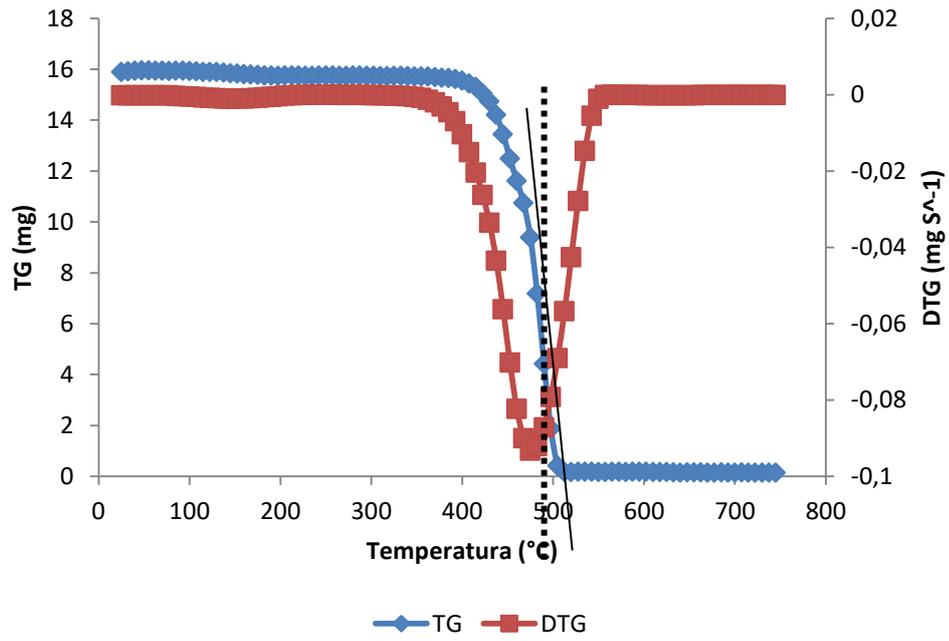


Figura 2-A. TG y DTG Muestra 2

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 3-A.** TG y DTG Muestra 3

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

## ANEXO B. Resultados de caracterización físico-química



**UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



### INFORME DE RESULTADOS PETRÓLEO

Informe N° 18-11-01-P-1  
 Fecha 2018-11-19

**Referencia:** OT-18-11-01-P  
**Empresa:** PARTICULAR  
**Atención:** ING. CATERINE DONOSO  
**Dirección:** Latacunga  
**Tipo de ensayos:** Análisis físicoquímicos  
**Tipo de muestra:** PLÁSTICO  
**Identificación de la muestra:** 4  
**Descripción de la Muestra:** Sin descripción específica  
**Fecha de ingreso de muestra:** 2018-11-06  
**Código de la muestra:** OE-18-11-01-P-1  
**Fecha de realización de ensayos:** 2018-11-13 al 2018-11-16

DETERMINACIÓN	UNIDAD	MÉTODO	RESULTADO	Acreditación DPEC
NITRÓGENO*	%	MÉTODO INTERNO Ref. Análisis Elemental	0,12	-
CARBONO*			84,46	-
HIDRÓGENO*			21,528	-
AZUFRE*			0,320	-
PODER CALÓRICO BRUTO*	MJ/kg	PHE/DPEC/P/N052 Ref. ASTM D-240	44,1440	-
ESPECTROSCOPÍA INFRAROJA FTIR*	-	MÉTODO INTERNO	Gráfica adjunta	-

**Nota:** Los ensayos marcados con (\*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE  
**Nota:** Los resultados que constan en el presente informe sólo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.

**Observaciones:** Para el poder calórico bruto no se realiza la corrección por contenido de azufre y humedad de la muestra

**Condiciones Ambientales:** Presión 543,3 mm Hg; Temperatura: 19,5 °C

\* La observación que se indica a continuación, está FUERA del alcance de acreditación del SAE.

AN: 305/PLJ  
 Realizado por: VRT

Revisado por:  
  
 Ing. Fernanda Toasa L.  
 RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por:  
  
 Ing. Ghem Carvajal C.  
 DIRECTOR DEL LAB. DEL DPEC

**ADVERTENCIA:** EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.

Dirección: Enrique Rentería y Bolívar

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26  
 QUITO - ECUADOR

E-mail: [ria.secretaria.dpec@uce.edu.ec](mailto:ria.secretaria.dpec@uce.edu.ec)

MC2201-POL-7

Hoja 1 de 6

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



**INFORME DE RESULTADOS  
 PETRÓLEO**

Informe Nº 18-11-01-P-2  
 Fecha 2018-11-19

Referencia: OT-18-11-01-P  
 Empresa: PARTICULAR  
 Atención: ING. CATERINE DONOSO  
 Dirección: Latacunga  
 Tipo de ensayos: Análisis fisicoquímicos  
 Tipo de muestra: PLÁSTICO  
 Identificación de la muestra: 2  
 Descripción de la Muestra: Sin descripción específica  
 Fecha de ingreso de muestra: 2018-11-06  
 Código de la muestra: OE-18-11-01-P-2  
 Fecha de realización de ensayos: 2018-11-13 al 2018-11-16

DETERMINACIÓN	UNIDAD	MÉTODO	RESULTADO	INCERTIDUMBRE (%U)
NITRÓGENO*	%	MÉTODO INTERNO Ref. Análisis Elemental	0,30	-
CARBONO*			85,68	-
HIODRÓGENO*			21,939	-
AZUFRE*			0,183	-
PODER CALÓRICO BRUTO*	MJ/kg	PNE/DPEC/R/M002 Ref. ASTM D-240	45,2654	-
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FTIR*	-	MÉTODO INTERNO	Gráfica adjunta	-

**Nota:** Los ensayos marcados con (\*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE  
**Nota:** Los resultados que constan en el presente informe sólo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.

**Observaciones:** Para el poder calórico bruto no se realiza la corrección por contenido de azufre y humedad de la muestra

**Condiciones Ambientales:** Presión 543,1 mm Hg; Temperatura: 19,5 °C

\* La observación que se indica a continuación, está FUERA del alcance de acreditación del SAE

AN: JUS/PLL  
 Realizado por: VRT

Revisado por:

Ing. Fernanda Toasa L.  
 RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por:

Ing. Glenn Cervantes C.  
 DIRECTOR DEL LAB. DEL DPEC

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolívar

Teléfono: 2004794 / 2544631 ext. 36  
 QUITO - ECUADOR

E-mail: [fig.seccreteria.dpec@uce.edu.ec](mailto:fig.seccreteria.dpec@uce.edu.ec)

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



**INFORME DE RESULTADOS  
 PETRÓLEO**

Informe Nº 18-11-01-P-3  
 Fecha: 2018-11-19

Referencia: **OT-18-11-01-P**  
 Empresa: **PARTICULAR**  
 Atención: **ING. CATERINE DONOSO**  
 Dirección: **Latacunga**  
 Tipo de ensayos: **Análisis fisicoquímicos**  
 Tipo de muestra: **PLÁSTICO**  
 Identificación de la muestra: **3**  
 Descripción de la Muestra: **Sin descripción específica**  
 Fecha de ingreso de muestra: **2018-11-06**  
 Código de la muestra: **OE-18-11-01-P-3**  
 Fecha de realización de ensayos: **2018-11-13 al 2018-11-16**

DETERMINACIÓN	UNIDAD	MÉTODO	RESULTADO	INCERTIDUMBRE (%)
NITRÓGENO*	%	MÉTODO INTERNO Ref. Análisis Elemental	1,50	-
CARBONO*			81,44	-
HIDRÓGENO*			20,627	-
AZÚPRE*			0,155	-
PODER CALÓRICO BRUTO*	kJ/kg	RNE/DPEC/PYMI02 Ref. ASTM D-240	44,6271	-
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FTIR*	-	MÉTODO INTERNO	Gráfica adjunta	-

**Nota:** - Los ensayos marcados con (\*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE.  
**Nota:** Los resultados que constan en el presente informe sólo están relacionados con la muestra entregada por el cliente al DPEC.

**Observaciones:** Para el poder calórico bruto no se realiza la corrección por contenido de azufre y humedad de la muestra.

**Condiciones Ambientales:** - Presión 543,1 mm Hg; Temperatura: 19,5 °C

\*La observación que se indica a continuación, está FUERA del alcance de acreditación del SAE.

AN: JUS/PL  
 Realizado por: VNF

Revisado por:

Ing. Fernando Toase L.  
 RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por:

Ing. Glenn Carvajal C.  
 DIRECTOR DEL LAB. DEL DPEC

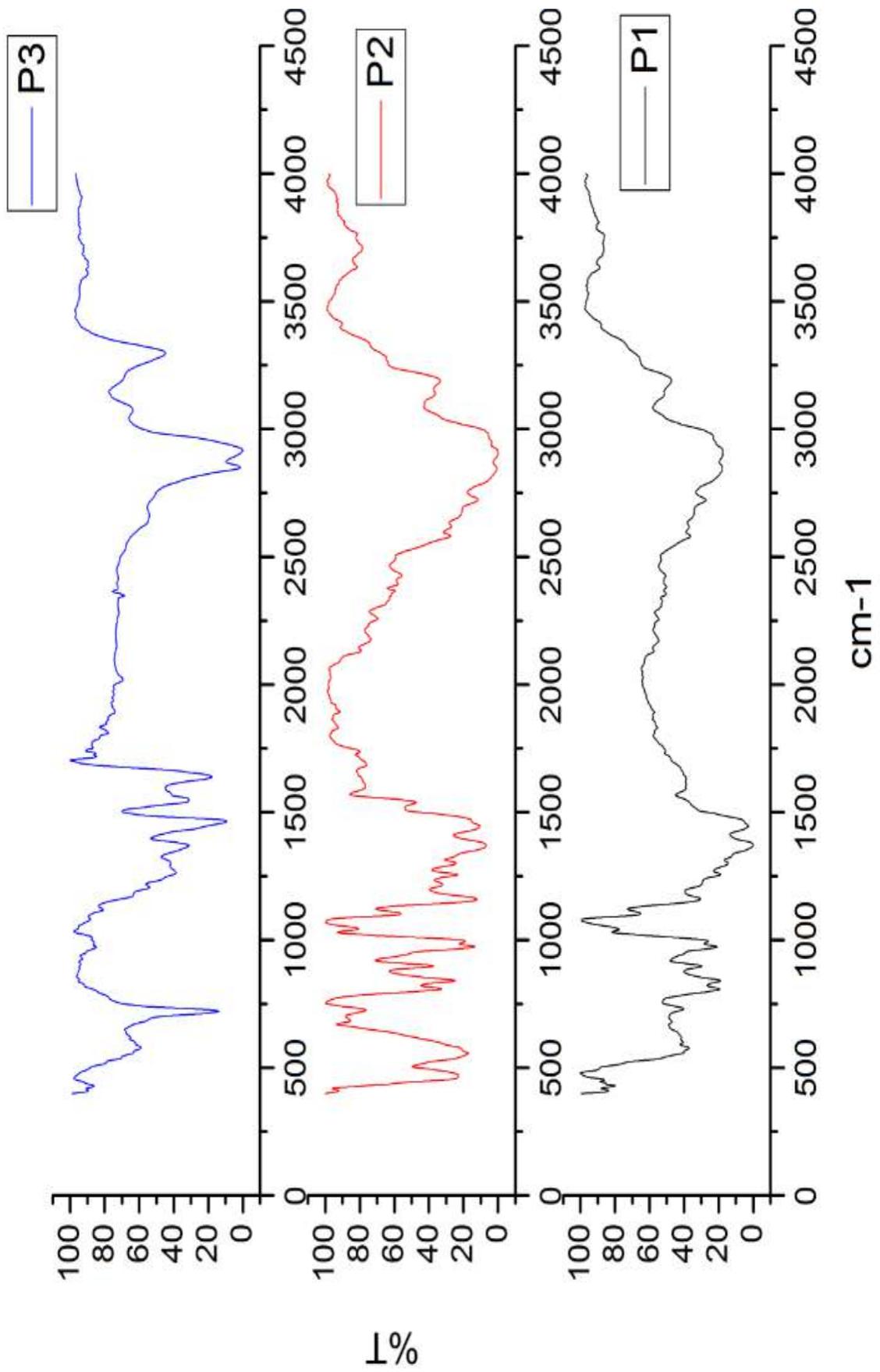
**ADVERTENCIA:** EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolívar

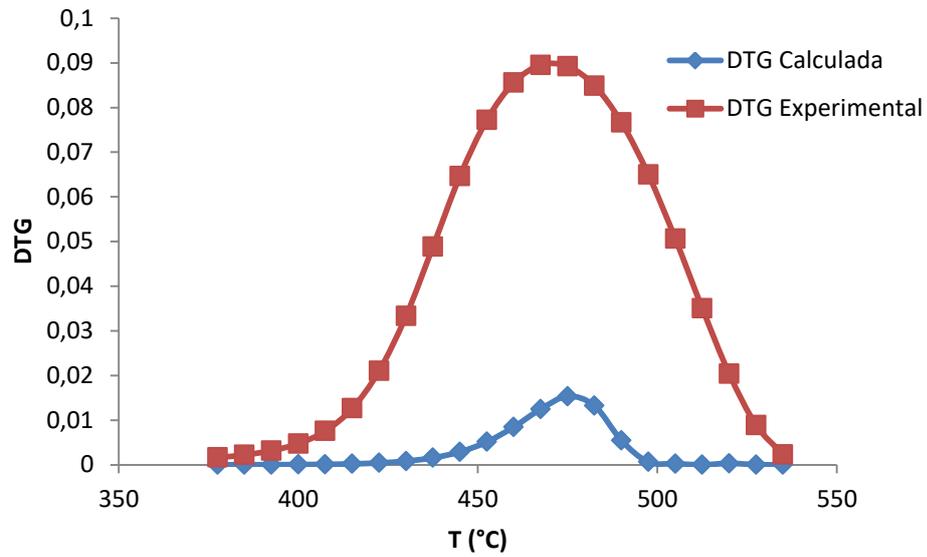
Teléfono: 2004794 / 2544631 ext. 26  
 correo: ritter@ucac.edu.ec

E-mail: [fo.secreteria.dpec@ucac.edu.ec](mailto:fo.secreteria.dpec@ucac.edu.ec)

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

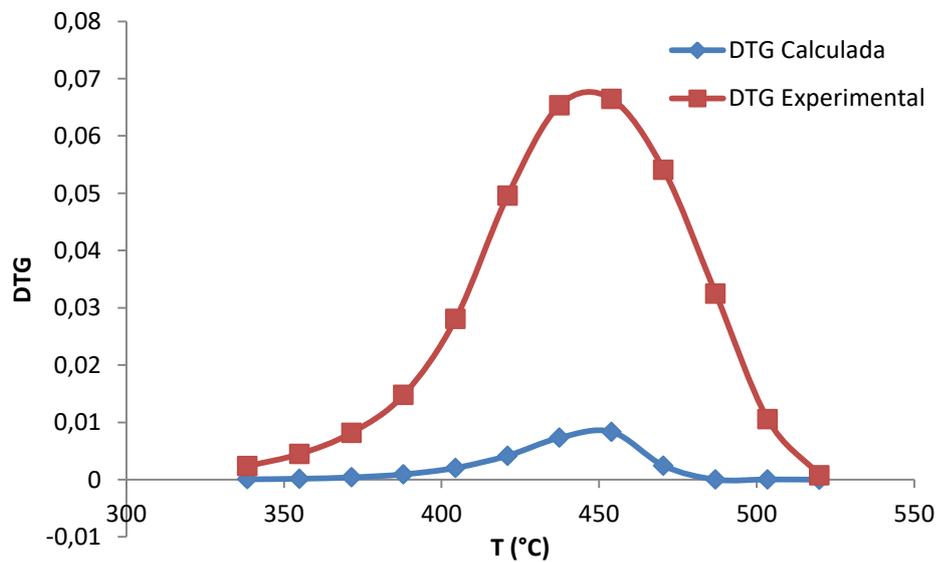


### ANEXO C. Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo cinético 1



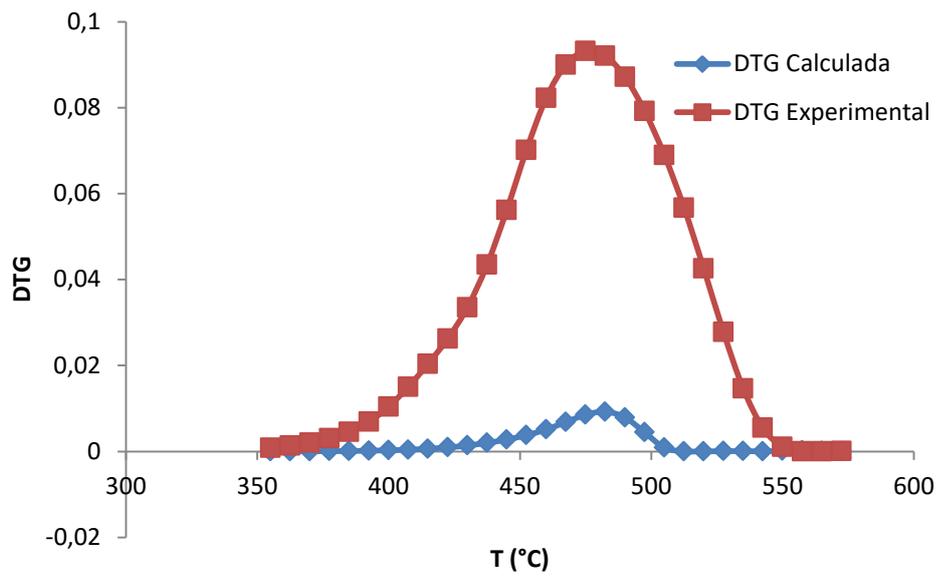
**Figura 1-C.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (FR) Muestra 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 2-C.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (FR) Muestra 2

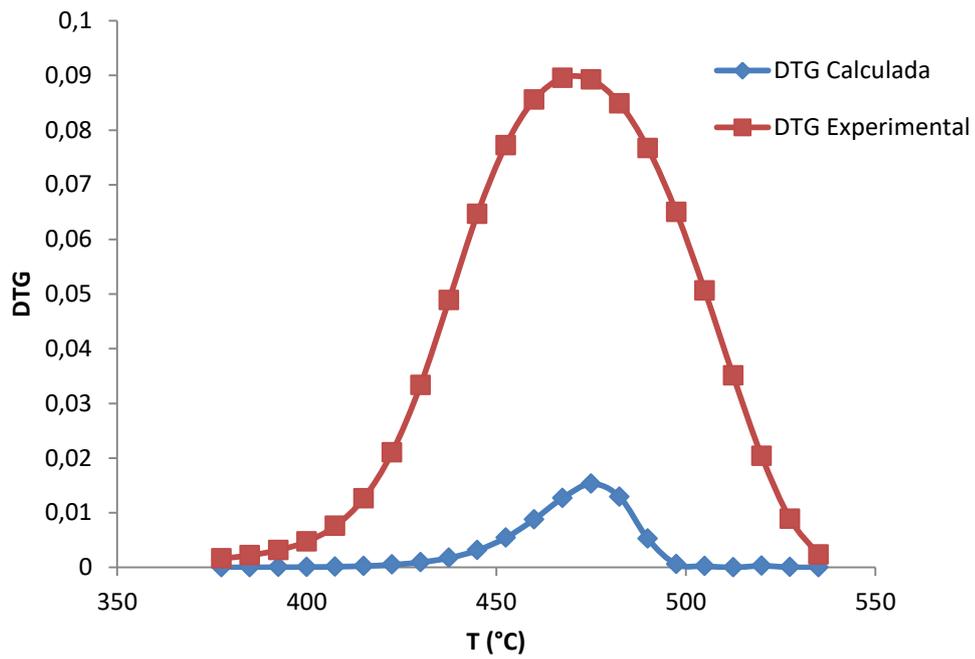
Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 3-C.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (FR) Muestra 3

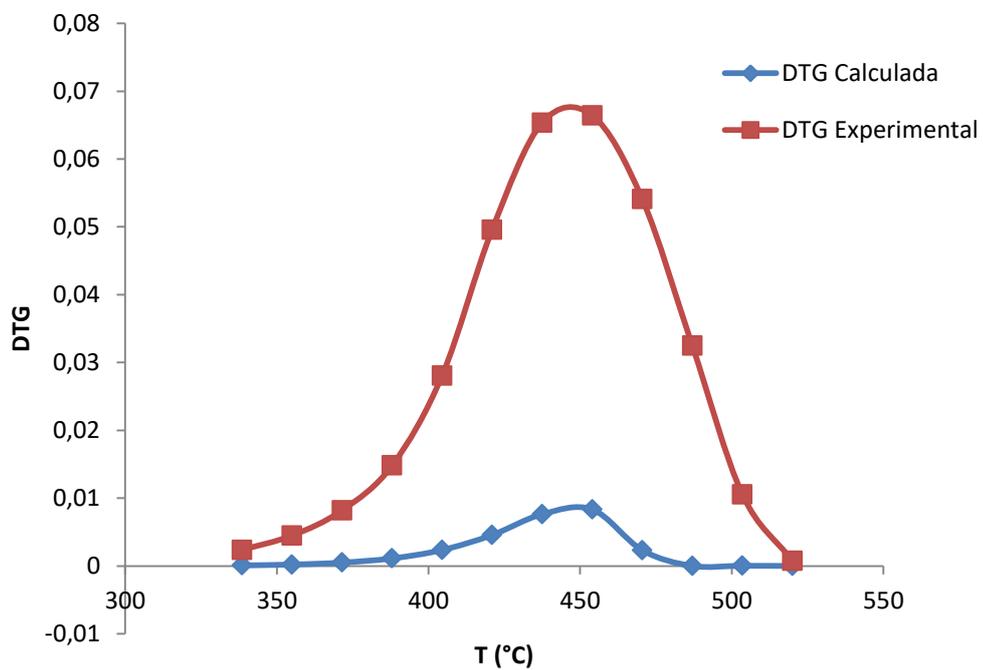
Realizado por: Donoso Caterine, 2019

### ANEXO D. Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo cinético 2



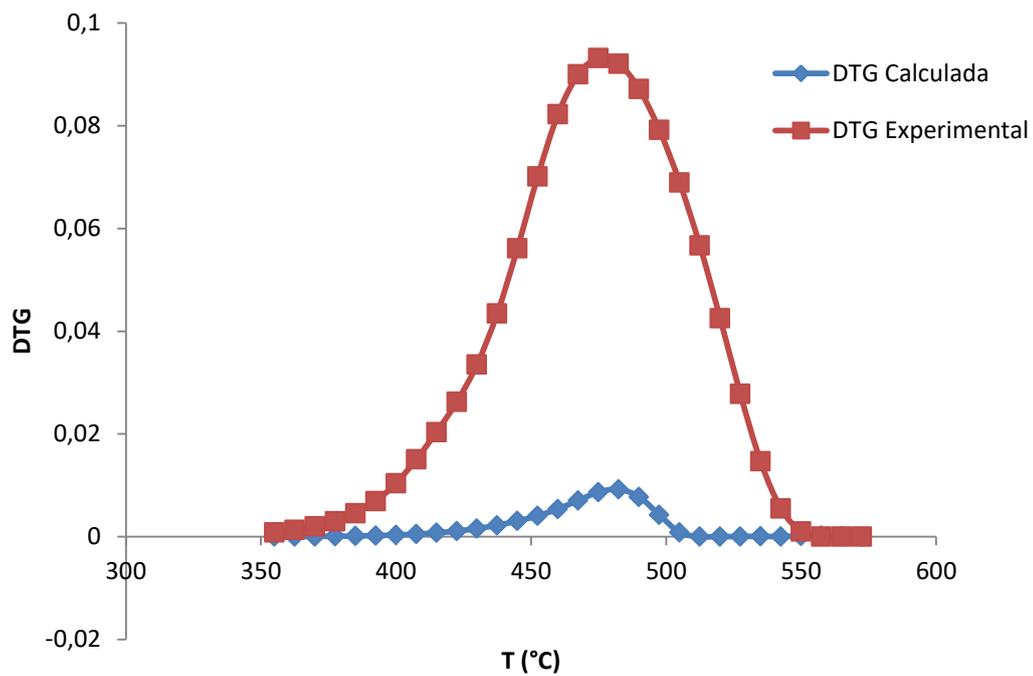
**Figura 1-D.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (KAS) Muestra 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 2-D.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (KAS) Muestra 2

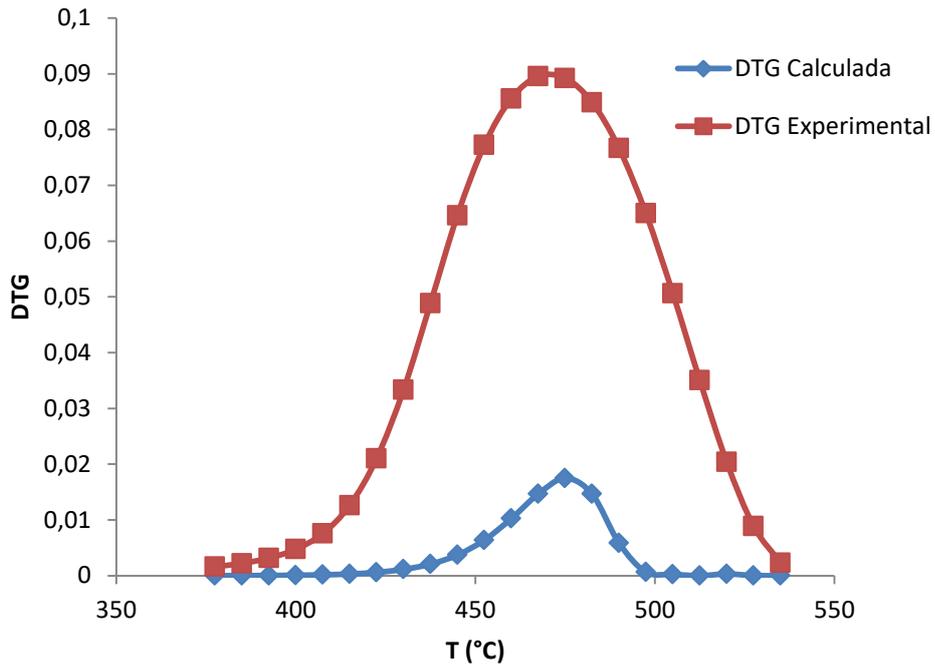
Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 3-D.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (KAS) Muestra 3

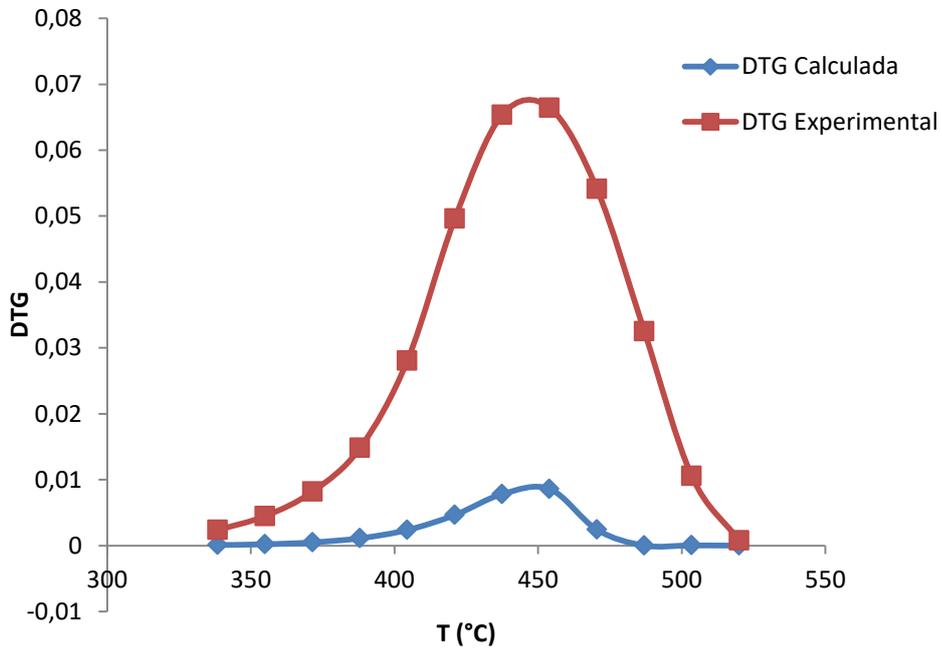
Realizado por: Donoso Caterine, 2019

### ANEXO E. Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo cinético 3



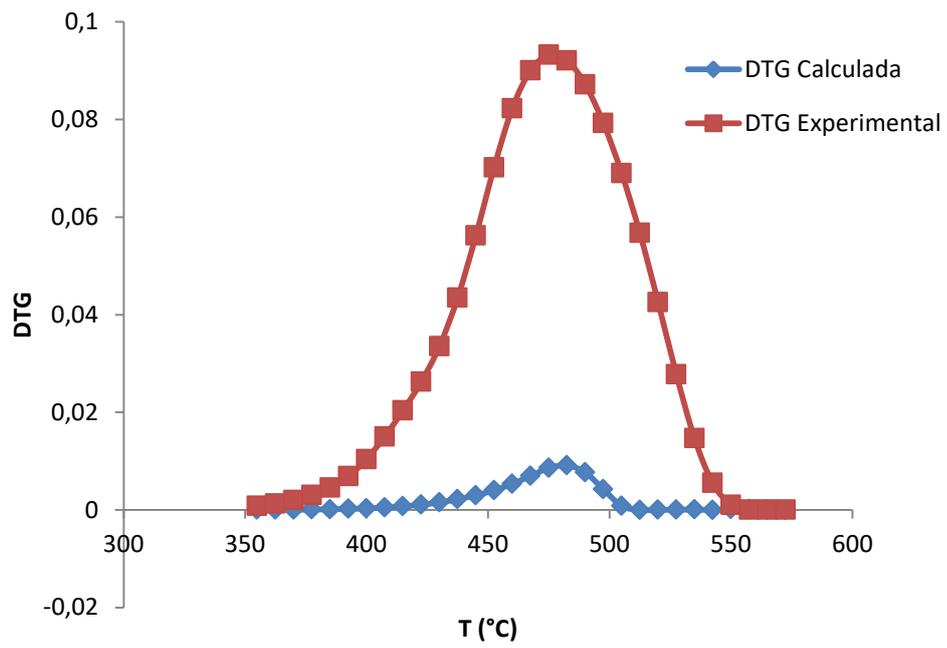
**Figura 1-E.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (FWO) Muestra 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 2-E.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (FWO) Muestra 2

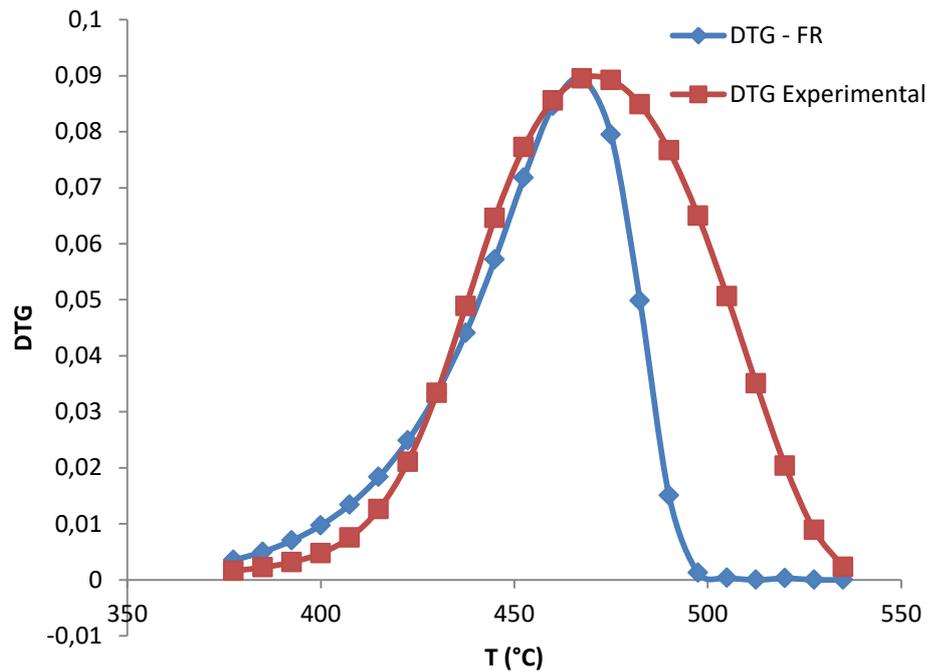
Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 3-E.** Desviación DTG experimental vs DTG calculado (FWO) Muestra 3

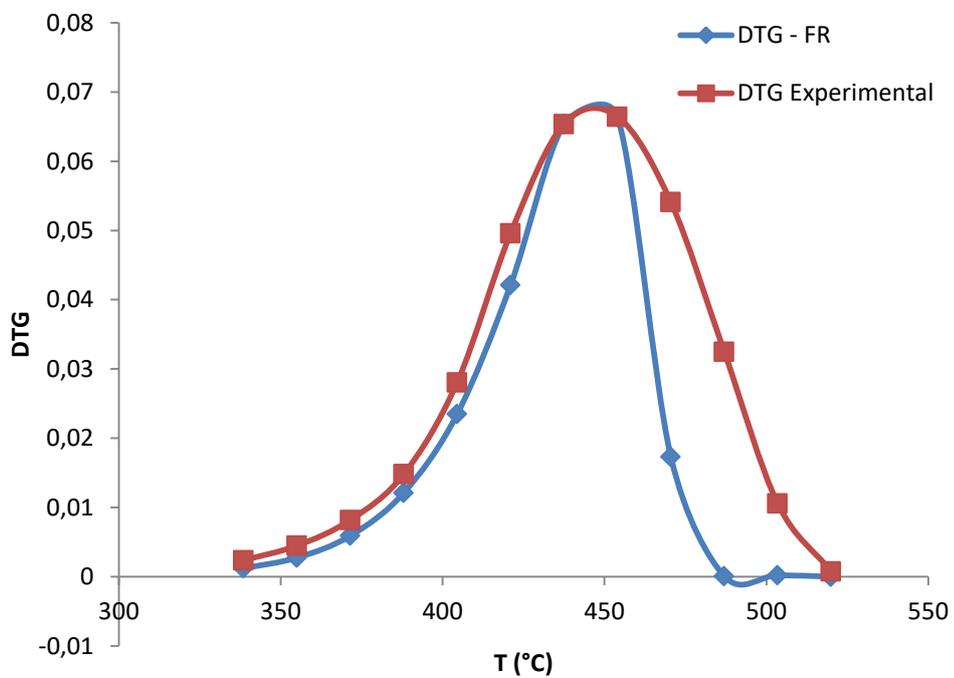
Realizado por: Donoso Caterine, 2019

## ANEXO F. Ajuste del Modelo cinético1 para DTG experimental vs DTG calculado



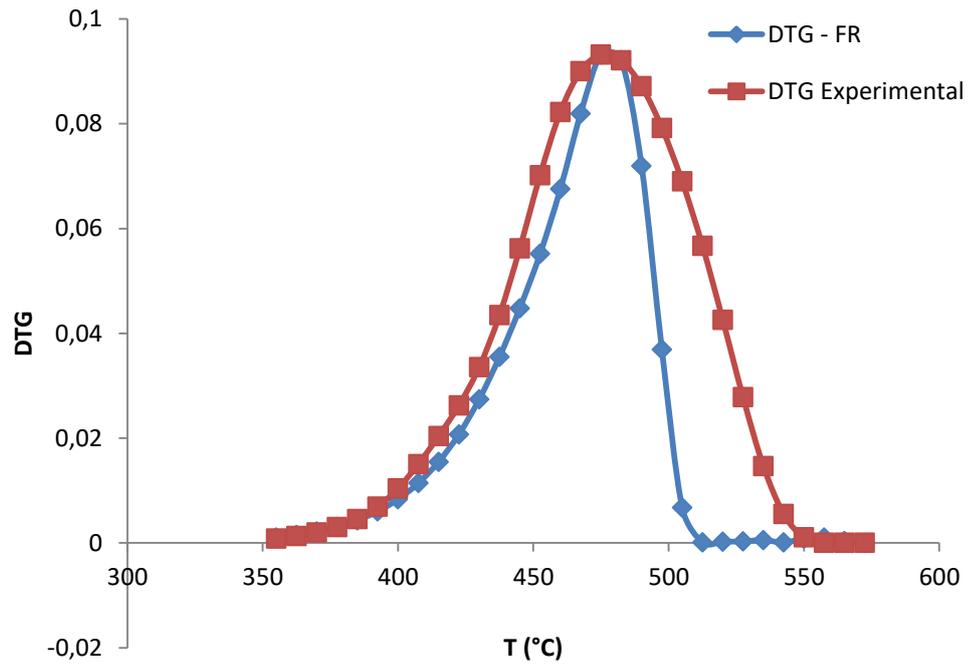
**Figura 1-F.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (FR) Muestra 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 2-F.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (FR) Muestra 2

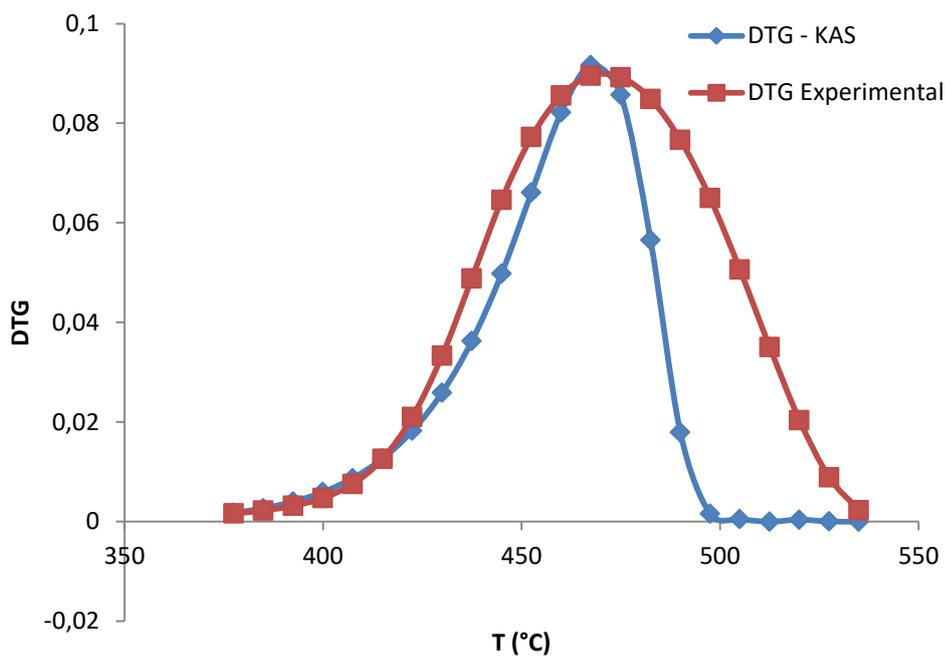
Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 3-F.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (FR) Muestra 3

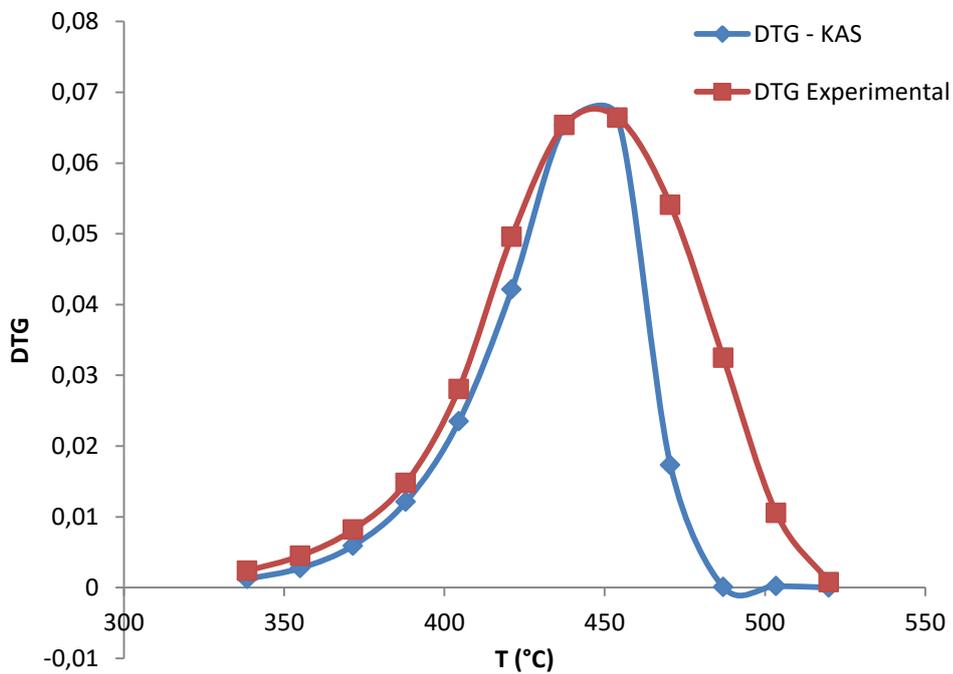
Realizado por: Donoso Caterine, 2019

## ANEXO G. Ajuste del Modelo cinético<sup>2</sup> para DTG experimental vs DTG calculado



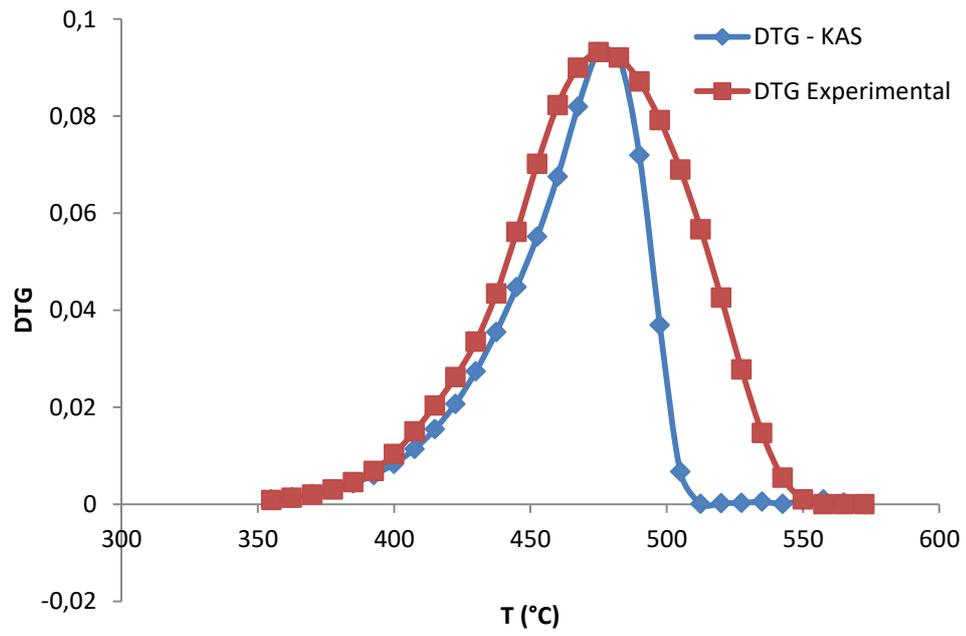
**Figura 1-G.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (KAS) Muestra 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 2-G.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (KAS) Muestra 2

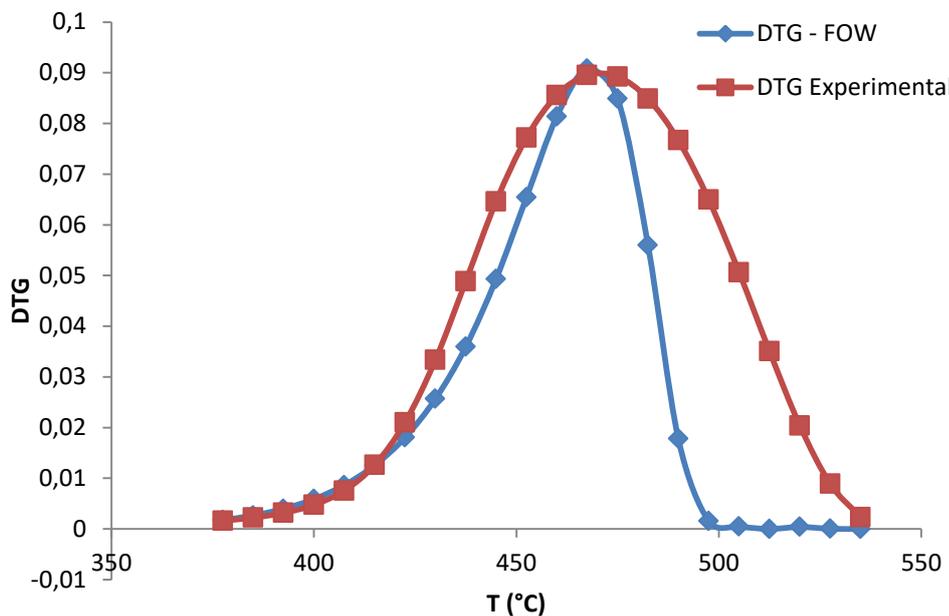
Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 3-G.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (KAS) Muestra 3

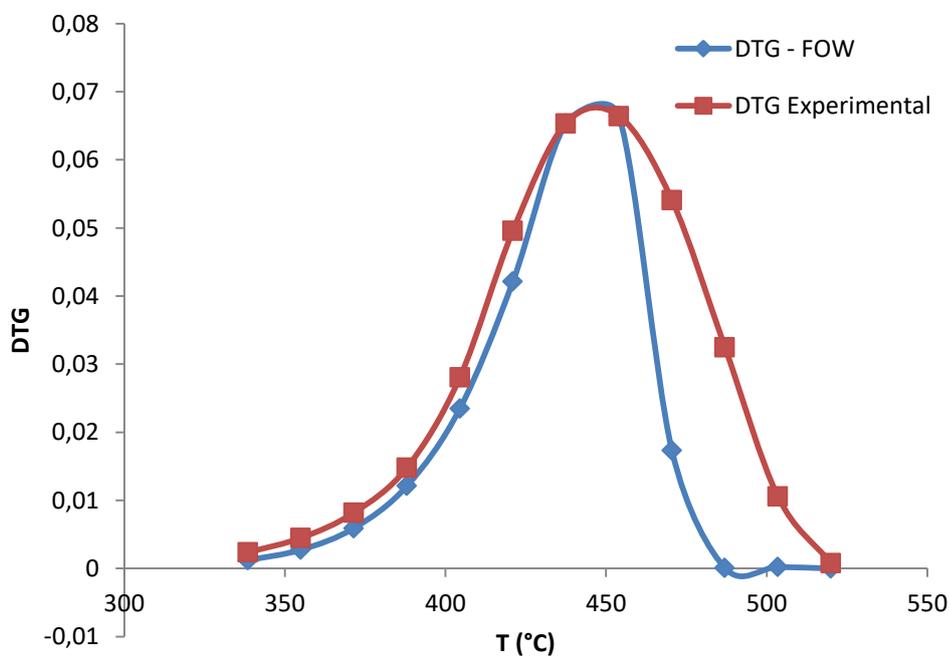
Realizado por: Donoso Caterine, 2019

## ANEXO H. Ajuste del Modelo cinético<sup>3</sup> para DTG experimental vs DTG calculado



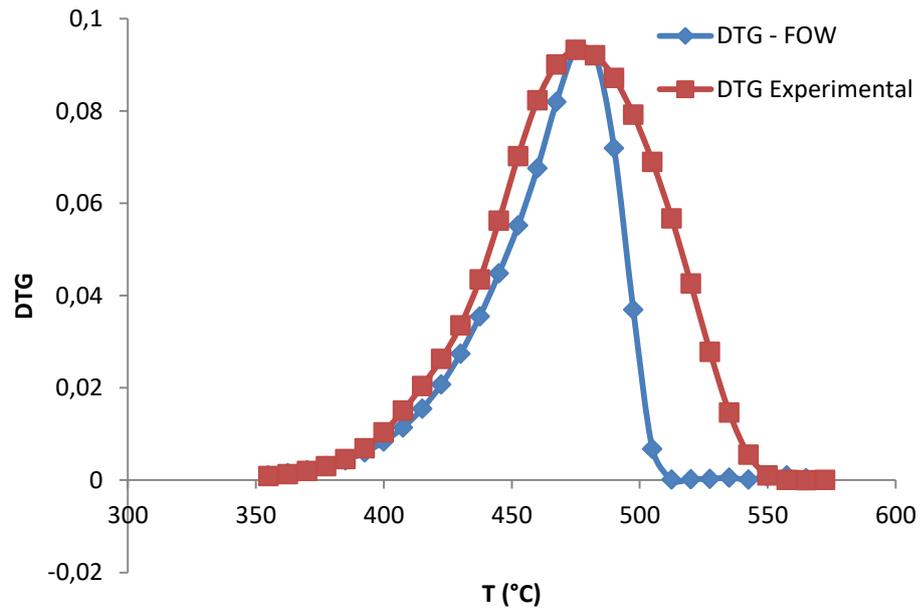
**Figura 1-H.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (FWO) Muestra 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



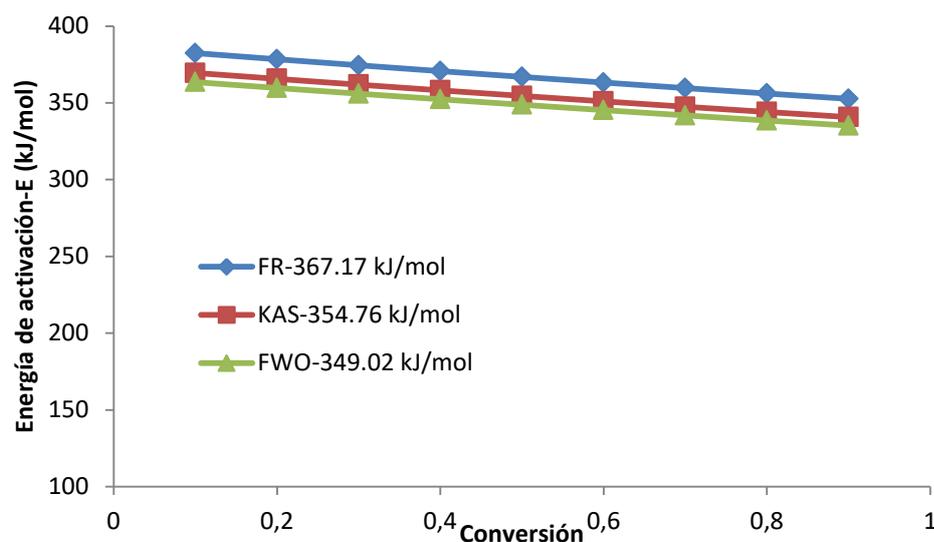
**Figura 2-H.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (FWO) Muestra 2

Realizado por: Donoso Caterine, 2019



**Figura 3-H.** Ajuste DTG experimental vs DTG calculado (FWO) Muestra 3  
Realizado por: Donoso Caterine, 2019

### ANEXO I. Energía de activación calculada vs conversión



**Figura 1-I.** Energía de activación vs Conversión Muestra 1

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

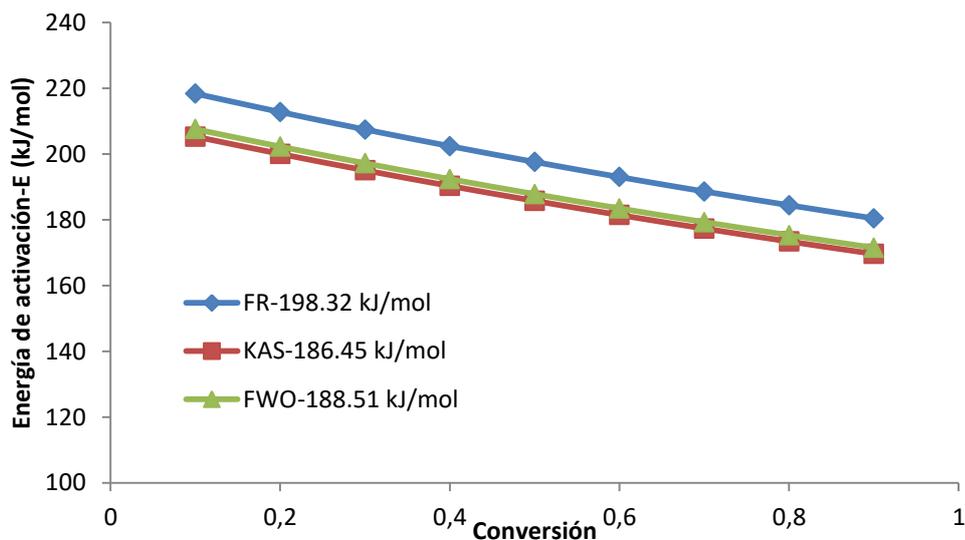
El análisis estadístico de significancia y los intervalos de confianza para rechazar o aceptar la hipótesis nula de que la energía de activación en un rango de conversión de 0.1 a 0.9, se asemeja al valor de 364.21, 351.91 y 346.21  $\text{kJ mol}^{-1}$  correspondiente a la muestra M1, para el modelo cinético FR, KAS y FWO respectivamente, se muestra en la Tabla 22.

**Tabla 1-I.** Prueba de significancia e intervalos de confianza para la energía de activación de la muestra M1, en un rango de conversión de 0.1 a 0.9

Prueba de $\mu$ vs. $\neq$ 364.21, 189.64 y 220.93							
Variable	N	Media	Desv.Est.	Error Est. Media	IC de 95%	T	P
<b>FR</b>	9	364.21	10.19	3.40	(359.33; 375.00)	0.87	0,410
<b>KAS</b>	9	354.76	9.85	3.28	(347.20; 362.33)	0.87	0,410
<b>FWO</b>	9	349.02	9.69	3.23	(341.57; 356.47)	0.87	0,410

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Los resultados expuestos afirman entonces que con una confianza de 95%, la media de la energía de activación para la M1 calculada mediante el método cinético FR, KAS y FWO presentan el valor-p mayor a 0.05, por lo que se acepta la hipótesis nula, es decir, la media de la energía de activación en el rango de conversión de 0.1 a 0.9 es igual a la energía de activación calculada a la máxima temperatura de degradación.



**Figura 2-I.** Energía de activación vs Conversión Muestra 2

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

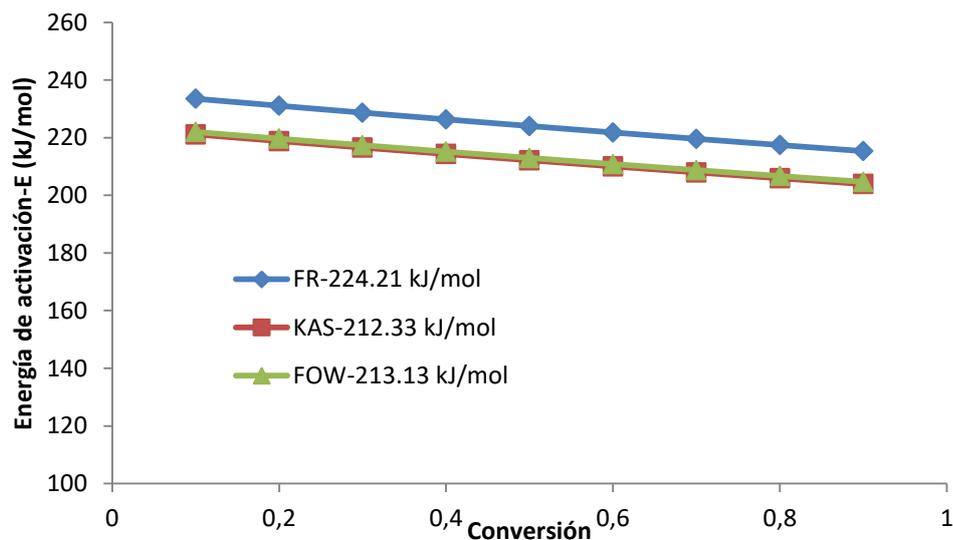
El análisis estadístico de significancia y los intervalos de confianza para rechazar o aceptar la hipótesis nula de que la energía de activación en un rango de conversión de 0.1 a 0.9, se asemeja al valor de 189.64, 178.29 y 180.27  $\text{kJ mol}^{-1}$  correspondiente a la muestra M2, para el modelo cinético FR, KAS y FWO respectivamente, se muestra en la Tabla 23.

**Tabla 2-I.** Prueba de significancia e intervalos de confianza para la energía de activación de la muestra M2, en un rango de conversión de 0.1 a 0.9

Prueba de $\mu$ vs. $\neq 364.21, 189.64$ y $220.93$							
Variable	N	Media	Desv.Est.	Error Est. Media	IC de 95%	T	P
FR	9	198.32	12.97	4.32	(188.35; 208.29)	2.01	0.080
KAS	9	186.45	12.19	4.06	(177.08; 195.82)	2.01	0,080
FWO	9	188.51	12.33	4.11	(179.04; 197.99)	2.01	0,080

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Los resultados expuestos afirman entonces que con una confianza de 95%, la media de la energía de activación para la M2 calculada mediante el método cinético FR, KAS y FWO presentan el valor-p mayor a 0.05, por lo que se acepta la hipótesis nula, es decir, la media de la energía de activación en el rango de conversión de 0.1 a 0.9 es igual a la energía de activación calculada a la máxima temperatura de degradación.



**Figura 3-I.** Energía de activación vs Conversión Muestra 3

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

El análisis estadístico de significancia y los intervalos de confianza para rechazar o aceptar la hipótesis nula de que la energía de activación en un rango de conversión de 0.1 a 0.9, se asemeja al valor de 220.93, 209.22 y 210.01  $\text{kJ mol}^{-1}$  correspondiente a la muestra M3, para el modelo cinético FR, KAS y FWO respectivamente, se muestra en la Tabla 24.

**Tabla 3-I.** Prueba de significancia e intervalos de confianza para la energía de activación de la muestra M3, en un rango de conversión de 0.1 a 0.9

Prueba de $\mu$ vs. $\neq 364.21, 189.64$ y $220.93$							
Variable	N	Media	Desv.Est.	Error Est. Media	IC de 95%	T	P
<b>FR</b>	9	224.21	6.22	2.07	(219.43; 229.00)	1.58	0.152
<b>KAS</b>	9	212.34	5.89	1.96	(207.80; 216.87)	1.95	0,151
<b>FWO</b>	9	213.13	5.92	1.97	(208.58; 217.68)	1.58	0,152

Realizado por: Donoso Caterine, 2019

Los resultados expuestos afirman entonces que con una confianza de 95%, la media de la energía de activación para la M3 calculada mediante el método cinético FR, KAS y FWO presentan el valor-p mayor a 0.05, por lo que se acepta la hipótesis nula, es decir, la media de la energía de activación en el rango de conversión de 0.1 a 0.9 es igual a la energía de activación calculada a la máxima temperatura de degradación.