



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

**ANÁLISIS DE LA CINÉTICA QUÍMICA DE UNA MEZCLA DE
POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO RECICLADO EN
PRESENCIA DE UN CATALIZADOR A TRES TASAS DE
CALENTAMIENTO**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentar para optar al grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA: LESLIE ESTEFANÍA PILLAJO CRIOLLO

DIRECTOR: ING. PAÚL GUSTAVO PALMAY PAREDES Msc.

Riobamba - Ecuador

2022

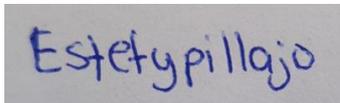
© 2022, Leslie Estefanía Pillajo Criollo

Se autoriza la reproducción parcial o total, con fines académicos, debido a cualquier medio o procedimiento, incluyendo las referencias y citas bibliográficas del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de autor.

Yo, LESLIE ESTEFANÍA PILLAJO CRIOLLO, declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autora asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 22 de noviembre de 2022

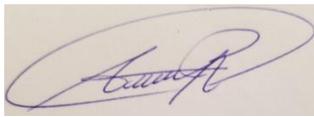
A rectangular box containing a handwritten signature in blue ink that reads "Estefypillajo".

Leslie Estefanía Pillajo Criollo

C.I. 172758801-2

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo de Integración Curricular; Tipo: Proyecto de Investigación, **ANÁLISIS DE LA CINÉTICA QUÍMICA DE UNA MEZCLA DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO A TRES TASAS DE CALENTAMIENTO**, realizado por la señorita: **LESLIE ESTEFANÍA PILLAJO CRIOLLO** ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. Adrián Alejandro Rodríguez Pinos Msc. PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2022-11-22
Ing. Paúl Gustavo Paredes Palmay Msc. DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2022-11-22
Ing. Segundo Hugo Calderón Msc. ASESOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2022-11-22

DEDICATORIA

El presente Trabajo de Integración Curricular tipo Investigación, está dedicado a mi familia pues si miro hacia atrás, siempre han estado junto a mí. A mi padre Edwin, por ser luz en mi camino, porque con cariño y enseñanzas, me ha impulsado en los días que he querido rendirme. A mi madre Rosario, por haberme dado la vida y haber forjado mi carácter. A mi hermana Tatiana, por enseñarme que mis sueños se pueden cumplir, desplegando mis alas y volando alto, y a Deyra por ser el pilar familiar. A mis tíos, tías, primos que día a día me brindan sonrisas y palabras de aliento.

Estefanía

AGRADECIMIENTOS

Me van a faltar páginas para agradecer a las personas que se han involucrado en la realización de este trabajo, sin embargo, mi sincero agradecimiento a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, por darme la oportunidad de obtener una profesión y ser una ayuda en la sociedad. De manera especial a mi Director de Tesis, Ing. Paul, por haberme guiado en la elaboración de este Trabajo de Titulación y haberme brindado el apoyo para desarrollarme profesionalmente. A mi Asesor, Ing. Hugo, por guiarme a lo largo de mi carrera universitaria y motivarme desde la cátedra a ser una buena profesional.

A los docentes técnicos del laboratorio de catálisis de la Universidad Central de Ecuador que me guiaron mediante la realización del proyecto de investigación.

Mi Padre merece un reconocimiento especial, ya que con su esfuerzo y dedicación me ayudó a culminar mi carrera universitaria, dándome siempre el apoyo suficiente para no decaer cuando todo parecía complicado e imposible.

A mis amigos y compañeros de clase, que hicieron de esta etapa de mi vida una que siempre recordaré con afecto.

Finalmente, de manera cálida y especial a mí misma, a pesar de que todavía tengo mucho por aprender y éste es solo el comienzo de mi vida académica profesional, siempre hice lo mejor que pude, dentro de mis posibilidades, mejorando día a día y dando lo mejor de mí en esta etapa de mi vida.

Estefanía

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
TABLA DE CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	xi
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xiii
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	2
1.1. Planteamiento del Problema.....	2
1.2. Limitaciones y delimitaciones.....	3
1.3. Problema General de Investigación.....	3
1.4. Problemas específicos de investigación.....	3
1.5. Objetivos.....	4
1.5.1. <i>Objetivo General</i>	4
1.5.2. <i>Objetivos Específicos</i>	4
1.6. Justificación.....	4
1.7. Hipótesis.....	5
1.7.1. <i>Hipótesis General</i>	5
1.7.2. <i>Hipótesis Específicas</i>	5

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. Antecedentes de investigación.....	7
2.2. Referencias Teóricas.....	8
2.2.1. <i>Plásticos</i>	8
2.2.2. <i>Polímeros</i>	9
2.2.2.1. <i>Clasificación de los polímeros</i>	9

2.2.2.2.	<i>Termoplásticos</i>	10
2.2.2.3.	<i>Termoestables</i>	11
2.2.2.4.	<i>Elastómeros</i>	11
2.2.3.	<i>Polipropileno</i>	11
2.2.3.1.	<i>Obtención</i>	11
2.2.3.2.	<i>Propiedades</i>	12
2.2.3.3.	<i>Identificación de PP</i>	13
2.2.3.4.	<i>Aplicaciones</i>	13
2.2.4.	<i>Poliestireno</i>	14
2.2.4.1.	<i>Obtención</i>	14
2.2.4.2.	<i>Propiedades</i>	15
2.2.4.3.	<i>Identificación del PS</i>	16
2.2.4.4.	<i>Aplicaciones</i>	16
2.2.5.	<i>Reciclaje</i>	16
2.2.6.	<i>Métodos de reciclaje</i>	17
2.2.6.1.	<i>Reciclaje mecánico</i>	17
2.2.6.2.	<i>Reciclaje biológico</i>	17
2.2.6.3.	<i>Reciclaje químico</i>	17
2.2.7.	<i>Pirólisis</i>	18
2.2.7.1.	<i>Clasificación de la pirólisis</i>	19
2.2.7.2.	<i>Factores que intervienen en la pirólisis</i>	20
2.2.8.	<i>Catálisis</i>	21
2.2.8.1.	<i>Catalizador</i>	21
2.2.8.2.	<i>Propiedades catalíticas</i>	21
2.2.8.3.	<i>Características de un catalizador</i>	22
2.2.9.	<i>Análisis termogravimétrico</i>	22
2.2.9.1.	<i>Curvas TG Y DTG</i>	22
2.2.10.	<i>Modelos Cinéticos</i>	23
2.2.10.1.	<i>Modelos de reacción</i>	25

CAPÍTULO III

3.	MARCO METODOLÓGICO	27
3.1.	Enfoque de investigación	27
3.2.	Nivel de Investigación	27
3.3.	Diseño de investigación	27
3.3.1.	<i>Según la manipulación o no de la variable independiente</i>	29

3.3.2.	<i>Según las intervenciones en el trabajo de campo</i>	31
3.4.	Tipo de estudio	31
3.5.	Población y Planificación, selección y cálculo del tamaño de la muestra	31
3.5.1.	<i>Unidad de análisis</i>	31
3.5.2.	<i>Población de Estudio</i>	32
3.5.3.	<i>Tamaño de Muestra</i>	32
3.5.4.	<i>Selección de muestra</i>	32
3.6.	Métodos, técnicas e instrumentos de investigación	32
3.6.1.	<i>Trituración</i>	32
3.6.2	<i>Densidad</i>	33
3.6.3.	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	34

CAPÍTULO IV

4.	MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	35
4.1.	Caracterización del PP y PS reciclado	35
4.1.1.	<i>Determinación de la densidad</i>	37
4.2.	Análisis termogravimétrico (TG y DTG)	37
4.3.	Modelo cinético de degradación	39
4.3.1.	<i>Modelo de reacción</i>	40
4.3.2.	<i>Ajuste y modelación de los modelos cinéticos</i>	42
4.3.2.1.	<i>Coefficiente de determinación</i>	42
4.3.3.	<i>Modelo Cinético 1: Método de Friedman (FR)</i>	42
4.3.3.1.	<i>Ajuste y validación estadística del modelo FR</i>	45
4.3.4.	<i>Método cinético 2: Método de Kissinger Akahira Sunose (KAS)</i>	47
4.3.4.1.	<i>Ajuste y validación estadística del modelo KAS</i>	49
4.3.5.	<i>Método Cinético 3: Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)</i>	51
4.3.5.1.	<i>Ajuste y validación estadística del modelo FWO</i>	52
4.3.6.	<i>Modelo Cinético 4: Método de Starink</i>	54
4.3.6.1	<i>Ajuste y validación estadística del modelo STARINK</i>	56
4.3.7.	<i>Modelos Cinético 5: Método de Miura-Maki</i>	58
4.3.7.1.	<i>Ajuste y validación estadística del modelo MIURA-MAKI</i>	59
4.3.8.	<i>Comparación de resultados de los cinco modelos FR, KAS, FWO, ST y MM</i>	61
4.4.	Parámetros termodinámicos	68

CONCLUSIONES	70
RECOMENDACIONES	71
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2: Propiedades físicas del polipropileno.....	13
Tabla 2-2: Propiedades del poliestireno.....	15
Tabla 3-2: Modelos isoconversionales y no isoconversionales para el estudio de la cinética	25
Tabla 4-2: Ecuaciones para determinar los parámetros termodinámicos.....	26
Tabla 5-3: Operacionalización de las variables que intervienen en la degradación térmica.....	29
Tabla 6-3: Proceso de trituración.	33
Tabla 7-3: Método para determinar la densidad del polipropileno y poliestireno.	33
Tabla 8-3: Método para el análisis termogravimétrico	34
Tabla 9-4: Densidad de PP y PS	37
Tabla 10-4: Modelos de reacción más común considerado en reacciones de estado sólido.	40
Tabla 11-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo FR.	45
Tabla 12-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo FR.....	45
Tabla 13-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo KAS.	49
Tabla 14-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo KAS.	49
Tabla 15-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo FWO	52
Tabla 16-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo FWO.....	53
Tabla 17-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo STARINK.	56
Tabla 18-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo STARINK	56
Tabla 19-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo MIURA-MAKI.....	59
Tabla 20-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo MIURA-MAKI.....	60
Tabla 21-4: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS, FWO, STARINK, MIURA MAKI.	62
Tabla 22-4: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS, FWO, ST, M-M para 5°C/min.....	64
Tabla 23-4: Parámetros cinéticos de FR, KAS, FWO, STARINK, MIURA-MAKI a 10°C/min.	65
Tabla 24-4: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS, FWO, ST, MM para 15°C/min.	67
Tabla 25-4: Parámetros termodinámicos de la mezcla modelo de reacción Esfera de contracción R2	68

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1-2: Estructura química del polipropileno.....	12
Ilustración 2-2: Forma de la estructura de Polipropileno.	12
Ilustración 3-2: Esquema de la macromolécula de PS.	14
Ilustración 4-2: Proceso de pirólisis.	19
Ilustración 5-2: Termograma diferencial y convencional (curva inferior, eje izquierdo).	23
Ilustración 6-3: Diagrama de flujo del diseño de la investigación.	28
Ilustración 7-3: Diagrama para determinar modelo cinético óptimo de la mezcla de plásticos.	29
Ilustración 8-4: Muestra de recortes de poliestireno.	36
Ilustración 9-4: Muestra de recortes de polipropileno.....	36
Ilustración 10-4: Muestra Pulverizada de la mezcla (PP, PS y catalizador).....	36
Ilustración 11-4: TG de la mezcla reciclada a diferentes tasas de calentamiento (5, 10, 15 °C/min).	38
Ilustración 12-4: DTG de la mezcla reciclada a tres tasas de calentamiento (5, 10, 15°C/min)	39
Ilustración 13-4: Determinación de la zona de ajuste lineal.....	43
Ilustración 14-4: Determinación de la zona de ajuste lineal.....	43
Ilustración 15-4: Determinación de la zona de ajuste lineal.....	44
Ilustración 16-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica, Modelo Friedman.	44
Ilustración 17-4: Modelo cinético FR ajustado para 5°C/min.....	46
Ilustración 18-4: Modelo cinético FR ajustado para 10°C/min.....	46
Ilustración 19-4: Modelo cinético FR ajustado para 15°C/min.....	47
Ilustración 20-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la mezcla, Modelo KAS.....	48
Ilustración 21-4: Modelo cinético KAS ajustado para 5°C/min.....	50
Ilustración 22-4: Modelo cinético KAS ajustado para 10°C/min.....	50
Ilustración 23-4: Modelo cinético KAS ajustado para 15°C/min.....	51
Ilustración 24-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la mezcla, Modelo WO.....	52
Ilustración 25-4: Modelo cinético FWO ajustado para 5°C/min.....	53
Ilustración 26-4: Modelo cinético FWO ajustado para 10°C/min.....	54
Ilustración 27-4: Modelo cinético FWO ajustado para 15°C/min.....	54
Ilustración 28-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica, Modelo STARINK .	55
Ilustración 29-4: Modelo cinético STARINK ajustado para 5°C/min.	57
Ilustración 30-4: Modelo cinético STARINK ajustado para 10°C/min.	57
Ilustración 31-4: Modelo cinético STARINK ajustado para 15°C/min.	58

Ilustración 32-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica, Modelo MIRUA-AKI.	59
Ilustración 33-4: Modelo cinético MIURA-MAKI ajustado para 5°C/min.	60
Ilustración 34-4: Modelo cinético MIURA-MAKI ajustado para 10°C/min.	61
Ilustración 35-4: Modelo cinético MIURA-MAKI ajustado para 15°C/min.	61
Ilustración 36-4: Comparación de los modelos FR, KAS, FWO, STARINK y MIURA-AKI. .	64
Ilustración 37-4: Comparación de los modelos FR, KAS, FWO, ST y MM a 10°C/min.	66
Ilustración 38-4: Comparación de los modelos FR, KAS, FWO, ST y MM a 15°C/min.	67

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: COTIZACIÓN ANÁLISIS DE LA MUESTRA

ANEXO B: RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 5 °C/MIN

ANEXO C: GRÁFICA DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 5 °C

ANEXO D: RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 10°C/MIN

ANEXO E: GRÁFICA DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 10 °C

ANEXO F: RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 15°C/MIN

ANEXO G: GRÁFICA DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 15 °C

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
TGA	Análisis Termogravimétrico
DTG	Diferencial Termogravimétrico
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier
FOE	Función objetivo error
T	Temperatura (°C o K)
T_m	Temperatura máxima de degradación (°C o K)
B	Tasa de calentamiento
E_a	Energía de activación
A	Factor pre exponencial
α	Conversión
T	Tiempo de residencia
R₂	Esfera de contracción: reacción de límite de fase bidimensional
FR	Friedman
KAS	Flynn – Wall – Ozawa
FWO	Kissinger – Akahira – Sunose
ST	Starink
MM	Miura-Maki
FCC	Zeolitas

RESUMEN

El objetivo del presente Trabajo de Integración Curricular fue determinar la cinética química de la reacción de degradación térmica de una mezcla de polipropileno y poliestireno en una relación porcentual de 25:75 en presencia de un catalizador FCC, para lo cual se utilizó residuos plásticos pertenecientes a recicladoras localizadas en la ciudad de Riobamba, provincia de Chimborazo. Para la determinación de la cinética química de la muestra se utilizó una termobalanza aplicando un estudio dinámico, a tres tasas de calentamiento 5,10 y 15 °C/min en atmósfera inerte mediante inyección de Nitrógeno con un flujo de 20mL/min desde temperatura ambiente hasta 750 °C. Los resultados obtenidos fueron analizados por medio de la aplicación Microsoft Excel con la finalidad de conocer el modelo cinético que describa de mejor manera degradación de térmica de la muestra y de esta forma realizar el cálculo de los parámetros termodinámicos. Finalmente, el complemento SOLVER de Microsoft Excel y el método estadístico de Fisher, dio como resultado que el modelo cinético que mejor se acopla a la degradación térmica de la muestra fue el modelo de Starink debido a que posee un coeficiente de determinación próximo a uno y una energía de activación menor en comparación a los modelos de Friedman, Miura-Maki, FWO y KAS; se recomienda complementar el estudio con otras técnicas de análisis térmico como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis FTIR para detectar la transición de los materiales y la huella digital molecular.

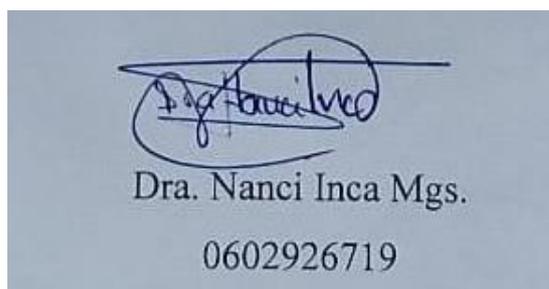
Palabras clave: <DEGRADACIÓN DE TEMPERATURA>, <PARÁMETROS CINÉTICOS>, <POLIPROPILENO>, <POLIESTIRENO>, <CINÉTICA QUÍMICA>.



ABSTRACT

The objective of this Curricular Integration Work was to determine the chemical kinetics of the thermal degradation reaction of a mixture of polypropylene and polystyrene in a percentage ratio of 25:75 in the presence of an FCC catalyst, using plastic waste from recycling companies located in Riobamba, province of Chimborazo. For the determination of the chemical kinetics of the sample, a thermo balance was used by applying a dynamic study, at three heating rates of 5,10 and 15 °C/min in an inert atmosphere by dynamic study, at three heating rates 5,10 and 15 °C/min in an inert atmosphere by injecting nitrogen at a flow rate of 20mL/min from room temperature up to 750 °C. Nitrogen at a flow rate of 20mL/min from room temperature up to 750 °C. The results obtained were analyzed by means of the Microsoft Excel application in order to know the kinetic model that best describes the thermal degradation of the sample and in this way to calculate the thermodynamic parameters. Finally, the Microsoft Excel SOLVER add-in and Fisher's statistical method resulted that the kinetic model that best fits the thermal degradation of the sample was the Starink model because it has a coefficient of determination close to and a lower activation energy compared to the Friedman, Miura-Maki, FWO and KAS models. It is recommended to complement the study with other thermal analysis techniques such as Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD) and FTIR X-Ray Diffraction (XRD) and FTIR analysis to detect the transition of the materials and the molecular fingerprint.

Keywords: TEMPERATURE DEGRADATION, KINETIC PARAMETERS, POLYPROPYLENE, POLYSTYRENE, CHEMICAL KINETICS.



INTRODUCCIÓN

Los problemas ambientales que hoy en día atraviesa el mundo se encuentran estrechamente ligados con la generación de residuos sólidos plásticos ya que se utilizan para la fabricación de envases u objetos que utiliza el ser humano en su diario vivir; dos de ellos son el polipropileno y poliestireno los cuales son utilizados tanto en materiales de construcción como en envases alimenticios.

Una alternativa que busca mitigar dicho problema ambiental es el reciclaje químico pues este se enfoca en el aprovechamiento de los compuestos orgánicos que constituyen el plástico; y en conjunto con tecnologías nuevas surge la pirólisis, tratamiento utilizado para el fraccionamiento de combustible a partir de los residuos plásticos.

Los plásticos están compuestos por largas cadenas poliméricas que, por acción de la temperatura, se descomponen dando como producto cadenas más cortas, estos suelen ser líquidos y gases; los plásticos, al ser sustancias de alto peso molecular no pueden ser purificados mediante procesos como la destilación, extracción o cristalización, solamente pueden ser aprovechados mediante la ruptura de macromoléculas en fragmentos más pequeños.

La pirolisis consiste en el rompimiento de macromoléculas o compuestos complejos para formar moléculas más simples, incluso se puede utilizar la pirolisis para convertir mezclas de residuos plásticos en combustibles y derivados, con la finalidad de obtener energía limpia.

El presente trabajo tiene por objetivo analizar la cinética química de la reacción de degradación térmica de una mezcla de polipropileno y poliestireno reciclado en presencia de un catalizador FCC ya que de esta forma se busca dar una segunda vida a la gran cantidad de residuos generados día a día; para ello se empleó un estudio no isotérmico es decir dinámico, a tres tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min en atmosfera inerte mediante inyección de Nitrógeno con un flujo de 20 mL/min desde temperatura ambiente hasta 750 °C.

Los resultados obtenidos se analizarán mediante cinco modelos cinéticos: KAS, FWO, Friedman, Starink, y Miura-Maki de los cuales se eligió el modelo que se acople de mejor manera al comportamiento de la reacción de degradación y de esta forma calcular los parámetros termodinámicos.

CAPÍTULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1. Planteamiento del Problema

Los plásticos hoy en día se consideran el material clave en numerosos sectores, como la construcción, la medicina, las aplicaciones de ingeniería, la automoción, la aeroespacial, el ocio, la electrónica, el envasado, la alimentación y otros. La mayor parte de residuos plásticos que se generan se componen de una mezcla de diferentes productos plásticos que están hechos predominantemente de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC) y polietileno-tereftalato (PET) factor que dificulta la gestión adecuada de residuos por medio del reciclaje mecánico (Mortezaeikia, et al, 2021, p.5; Briceno, et al., 2021, p.1).

Desde 1950, se ha apreciado como la producción de residuos plásticos ha superado a la de cualquier otro material debido a características como: su versatilidad, beneficios y bajos costos, además con el aumento de la población humana y las actividades de desarrollo, el consumo de plástico está aumentando a un ritmo mayor por lo que se estima que la producción mundial de plástico se disparará en los próximos 10 a 15 años (Das y Tiwari, 2017, p.1). La producción mundial de plásticos aumenta cada año debido a la gran demanda de la industria, ya que es clave importante para la innovación de muchos productos en diversos sectores, razón por la cual la gestión de residuos plásticos debe considerarse una prioridad (Saad et al., 2021, p.2).

Los estudios de la National Geographic en 2018 han demostrado que aproximadamente el 40% de plásticos son utilizados una sola vez mientras el 79% aproximadamente se encuentran acumulados en vertederos o entornos naturales, por lo que en la actualidad el 57% de plásticos terminan siendo abandonados especialmente en países que no cuentan con una adecuada gestión de residuos, además el Boletín técnico de gestión de residuos sólidos determinó, a partir de la información proporcionada por los GADM, que cada habitante del Ecuador en el sector urbano produce en promedio 0,84 kg de residuos sólidos por día, de las cuales el 86,5 % (10963,93 ton/día) fueron recolectadas de manera no diferenciada y el 13,5 % (1707,25 ton/día) de manera diferenciada (Argüello et al., 2020, pp.2-4).

En general, la tasa de producción anual de plástico es más alta que la del reciclaje de plástico; por lo tanto, la mayoría de los residuos plásticos se eliminan en vertederos o se incineran (Díaz y Phan, 2016, p.1), procesos que no son totalmente aceptables según la política internacional actual, la cual busca la recuperación eficiente de materias primas y energía (Aboulkas, et al., 2010, p.2).

La pirólisis es un método de descomposición termoquímica de sustancias enfocado a la solución de dos problemas que son: el aumento o la fluctuación de los precios del petróleo y las

consecuencias de verter los residuos plásticos en los vertederos. Las características de los productos de pirólisis dependen en gran medida del tipo y el tamaño de la materia prima, la temperatura de pirólisis, el tiempo de residencia y la velocidad de calentamiento.

De esta forma, aunque existen diferentes investigaciones reportadas en la literatura acerca del estudio del comportamiento de la degradación térmica del polipropileno y poliestireno puro mediante diferentes técnicas, el problema se presenta debido a que en la actualidad los residuos plásticos producidos, se encuentran compuestos en su mayoría de mezclas de polímeros, por lo que es de gran importancia conocer el comportamiento de la degradación térmica de la mezcla de polipropileno y poliestireno, además de los parámetros termodinámicos durante el proceso de degradación térmica buscando dar una alternativa en la problemática del reciclaje mecánico y químico.

1.2. Limitaciones y delimitaciones

Los límites del presente trabajo se centran en la composición de la mezcla ya que esta influencia en el cálculo de los parámetros termodinámicos; la composición utilizada es: 25% de polipropileno y 75% de poliestireno.

Una de las limitaciones propias de la investigación está relacionada a los antecedentes debido a que al ser una mezcla poco explorada a nivel investigativo y descriptivo existen pocas fuentes bibliográficas con las cuales comparar los resultados obtenidos.

1.3. Problema General de Investigación

La mayor parte de residuos plásticos que se generan se componen de una mezcla de diferentes productos plásticos dificultando la gestión adecuada de residuos y como consecuencia la cantidad de residuos plásticos aumenta cada día y el tiempo necesario para su degradación, así como su influencia final sobre el medio ambiente: por esta razón se buscan diferentes mecanismos para una gestión adecuada de residuos, siendo uno de ellos el reciclaje químico por pirolisis, sin embargo no existen estudios de los mecanismos de reacción para la degradación térmica de dichos residuos, que son necesarios para su tratamiento.

1.4. Problemas específicos de investigación

- No se toma en cuenta la caracterización específica de la muestra a tratar.
- El análisis del modelo cinético más adecuado a la degradación térmica de polipropileno y poliestireno.

- La escasez de investigaciones que determinen el comportamiento de las curvas TG y DTG de una mezcla de polímeros (polipropileno y poliestireno en una relación porcentual de 25:75)

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

- Determinar la cinética química de la reacción de degradación térmica de una mezcla de polipropileno y poliestireno reciclado en presencia de un catalizador FCC.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Calcular la energía de activación a 3 tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min.
- Determinar de la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs del proceso de degradación térmica.
- Establecer el modelo de reacción que se acople de mejor manera a los datos experimentales.

1.6. Justificación

Hace aproximadamente 100 años se llevó a cabo el descubrimiento del plástico, uno de los materiales más utilizados por el hombre tanto a nivel doméstico como industrial. En ese punto de la historia, el plástico no representaba un problema significativo, pues los residuos eran pocos y podía llevarse a cabo una gestión adecuada, sin embargo, con el desarrollo de la sociedad a lo largo de la historia, la producción y gestión de residuos se ha agravado no solo por las cantidades producidas sino por la composición de cada uno.

El concepto de economía circular está estrechamente relacionado con el desarrollo económico y la preservación de los recursos naturales (Álzate, 2011, p.3), el reciclaje químico es uno de los métodos que buscar cumplir con dicho objetivo, ya que al degradar químicamente los desechos se obtienen insumos que pueden reutilizarse para generar nuevamente un polímero superando de este modo varias limitaciones del reciclaje mecánico, como son la dificultad de reciclar y degradar el material después de cada ciclo de reproceso (López, et al., 2020, p.5).

La pandemia ocasionada por el virus COVID-19 registra números alarmantes, no solo de los casos confirmados y de las muertes, sino también de la cantidad de residuos plásticos generados, ya que surgió como un salvavidas para proteger la salud y la seguridad de los trabajadores sanitarios de primera línea y de los ciudadanos comunes. Sin embargo, el aumento de la cantidad de residuos generados demuestra la fragilidad de los sistemas de gestión de residuos en todo el mundo, agravada por la falta de políticas públicas y de concienciación de gran parte de la población (de

Sousa, 2021, pp.1-2), por esta razón una de las informaciones más importantes para mejorar el enfoque del reciclaje químico que está relacionada con el diseño de un proceso de descomposición de plásticos es el conocimiento de la cinética de la pirólisis.

La pirólisis es un tratamiento térmico de compuestos orgánicos que consiste en someterlos a un calentamiento en ausencia de aire. La reacción de degradación térmica de los polímeros es estudiada por diversas técnicas de análisis, una de ellas es el análisis termogravimétrico (TGA), en el que la tasa de cambio de calor en peso se mide en función de la temperatura, o del tiempo, en condiciones controladas, incluyendo la tasa de calentamiento y la atmósfera (aire, nitrógeno, entre otros) (Herrera y Kao et al., 2018, pp.4-6).

La cantidad de plásticos de desecho aumentó inevitablemente en 2020 debido a la necesidad de materiales plásticos (Saad et al., 2021, p.2), por lo que es de gran importancia comprender y analizar el comportamiento de las reacciones en la pirólisis de mezclas de plásticos buscando dar una alternativa en la problemática del reciclaje tanto químico como mecánico, ya que el reciclaje químico es un proceso a partir de materiales plásticos de post consumo que obtiene monómeros de partida o productos de bajo peso molecular que pueden ser incluidos nuevamente en la línea de generación de plásticos o como productos de uso alternativo.

El presente estudio tiene como objetivo determinar la cinética química de la reacción de degradación térmica de una mezcla de polietileno y poliestireno reciclado mediante análisis termogravimétrico (TG) a tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C/min, usando atmósfera de nitrógeno a un flujo de 20 mL min⁻¹, en condiciones dinámicas desde temperatura ambiente hasta 750 °C, los cuales han sido analizados por medio de cinco modelos cinéticos: Friedman (FR), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Flynn–Wall–Ozawa (FWO), Starink y Miura-Maki, para así determinar los parámetros del triplete cinético en función de un modelo de reacción conocido.

1.7. Hipótesis

1.7.1. Hipótesis General

Los parámetros cinéticos de una mezcla de polipropileno y poliestireno reciclado bajo la influencia de un catalizador se podrán determinar por medio de métodos termogravimétricos a tres diferentes tasas de calentamiento.

1.7.2. Hipótesis Específicas

- Mediante la deducción de modelos termogravimétricos se podrá calcular la energía de activación a 3 tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min.

- El proceso de degradación por medio del método de pirolisis se verá afectado al tener una muestra formada por una mezcla de polímeros en presencia de un catalizador.
- El comportamiento y tendencia de las curvas TGA de una mezcla de plásticos será similar al comportamiento de una muestra pura.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de investigación

Un mundo sin plásticos, o polímeros orgánicos sintéticos, parece inimaginable hoy en día, ya que desempeña un papel importante en nuestra vida cotidiana, es esencial para la economía y se emplea en una gran variedad de productos de consumo porque es ligero, duradero y barato (Geyer, et al., 2017, pp.1-3); los plásticos se utilizan desde hace más de 100 años. El primer plástico sintético, la baquelita, se fabricó a principios del siglo XX. Las propiedades de la baquelita hacían que tuviera una amplia gama de aplicaciones y se le denominó "el material con 1000 usos". Durante los años 50 se desarrollaron otros plásticos sintéticos y, al igual que la baquelita, las propiedades de estos plásticos dieron lugar a una amplia gama de aplicaciones (Davidson, et al., 2021), de esta forma el rápido crecimiento de la producción de plásticos superó a la mayoría de los demás materiales fabricados por el hombre.

El plástico derivado del petróleo es un producto ampliamente utilizado en la vida moderna debido a sus amplias aplicaciones industriales y domésticas. El polietileno y el polipropileno representan más del 50% del uso total de plástico (Jeon, et al., 2021, pp.3-4) por lo que la producción masiva de plásticos ha aumentado exponencialmente de 1,5 millones de toneladas al año hasta niveles de 299 millones de toneladas en 2013. Cerca de un tercio de la producción actual está integrado por envases desechables que se abandonan al cabo de un año más o menos.

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico formado por una espina dorsal de carbono-carbono (Auta, et al., 2018, p.4), se trata de un material resistente y flexible cuyas aplicaciones incluyen los textiles, el etiquetado, los artículos de papelería, los envases, los componentes de automoción y los equipos de laboratorio (Gewert, et al., 2015, p.3).

Aunque los plásticos aportan facilidad a nuestra vida cotidiana, su uso incontrolado y su eliminación descuidada han supuesto una amenaza constante para el ecosistema, ya que su biodegradabilidad se ve generalmente dificultada debido a varios factores como, no poder entrar en la célula microbiana debido a su alto peso molecular, mayor estabilidad en la estructura química, ausencia de grupos funcionales donde las enzimas microbianas puedan atacar y la alta hidrofobicidad y grado de cristalinidad debido a la gran columna vertebral de (Dey et al., 2020, p.5); por lo tanto, uno de los principales retos en la biodegradación del polipropileno o del poliestireno se debe a la resistencia al agrietamiento ya que rara vez es biodegradable en ausencia de procesos de pretratamiento como la exposición prolongada a altas temperaturas o la exposición a los rayos UV.

Hoy en día el reciclaje de los residuos de plástico es un asunto considerable resultando como método de reciclaje más común el reciclaje mecánico, sin embargo, el reciclaje químico es el menos utilizado de todos los métodos de gestión de los residuos de plástico. Esto puede atribuirse a que los métodos están en desarrollo (Davidson, et al., 2021, p.2). A pesar de ello, el reciclaje químico es una opción potencial para mejorar la gestión de los residuos plásticos, mediante el uso de técnicas térmicas y/o químicas para descomponer residuos plásticos en sus partes consistentes, como monómeros, oligómeros o mezclas de hidrocarburos líquidos, sólidos y gaseosos.

(Heinzel, et al, 2001, pp.2-7) analizó varias mezclas de PVC con diferentes polímeros a temperaturas entre 200 °C y 650 °C para determinar si existen interacciones que puedan afectar al rendimiento del producto durante la pirólisis. Los resultados indicaron que el comportamiento de descomposición de las mezclas difería del de los polímeros puros. Estas desviaciones fueron mayores en el caso de las mezclas de PVC con tereftalato de polietileno, donde se determinó que la etapa de deshidrocloración del PVC cataliza la descomposición del PET, por otro lado, la pirólisis de las mezclas de PVC y poliestireno a temperaturas entre 200°C y 350°C dando lugar a una deshidrocloración incompleta. Esto hace que se liberen más compuestos clorados a mayor temperatura.

(Yu et al., 2016, pp.2-13) realizó una útil revisión sobre la descomposición térmica del PVC mezclado con diferentes polímeros (PP, polietileno (PE) y PS). Se descubrió que la interacción entre los polímeros depende principalmente de la naturaleza de los polímeros mezclados.

(Chowlu, et al., 2009, pp.1-6) estudió la degradación térmica de una mezcla de plásticos de polipropileno (PP) y polietileno de baja densidad (LDPE) a cinco diferentes tasas de calentamiento 5, 10, 20, 25 K/min, mediante el modelo de Vyazovkin (VYA). Se registraron tres zonas diferentes: lenta en el rango de conversión bajo, ligeramente alta en el rango medio de conversión, y fuertemente alta en el rango de conversión alto, concluyendo que la energía de activación más baja fue en una relación de masa de PP/LDPE de 65/35, respectivamente.

2.2. Referencias Teóricas

2.2.1. Plásticos

El término plástico proviene del griego “Plastikos” que significa capacidad de moldearse en diferentes formas; este polímero es obtenido de diferentes hidrocarburos o derivados de petróleo con un alto peso molecular. Los plásticos son fuertes, duraderos y ligeros, sin embargo, son perjudiciales para el entorno natural, resistentes a la degradación y provocan la contaminación del medio ambiente (Zeenat, et al., 2021, p.2). La acumulación de plásticos en la tierra y el mar ha

despertado el interés por degradar estos polímeros por medio de métodos biodegradables adecuados para reducir la carga de plásticos en el medio ambiente (Zeenat, et al., 2021, p3.).

Además, las propiedades de procesamiento y rendimiento de los plásticos, como las reológicas, mecánicas, térmicas, estructurales, morfológicas y ópticas, mejoraron mucho. Esta mejora se consiguió utilizando varios aditivos plásticos, como estabilizadores, colorantes, plastificantes, cargas y fibras de refuerzo, absorbentes ultravioleta, antioxidantes, así como auxiliares de proceso, como lubricantes y promotores de flujo (Shamsuyeva y Endres, 2021, p.5).

2.2.2. Polímeros

El término polímero proviene de dos palabras griega “poli” que significa muchos y “mero” que significa “parte”, es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples denominadas monómeros, en algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a una cadena que forma eslabones y en otros casos son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales (Billmeyer, 1975). Las reacciones a través de las cuales estos se obtienen se conocen como reacciones de polimerización las cuales se dividen en dos grandes grupos: de adición y de condensación (Beltrán y Marcillo, 2012, p.5).

2.2.2.1. Clasificación de los polímeros

Las palabras polímero debe considerarse como un concepto amplio, en el que caben un sin número de materiales. Dentro de este numeroso grupo de materiales, podemos hacer diferentes clasificaciones, atendiendo siempre a diversos criterios.

Según su composición:

- Homopolímeros: un monómero
- Copolímeros: dos o más monómeros

Según su origen:

- Naturales: Seda, lana, celulosa, almidón, proteínas, látex, etc.
- Sintéticos: Fundamentalmente derivados de petróleo

Según su estructura:

- Lineales: en estos las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y pueden unirse entre sí por fuerzas de Van der Waals, por ejemplo: polietileno (PE), poliestireno (PS), polipropileno (PP), Polimetacrilao (PMMA), Poliamida (PA), etc.
- Ramificados: son polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias. Estas ramificaciones son el resultado de las reacciones locales que

ocurren durante la síntesis del polímero y disminuyen la eficiencia del empaquetamiento, obteniéndose, por tanto, polímeros de menores densidad.

- Entrecruzados: en estos las cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes
- Reticulados: son polímeros compuestos por unidades trifuncionales que tienen tres enlaces covalentes activos, formando redes tridimensionales, en lugar de cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales (Rodríguez, et al, 2006, pp.34-37).
- Según el mecanismo de polimerización
- Polímeros de adición: estos polímeros se obtienen a partir de la adición rápida de una molécula monomérica a una cadena de polímero en crecimiento, generalmente con un intermedio reactivo en el extremo de crecimiento de la cadena.
- Polímeros de condensación: se obtienen mediante la condensación entre los monómeros (formación de enlaces con pérdida de una pequeña molécula, como H₂O, HCl, etc.). En este tipo de polimerización cualquiera de las dos moléculas puede condensar, y no necesitan estar en el extremo de la cadena.

Según su comportamiento ante el calor: se basa en el comportamiento térmico del polímero, es decir, en la termo dependencia de sus propiedades (comportamiento y procesabilidad) (Besednjak, 2005, pp.20-22):

Termoplásticos

- Termoestables
- Elastómeros

En el trabajo se analiza la degradación térmica de una mezcla de polímeros sintéticos con la finalidad de caracterizar las propiedades físicas y químicas de los materiales, en función de la temperatura en una atmósfera controlada de forma precisa, por lo que el trabajo sintetiza información acerca de los polímeros según su comportamiento ante el calor.

2.2.2.2. *Termoplásticos*

Los termoplásticos son sintetizados a partir de plantas la cuales son transformadas por medio de procesos químicos. Estos polímeros pueden utilizarse en diferentes aplicaciones con fines estructurales, como el cableado y los servicios públicos ligeros. Los polímeros termoplásticos también se utilizan como matriz para fibras naturales y sintéticas. Entre los termoplásticos más importantes se encuentran: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC) (Mallick, 2010, pp.1-2).

2.2.2.3. Termoestables

Los termoestables tienen una estructura entrecruzada que los hace duros y rígidos. Son resistentes a temperaturas más elevadas que los de tipo termoplástico. Aun así, si se someten a temperaturas demasiado altas se descomponen y se vuelven quebradizos. Su estructura densamente reticulada les impide ser soluble (Meré, 2009, p.5).

2.2.2.4. Elastómeros

Elastómero significa “caucho”, es un polímero compuesto por moléculas denominadas monómeros, se caracteriza por mostrar un comportamiento elástico, es decir, se deforman al ser sometidos a un esfuerzo, pero recuperan inmediatamente su dimensión original cuando cesa dicha fuerza sobre ellos. Las características esenciales de un elastómero son:

1. El material debe estar constituido por macromoléculas.
2. La flexibilidad de estas macromoléculas debe ser muy alta.
3. Las cadenas deben estar enlazadas por uniones estables, formando una red (Naranjo, 2012, p.110).

2.2.3. Polipropileno

El polipropileno (PP) es uno termoplásticos de olefina más demandados anualmente rodeando las 790000 toneladas, esto se encuentra estrechamente relacionado a su resistencia y rigidez, además se produce con gran variedad de pesos moleculares y cristalinidades cuyo punto de fusión es relativamente bajo (~170°C); tiene muchas propiedades químicas y mecánicas, como un punto de reblandecimiento elevado, una buena procesabilidad y ventajas económicas. Sin embargo, las principales tendencias en la producción de mezclas basadas en PP están relacionadas con la mejora de la resistencia al impacto.

2.2.3.1. Obtención

El PP es obtenido a partir de la polimerización del propeno, este es producido como un subproducto en el cracking del petróleo y por el fraccionamiento del gas natural el cual está conformado por diferentes componentes.

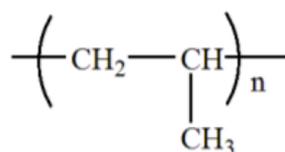


Ilustración 1-2: Estructura química del polipropileno

Fuente: Mather, R., 2015, p.5.

El PP se clasifica en tres grupos (1) PP isotáctico, en el que los grupos CH₃ están en el mismo lado de la cadena principal; (2) PP sindiotáctico, en el que los grupos CH₃ están dispuestos simétricamente en los dos lados de la cadena principal; y (3) PP atáctico, en el que los grupos CH₃ están distribuidos aleatoriamente en su relación espacial con la cadena principal. Así, según la configuración de los grupos CH₃, el PP tiene diferentes propiedades (Mather, 2015, p.2).

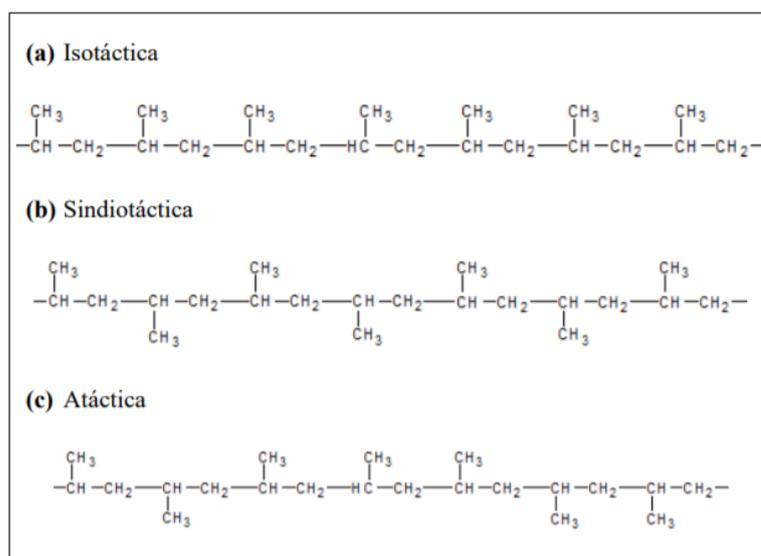


Ilustración 2-2: Forma de la estructura de Polipropileno.

Fuente: Perugachi, D., 2014, p.20.

2.2.3.2. Propiedades

El polipropileno es uno de los materiales más utilizados en la industria debido a sus propiedades físicas, químicas y térmicas las cuales radican en su estructura química ya que está formada por cadenas largas y estales con altos pesos moleculares.

El polipropileno es un plástico ligero con un densidad de rango 0.90 – 0.93 g/cm³, que tiene un buen equilibrio entre sus propiedades térmicas y químicas lo cual se puede deducir a partir de su alta resistencia al impacto por encima de los 0 °C, su baja densidad, alta resistencia química y mecánica, carencia de olor, no toxicidad, baja permeabilidad para el vapor de agua y buenas propiedades eléctricas, sin embargo, como todo material posee desventajas tales como su baja

humectabilidad que se encuentra estrechamente relacionado con la propiedad adhesiva y se debe a su naturaleza química (Monzó, 2015, p.6).

Tabla 1-2: Propiedades físicas del polipropileno.

Propiedades físicas	Valores típicos
Ganancia de humedad	<0.100%
1,49Índice de refracción no	1.490
Conductividad térmica (20°C)	0.140 - 0.220 W.m/°K
Coefficiente lineal de expansión térmica (20-60°C)	100x10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Calor de fusión	21 cal/gr
Calor específico	0.460 cal/gr
Densidad del fundido a 180 °C	0.769 gr/cc
Calor de combustión	10 725 kcal/Kg
Índice de oxígeno	17.400
Rango temperatura de descomposición	328-410 °C
Constante dieléctrica	2.250 KHz
Factor de disipación	<0.0002%
Resistividad volumétrica específica	>10 ¹⁶ Ωcm

Fuente: Monzó, M., 2015, p. 28.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

2.2.3.3. Identificación de PP

Las piezas que están fabricadas con material PP deben estar marcadas de acuerdo con la norma ISO 11469 (DIN 58840), El número 5 y las siglas PP indican que se trata de polipropileno. El triángulo con flechas indica que se trata de un plástico reciclable (Martínez, 2015, p.35).

2.2.3.4. Aplicaciones

Las fibras de PP tienen una amplia gama de aplicaciones en procesos de extrusión, inyección y soplado. Una de las razones es que, para una fibra tan poco costosa de producir, su rendimiento tecnológico es notablemente bueno. Además, la producción de fibras de PP es relativamente sencilla (Rodríguez 2018).

Las fibras de PP son utilizadas en la industria textil, en la ropa deportiva y la ropa activa, como calcetines para caminar, pantalones cortos de ciclista, trajes de baño, trajes de buceo y ropa ligera para escaladores. Como las fibras de PP casi no absorben la humedad, pero transportan el agua

con gran facilidad, el sudor generado por el cuerpo no se absorbe, sino que se transporta a una capa exterior absorbente. Por ello, las prendas de PP resultan muy cómodas en contacto con la piel. Además, se mantiene un buen aislamiento térmico, ya que las fibras no se mojan.

A nivel industrial el polipropileno interviene en varios campos, tales como la construcción, piezas de automóviles, suministros de hospitales, fibras y filamentos, bolsas, envases de alimentos, entre otros (Monzó, 2015, p.4).

2.2.4. *Poliestireno*

El poliestireno es un termoplástico blanquecino compuesto de monómeros de estireno Ilustración 3-2, considerado como el tercer termoplástico de mayor uso debido a sus propiedades y a la facilidad de su fabricación.

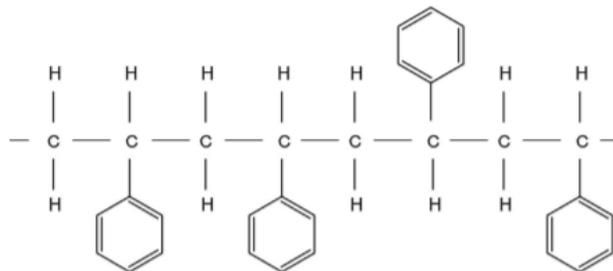


Ilustración 3-2: Esquema de la macromolécula de PS.

Fuente: Beltrán y Marcillo, 2012.

2.2.4.1. *Obtención*

El estireno es un monómero que conforma las cadenas de poliestireno, este tiene una gran tendencia a reaccionar consigo mismo y polimerizar, incluso a temperatura ambiente, radiaciones luminosas o cuando entra en contacto con el oxígeno del aire.

Existen 4 métodos de polimerización: masa, suspensión, emulsión y solución. La polimerización de masa se caracteriza por su simplicidad y producir poliestireno de alta calidad, por otro lado, la polimerización de solución disminuye los problemas relacionados a la reacción exotérmica. La polimerización por emulsión se limita a la producción de látex de poliestireno. La polimerización en suspensión busca reducir los problemas de las otras polimerizaciones, sin embargo, su desventaja da como resultado problemas por contaminación por agua y por los agentes de suspensión (Rodríguez, 2018, p.18).

A partir de los 4 métodos de polimerización se obtiene cuatro tipos principales de poliestirenos tales como:

1. El PS cristal: que es transparente, rígido y quebradizo;

2. El poliestireno de alto impacto: resistente y opaco, que en la práctica también se denomina PS choque
3. El poliestireno expandido: muy ligero, (EPS, siglas en inglés); y,
4. El poliestireno extrusionado: similar al expandido, pero más denso e impermeable.

2.2.4.2. Propiedades

El poliestireno es una resina clara y transparente con un amplio rango de puntos de fusión. Fluye fácilmente, lo que favorece su uso en el moldeo por inyección (Ocles Gudiño 2017). Según Scheirs, John, y Duane Priddy, dentro de las propiedades que presentan estos compuestos, se encuentran los especificados en la Tabla 2-2:

Tabla 2-2: Propiedades del poliestireno.

Poliestireno			
Propiedades	Resistencia a elevadas temperaturas	Viscosidad normal	Fluidez alta
Densidad (g/cm³)	1.050	1.050	1.050
Fluidez (MFI 200/5)	1.500	5.000	18.000
Mecánicas			
Módulo de densidad (N mm⁻²)	3350	3300	3200
Tensión de rotura (N mm⁻²)	65.000	50.000	45.000
Alargamiento (%)	4.000	3.000	36.000
Resistencia a la flexión (N mm⁻²)	100.000	100.000	90.000
Resistencia al impacto (KJ m²)	20.000	16.000	13.000
Térmicas			
Temperatura de servicio (C)	70-90	65-85	60-80
Temperatura de flexión térmica (C)	99.000	88.000	78.000
Temperatura de transición vítrea (C)	100.000	90.000	80.000
Contracción de procesado (%)	0.600	0.600	0.600
Absorción de agua (96h) (% peso)	0.100	0.100	0.100

Fuente: Ocles, E., 2017, p.17.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

2.2.4.3. Identificación del PS

De acuerdo con la norma ISO 11469 (DIN 58840), los objetos que están fabricadas con material PS deben estar marcadas por número 6 y las siglas PS indican que se trata de poliestireno. El triángulo con flechas indica que se trata de un plástico reciclable (Martínez, 2015, p.24).

2.2.4.4. Aplicaciones

El poliestireno en la actualidad está distribuido en muchos sectores industriales debido a sus propiedades, como la industria ligera, la construcción, cosmética en el sector del envase y embalaje de productos, tales como alimentos, fármacos, cosméticos, también es utilizado en film aislante, láminas, láminas bio-orientadas.

El poliestireno no genera peligro en su uso cotidiano por lo que se utiliza comúnmente como cubiertos desechables, vasos, modelos de plástico, embalaje, materiales de aislamiento y artículos de uso cotidiano como cajas de CD, cubiertos de plástico, placas de Petri, etc. Además, no genera peligro para quien lo fabrica, instala o utiliza por lo que se utiliza en la fabricación de alfombras, recubrimientos, calzado, juguetes y fibras, incluso por su resistencia al fuego se usa como aislante de tanques, recipientes, tuberías y aparatos domésticos como refrigeradores y congeladores (Ocles, 2017, p.24).

2.2.5. Reciclaje

El reciclaje es aquel proceso en el que se selecciona, clasifica y separa material ya utilizado a un nuevo ciclo de tratamiento total o parcial, para obtener una materia prima o un nuevo producto con la finalidad de disminuir la contaminación ambiental, disminuir la disposición de residuos sólidos y prolongar la vida útil de los rellenos sanitarios.

Uno de los problemas ambientales de mayor relevancia en la actualidad se debe a la fabricación de desechos plásticos, ya que debido a su estructura química y propiedades necesitan aproximadamente entre 100 y 300 años para su degradación.

El estilo de vida de la sociedad actual se basa en el consumismo, en el que el uso de contenedores desechables ha creado el problema de acumulación de residuos sólidos y posterior mal manejo de los mismos una vez desechados; dejando residuos sólidos en grandes volúmenes que además de ocupar espacio, llegan a áreas naturales y las calles causando otros problemas, por lo que las empresas deberían enfocarse en el reciclaje, método que ayudaría a conservar y mejorar el medio ambiente (Hachi y Mejía, 2010, p.36).

2.2.6. *Métodos de reciclaje*

2.2.6.1. *Reciclaje mecánico*

El reciclaje mecánico se caracteriza por recuperar el plástico utilizado, volviendo a procesar la materia a un tamaño menor para formar productos con características similares. Los resultados de varios estudios demuestran que la materia obtenida del reciclaje mecánico posee propiedades y durabilidad inferior a la del material puro (Figuroa, 2020).

2.2.6.2. *Reciclaje biológico*

El reciclaje biológico tiene por objetivo la degradación de residuos orgánicos mediante diferentes procesos, sin embargo, existen polímeros naturales o sintéticos resistentes a la biodegradación debido a la presencia de antioxidantes efectivos que se agregan durante su fabricación.

2.2.6.3. *Reciclaje químico*

Este proceso mediante diferentes procesos convierte las macromoléculas del plástico en moléculas más sencillas por medio la degradación de este, dando origen a una nueva materia prima, ya sea utilizando temperatura o catalizadores que permitirán obtener del mismo otros plásticos con características diferentes, de la misma manera se puede obtener combustibles gracias a su alto poder calorífico.

El reciclaje químico comenzó a ser desarrollado con el objetivo de optimizar el empleo de recursos y la recuperación de sólidos, por cual existen cinco principales procesos tales como: hidrólisis, alcoholólisis, hidrogenación, gasificación y pirólisis.

- *Hidrólisis*

Procesos que consiste en la disociar productos de la poli adición y policondensación por medio te agua a altas temperaturas, sin embargo, la desventaja de este proceso radica en la presencia de impurezas de polímeros y el tiempo largo necesario para que se lleve a cabo la reacción, siendo no factible económicamente.

- *Alcoholólisis*

Proceso que se lleva a cabo en presencia de un catalizador, en el cual se mezcla el material reciclado con metanol a un temperatura y presión determinada con la finalidad de forzar la

despolimerización, por consiguiente, el producto obtenido se enfría formando cristales los cuales son separados por medio de filtración

- *Hidrogenación*

Los compuestos plásticos se tratan con hidrogeno y calor, a una temperatura de 500°C y una presión de 200 bar, en las cuales las macromoléculas se separan térmicamente, dejando centros activos libres. El proceso da como resultado hidrocarburos líquidos o solidos con una estructura saturada pero muy estable que posteriormente pueden ser tratado en refinerías.

En la hidrogenación las moléculas de cadenas largas y complejas son degradadas debido al calor, por lo que los hidrocarburos hidrogenados son hidrocarburos menos conflictivos en estado líquido de estructura saturada de composición semejante al crudo de petróleo.

- *Gasificación*

Conjunto de reacciones termoquímicas bajo la presencia de un agente gasificante que puede ser vapor de agua u oxígeno, su objetivo principal es obtener gases de síntesis de elevado poder calorífico dando como resultado gases de síntesis: monóxido de carbono e hidrogeno que pueden ser utilizados como materia prima para la producción de otros químicos o como combustible.

El proceso de gasificación se conforma de cuatro etapas principales:

Etapas 1: proceso que se lleva a cabo a altas temperaturas, en esta etapa se lleva a cabo la oxidación parcial de los materiales reciclados por medio de reacciones exotérmicas

Etapas 2: el proceso se lleva a cabo en ausencia de oxígeno para generar una recombinación del hidrogeno molecular y monóxido de carbono

Etapas 3: etapa de transformación en la que por medio de pirolisis los componentes masa ligeros se rompen convirtiéndose en gas

Etapas 4: se evapora el agua de los entrantes del SRU (Ruiz, 2017, p.8).

2.2.7. Pirólisis

El pirólisis es la descomposición térmica de la biomasa a altas temperaturas en una atmósfera inerte. El proceso no puede revertirse debido a los cambios en la composición química del material. La palabra pirólisis se deriva de la palabra griega piro "fuego" y lisis "separación". Los productos que se forman al final de la pirólisis incluyen carbón sólido, aceite de pirólisis líquido y gas. Líquido y gas pirolítico productos que pueden utilizarse para la generación de energía en motores y turbinas (Erdogan, 2020, p.10).

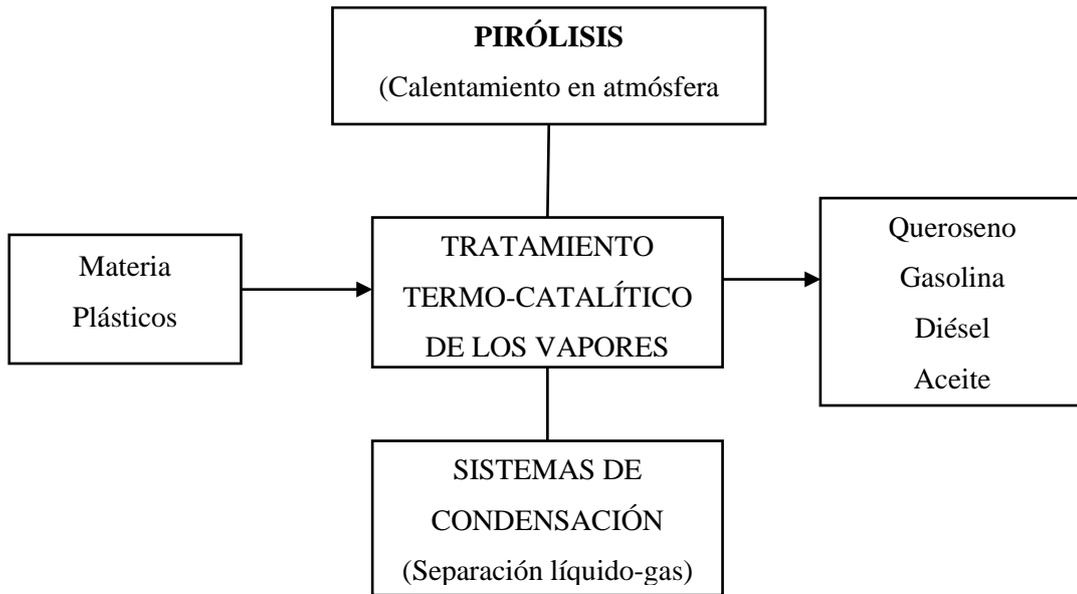


Ilustración 4-2: Proceso de pirólisis.

Fuente: Erdogan, S., 2020.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

2.2.7.1. Clasificación de la pirólisis

- *Pirólisis térmica*

Es un proceso endotérmico que requiere temperaturas comprendidas entre 350-650°C considerando el residuo a degradar, los rendimientos de los productos se ven reflejados por la cantidad de temperatura utilizada para la descomposición. La descomposición térmica de polímeros (olefinas) conlleva a la formación de hidrocarburos con pesos moleculares más altos y char o coque, que se pueden presentar en diferentes cantidades según la materia (Mesa y Ortíz, 2016, p.28).

- *Pirólisis catalítica*

En comparación con la pirolisis puramente térmica, la adición de catalizadores reduce significativamente las temperaturas y tiempos de pirolisis e incrementa el rendimiento de productos gaseosos. El uso del catalizador busca la selectividad de los productos de máximo interés, ya sea como combustible o como materia prima en la industria petroquímica. Existen cuatro rutas de trabajo para la pirolisis catalítica:

- Directa, en la que los plásticos y el catalizador son fundidos en el mismo reactor.
- Reformado en la línea de producto gaseoso de la pirolisis.
- Reformado del producto líquido de la pirolisis, en un segundo reactor catalítico.

- Craqueo catalítico de los plásticos disueltos (Mesa y Ortíz, 2016, p.36).
- *Pirólisis de plásticos*

Este proceso permite la conversión de materiales de alto peso molecular en monómeros que pueden ser aprovechados por las características combustibles que presentan. La pirólisis de los plásticos a temperaturas inferiores de los 510°C producen principalmente ácidos como el ácido benzoico, ácido tereftálico, tereftelato monometílico y óxidos de carbono, mientras que el incremento de la temperatura provoca la desaparición de ácido favoreciendo la formación de carbón y vapores con un contenido de 40% en peso (Velasguí 2021).

2.2.7.2. Factores que intervienen en la pirólisis

- Temperatura

La temperatura es uno de los parámetros operativos más importantes en la pirólisis, ya que controla la reacción de craqueo de la cadena polimérica (Anuar Sharuddin et al. 2016). Se define como el tiempo que los gases permanecen dentro del reactor y tiene gran influencia en la distribución del producto y la composición gaseosa (Mastral et al. 2002), en otras palabras, es el tiempo de residencia en función del tipo de producto con el que se trabaje.

- Tiempo de residencia

El tiempo de residencia puede definirse como la cantidad media de tiempo que la partícula pasa en el reactor y puede influir en la distribución del producto. Un mayor tiempo de residencia aumenta la conversión del producto primario, por lo que se obtiene un producto más estable térmicamente, como los hidrocarburos de peso molecular ligero y el gas no condensable (Anuar, et al, 2016).

- Presión

La presión es una fuerza por unidad de área. La expresión de la presión de un gas está dada por la fuerza de las colisiones moleculares contra las paredes del recipiente, aplicando las leyes de la mecánica (Arista, 2020). La presión en las reacciones de pirólisis influye en las propiedades de volatilidad de los productos, los productos obtenidos a presiones muy bajas o altas son amorfos y micro porosos por lo que pueden ser utilizados para reacciones de gasificación (Mastral, et al, 2002, p.7).

- Velocidad de Calentamiento

La velocidad de calentamiento se define como la cantidad necesaria de temperatura en un tiempo determinado para que las partículas se calienten hasta que se lleva a cabo la descomposición. Dependiendo de la velocidad de calefacción se define el tipo de reacción de pirólisis, cuando la

velocidad de calefacción se establece en un rango de 250 a 300°K s⁻¹ se la conoce como pirólisis flash (Velasteguí, 2021, p.16).

- Tipo de reactor

Según (Anuar, et al, 2016, p.320) e tipo de reactores tiene un impacto importante en la mezcla de los plásticos y los catalizadores, el tiempo de residencia, la transferencia de calor y la eficiencia de la reacción para conseguir el producto final deseado. La mayor parte de la pirólisis de plásticos a escala de laboratorio se ha realizado en reactores discontinuos, semicontinuos o de flujo continuo, como el lecho fluidizado, el reactor de lecho fijo y el reactor de lecho cónico con chorros (CSBR).

2.2.8. *Catálisis*

Es el proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química por medio de un catalizador.

2.2.8.1. *Catalizador*

Un catalizador es una sustancia que ayuda que se lleve a cabo la reacción y se acelere, sin estar permanentemente involucrada en la reacción ya que una vez terminada la reacción esta recupera su forma final. Se considera también como una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción y que pequeñas cantidades son suficientes ya que una sola molécula de catalizador reacciona varias veces seguidas acelerando la reacción.

Las características de mayor relevancia es un catalizador son: su actividad catalítica, su selectividad ya que el producto obtenido será mayor y su estabilidad ya que esta nos permite conocer permitir si es sustentable el costo del catalizador y la operación del proceso.

2.2.8.2. *Propiedades catalíticas*

Entre las propiedades fisicoquímicas de mayor relevancia en la catálisis se puede mencionar:

- Actividad: basada en la velocidad de la reacción química.
- Selectividad: analiza el rendimiento y la contribución de las reacciones secundarias en función de la reacción primaria.
- Estabilidad: está referida al mantenimiento durante el periodo de operación, de niveles de actividad y selectividad considerados como adecuados.
- Regeneración: los catalizadores deben ser regenerados cuando se alcanza un nivel de desactivación elevado, sin embargo, los mecanismos principales que la gobiernan se encuentran en estudio.

Entre las propiedades mecánicas de los catalizadores se encuentra:

- Resistencia a la abrasión
- Resistencia mecánica
- Morfología

2.2.8.3. *Características de un catalizador*

El empleo de un catalizador a nivel industrial requiere de tres principales características, tales como: actividad, selectividad y estabilidad.

Actividad catalítica: Se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico

Selectividad de un catalizador: Es el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados. Varía con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador.

Estabilidad. Es la variable final por optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona con la vida útil del catalizador. Ocurre el fenómeno de desactivación debido a que la actividad de los catalizadores disminuye con el tiempo por lo cual la actividad catalítica es constante en periodos indefinidos.

2.2.9. *Análisis termogravimétrico*

Según el autor del libro “Principles and applications of thermal analysis” de Paul Gabbott, el análisis termogravimétrico es una técnica experimental que mide la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, la cual se lleva a cabo por una medición dinámica a una tasa de calentamiento constante o una medición isotérmica desarrollada a una temperatura constante.

El análisis termogravimétrico es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización cuantitativa y cinética de polímeros, carbón y arcillas, entre otros materiales. El mecanismo de funcionamiento está dado por el registro de la variación de la masa de la muestra en función de la variación de temperatura a una tasa térmica constante, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción, obteniéndose un termograma (TG) el cual representa gráficamente la variación porcentual de la masa y una curva de análisis termogravimétrico (Manals, et al, 2011, p.5).

2.2.9.1. *Curvas TG Y DTG*

En la curva TG se representa la pérdida de masa (%) en función de la temperatura, de forma que permite comparar varias curvas con respecto a una base normalizada. La variación de masa puede

deberse a dos factores la pérdida de materia o la reacción de la materia con la atmosfera inducida (Gabbott, 2008, pp.87-118), por lo que las etapas de la curva TG se debe a:

- Evaporación de componentes volátiles, la desorción y absorción de gases o humedad.
- Oxidación de metales de aire u oxígeno
- Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en oxígeno.
- Descomposición térmica en una atmósfera inerte con la formación de producto gaseosos.
- Reacciones químicas heterogéneas en las que se toma un material de partida de la atmósfera, por ejemplo, reacciones de reducción con un gas que contiene hidrógeno.
- Reacciones de descarboxilación o condensación en las que se desarrolla un producto.
- Absorción o pérdida de agua en un experimento de humedad controlada (Peralta 2020).

La curva de análisis diferencia (DTG) registra las variaciones de masa con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isotérmico respectivamente, cuyo comportamiento puede ser como lo indica la Ilustración 5-2.

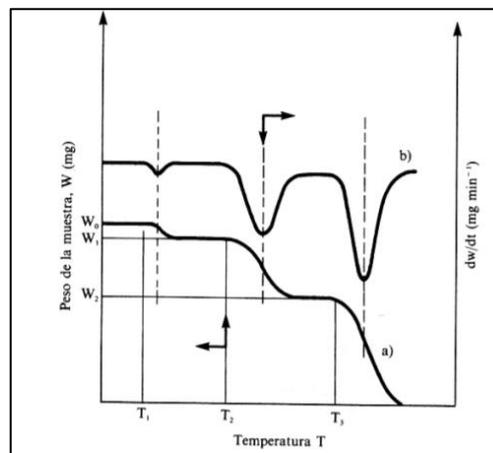


Ilustración 5-2: Termograma diferencial y convencional (curva inferior, eje izquierdo).

Fuente: Skoog, Holler, y Crouch, 2001.

2.2.10. Modelos Cinéticos

Una de las informaciones más importantes relacionadas con el diseño de un proceso de descomposición de plásticos es el conocimiento de la cinética de la pirólisis, por lo que es necesario comprender en profundidad la cinética de la descomposición de las mezclas de plástico para mejorar los enfoques del reciclaje químico (Briceno, et al, 2021, pp.7-9).

El análisis termogravimétrico (TGA) es una excelente técnica para estudiar la cinética de la degradación térmica. El TGA registra el cambio de masa de la muestra con la temperatura (o el

tiempo) en una atmosfera especificado y la velocidad de calentamiento bajo un determinado rango de temperatura (Das y Tiwari, 2017, p.5). Los datos de pérdida de peso luego se definen por:

$$= \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (a)$$

Donde

w_0 : masa medida al inicio

w_t : masa medida en el tiempo t

w_∞ : masa medida al final de la muestra

α es la conversión fraccionaria de forma que $0 < \alpha < 1$ (Deng, et al, 2009, p.1). La tasa de calentamiento (β) en °C/min, esta expresado por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (b)$$

Donde

β : tasa de calentamiento

dT: cambio en la temperatura

dt: cambio en el tiempo.

Generalmente para la degradación de polímeros, se asume que las tasas de conversión son proporcionales a la concentración de material reaccionado. La ecuación de la cinética de reacción, de forma general, está dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (c)$$

Donde

α : grado de conversión

t: el tiempo

T: la temperatura

k: constante de velocidad

$f(\alpha)$ es una función que representa el modelo de reacción.

La constante k a menudo depende de la temperatura de la ecuación de Arrhenius (Dahiya, et al. 2008, p.2).

$$k = A_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (d)$$

Donde:

E: energía de activación (kJ.mol⁻¹)

A₀: factor pre-exponencial, valor relacionado con la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivos (s⁻¹)

R: constante del gas (0.008314 kJ.mol⁻¹. K⁻¹)

T: temperatura (Kelvin).

$f(\alpha)$ es el modelo de reacción en función de la conversión que define la cinética del proceso que depende del orden de reacción n . Por ejemplo, para un modelo de ley de potencia (Briceno, et al, 2021, p.3) se emplea:

$$f(\alpha) = (1 - x)^n \quad (e)$$

Reemplazando la ecuación (d) y (b) en (c), se obtiene:

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} * f(\alpha) \quad (f)$$

2.2.10.1. Modelos de reacción

Un modelo de reacción ayuda a determinar la velocidad de reacción mediante la determinación los parámetros del triplete cinético A, Ea y $f(\alpha)$, y para ello el modelo de reacción $f(\alpha)$ tiene diferentes expresiones (Tabla 3-2) que pueden utilizarse para predecir el mecanismo de reacción del sólido en el TG dinámico (Zheng, et al., 2019, p.3), la descomposición de los residuos plásticos y la velocidad de reacción se ven influenciados por éstos al igual que por la estructura química que presenta el residuo (Diaz y Phan, 2016, p.5).

Tabla 3-2: Modelos isoconversionales y no isoconversionales para el estudio de la cinética

Modelo	Método	Expresión
No isoconversional	Arrhenius Diferencial	$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT}$
	Arrhenius Integral	$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln\left[\frac{ART^2}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$
	Coats-Redfern	$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha^n)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{BE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad n = 1$
		$\ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{BE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad n \neq 1$
Flynn-Wall	$\frac{E}{nRT_m^2(1-\alpha^n)^{n-1}} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right)$	

	Horowitz-Metzger	$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \frac{E\theta}{RT_m^2} n = 1$ $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = \ln\frac{ART_m^2}{\beta E} - \frac{E}{RT_m} + \frac{E\theta}{RT_m^2} n \neq 1$
Isoconversional	Friedman (FR)	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(1-\alpha)^n] - \frac{E}{RT}$
	Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\ln(\beta) = \ln\left(-\frac{AE}{RF(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right)$
	Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{EF(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT}$
	Starink	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = \ln\left(\frac{AR}{EF(\alpha)}\right) - 1.0008\frac{E}{RT}$
	Gyulai-Greenhow	$\ln\beta = \ln\left(\frac{A}{F(\alpha)}\right) + 8,1614 - 0,915784\ln E$ $- \frac{621,302E^{0,95823}}{T}$

Fuente: Aranzazu et al. 2013, pp.122-126.

Realizado por: Pillajo, L. 2022

2.2.10.2. Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos se calculan mediante las ecuaciones de la tabla 4-2, estos ayudan a seleccionar la función $g(\alpha)$ que mejor describe los resultados experimentales (Straszko, et al, 2000, p.2).

Tabla 4-2: Ecuaciones para determinar los parámetros termodinámicos

Parámetro Termodinámico	Expresión
Entalpía	$\Delta H = E_a - RT$
Energía libre de Gibbs	$\Delta G = E_a + RT_m * \ln\left(\frac{K_b * T_m}{h * A}\right)$
Entropía	$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m}$

Fuente: Kim, et al, 2010, p. 5316.

Realizado por: Pillajo, L. 2022

Donde:

ΔH es la entalpía de activación en kJ mol^{-1}

ΔS es la entropía en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

ΔG es la energía libre de Gibbs en KJ mol^{-1}

h es la constante de Planck

K_b es la constante de Boltzmann.

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1. Enfoque de investigación

El enfoque de la investigación es cuantitativo ya que caracteriza y analiza la degradación de la muestra de polipropileno y poliestireno bajo la presencia de un catalizador obteniéndose como resultado la cantidad de masa que ha reaccionado en relación con la temperatura bajo la cual se encuentra y el tiempo transcurrido, los cuales serán analizados por medio de modelos isoconversionales.

3.2. Nivel de Investigación

La investigación se encuentra dentro del nivel aplicativo ya que tiene por objetivo encontrar estrategias o mecanismos que se pueden emplear para abordar el análisis de la cinética química, lo cual se encuentra estrechamente relacionado con los modelos de reacción utilizados para calcular los parámetros termodinámicos permitiendo de esta forma analizar y comparar el comportamiento de la muestra con respecto a bibliografía e investigaciones previas; por otro lado, se adiciona la investigación descriptiva pues ayuda a describir el comportamiento de la muestra a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min), para lo cual se recolectan datos de temperatura máxima y degradación de la masa a diferentes temperaturas (rango: temperatura ambiente - 750 °C)

3.3. Diseño de investigación

La investigación experimental consta de variables controladas bajo las cuales se lleva a cabo el proceso, tales como la velocidad de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min), el tamaño de la partícula (0.03 mm), la composición de muestra empleada (25% polipropileno y 75% de poliestireno), y el flujo de nitrógeno inyectado (20 mL/min), los cuales serán analizados mediante las siguientes fases:

Fase 1: Preparación de muestra de polipropileno, poliestireno y catalizador mediante trituración realizado manualmente.

Fase 2: Mezclado de la muestra de polipropileno y poliestireno en una relación porcentual de 25:75, respectivamente con el catalizador FCC

Fase 3: análisis termogravimétrico realizado a tres velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min) en el laboratorio de catálisis de la facultad de Ingeniería Química, UCE, mediante el cual se determinarán parámetros termodinámicos y variación de masa, ilustración 6-3.

Por consiguiente, se determinará el modelo cinético óptimo de la mezcla de plásticos y sus propiedades termodinámicas como se especifica en la Ilustración 7-3.

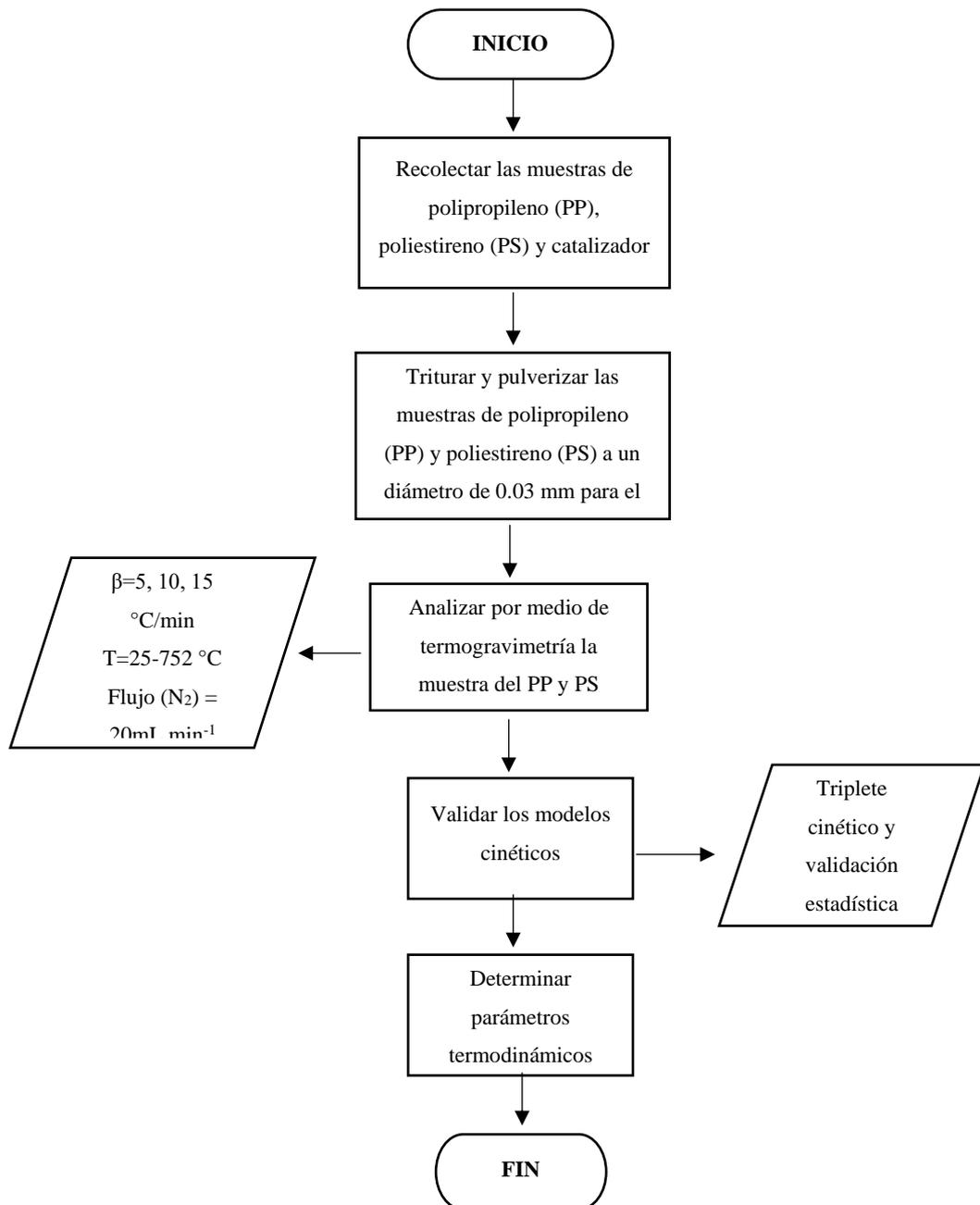


Ilustración 6-3: Diagrama de flujo del diseño de la investigación.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

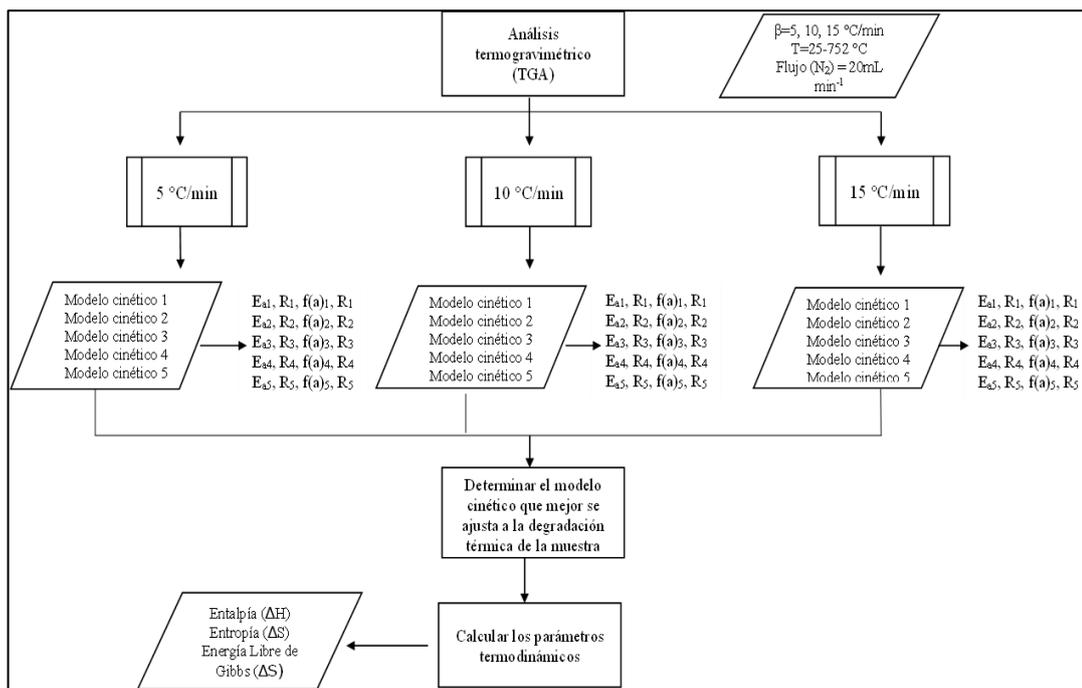


Ilustración 7-3: Diagrama para determinar modelo cinético óptimo de la mezcla de plásticos.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

3.3.1. Según la manipulación o no de la variable independiente

De acuerdo con la manipulación o no de la variable independiente el presente trabajo pertenece al campo experimental debido a que se manipulara algunas variables independientes para de esta forma determinar con mayor precisión y fiabilidad el efecto sobre las variables dependiente, dichas variables se especifican en la tabla 5-3, a continuación.

Tabla 5-3: Operacionalización de las variables que intervienen en la degradación térmica

Variable	Tipo de Variable	Definición Operacional	Categorización	Indicadores	Instrumento de Medición	de	Valor
Polipropileno	Independiente, cualitativo, unidimensional, continua.	Polímero termoplástico obtenido de la polimerización de propeno	-	Densidad	Espectrofotómetro Infrarrojo	y de laboratorio	0,89-
				Composición Química			-
Poliestireno	Independiente, cualitativo, unidimensional, continua.	Polímero termoplástico obtenido de la polimerización de estireno	-	Densidad		y de laboratorio	1,050–1,060 g/cm ³

Cantidad de muestra	Independiente, cuantitativa, unidimensional, continua	Porción significativa del material a utilizar.	-	Peso	Balanza Digital	2 g
Temperatura	Independiente, unidimensional, continua.	Magnitud física que mide la cantidad de energía térmica.	Temperatura del TGA	Calor	Equipo de TGA	25-750 °C
			Temperatura máxima de degradación	Calor	Equipo de TGA	350-450 °C
Tasa de calentamiento	Independiente, unidimensional, continua	Mide la cantidad de calor que se incrementa de un sistema en función del tiempo.	-	Calor Tiempo	Equipo de TGA	5, 10, 15 °C/min
Energía de activación	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Energía mínima que necesita un sistema para poder iniciar un proceso	-	Modelo cinético	Coefficiente de correlación lineal	-
Factor pre-exponencial	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Índice relacionado con la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivos.	-	Modelo cinético	Coefficiente de correlación lineal	-
Entalpía	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Propiedad termodinámica que mide la cantidad de energía total de un sistema.	-	Ecuación	Energía de activación	-
Energía libre de Gibbs	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Propiedad termodinámica que mide la cantidad de energía utilizable en un sistema un sistema.	-	Ecuación	Energía de activación Factor pre-exponencial	-

Entropía	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Propiedad termodinámica que mide el grado de desorden de un sistema.	-	Ecuación	Entalpía Energía libre de Gibbs	-
----------	--	--	---	----------	---------------------------------	---

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

3.3.2. Según las intervenciones en el trabajo de campo

La intervención en el trabajo de campo de la presente investigación se encuentra englobada en la investigación transversal debido a que se realizará durante un determinado periodo de tiempo en el cual se analizarán diferentes variables tales como: el tamaño de la muestra, composición de la muestra, tasas de calentamiento, temperatura de degradación térmica y constantes de aproximación para la validación de modelos cinéticos.

La investigación transversal además se caracteriza por ser descriptiva o explicativa; característica que se reflejara en el análisis termogravimétrico de la mezcla que se llevara a cabo en una termobalanza a tres tasas de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min).

3.4. Tipo de estudio

El estudio empleo el diseño de investigación de campo pues los datos recolectados directamente del equipo representan la realidad del comportamiento de la mezcla de polipropileno y poliestireno reciclado en presencia de un catalizador FFC, para lo cual se describe las variables dependientes e independientes con la finalidad de comprender la relación entre dichas variables. Finalmente, una de las características de la investigación de campo es la presentación de los resultados los resultados pues se utiliza la técnica de tabulación.

3.5. Población y Planificación, selección y cálculo del tamaño de la muestra

3.5.1. Unidad de análisis

La unidad de análisis para el presente trabajo de investigación fue una muestra compuesta de poliestireno y polipropileno reciclado en una relación de 75:25 bajo la influencia de un catalizador; dichos polímeros termoplásticos son obtenidos a partir de reacciones de polimerización de estireno y propeno, respectivamente constituyendo aproximadamente el 50% de residuos plásticos.

3.5.2. Población de Estudio

La población de estudio considerada en el presente trabajo para una mezcla de polipropileno y poliestireno fueron diferentes recicladoras ubicadas en la ciudad de Riobamba, cuyos polímeros se encuentran en óptimas condiciones debido a su tratamiento.

3.5.3. Tamaño de Muestra

La muestra empleada fue de 2 gramos compuesta por polipropileno y poliestireno reciclado en una relación de 25:75, respectivamente en presencia de un catalizador. La muestra fue pulverizada manualmente utilizándose 0.1 mg en cada una de las tasas de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min) pertenecientes al análisis termogravimétrico.

3.5.4. Selección de muestra

La muestra utilizada tuvo un análisis físico y químico (dureza, textura, estado) del plástico previo a su compra en las recicladoras de la ciudad de Riobamba, por consiguiente, se procede a triturar y separar los sólidos, recolectando los de menor tamaño por medio de un tamiz de diámetro 0.03 mm para de esta forma obtener una mezcla homogénea.

3.6. Métodos, técnicas e instrumentos de investigación

3.6.1. Trituración

La operación unitaria de trituración se lleva a cabo con la finalidad de homogenizar la muestra de polipropileno y poliestireno debido a que por su naturaleza se encuentran formando objetos de gran tamaño, para ello se lleva a cabo el proceso establecido en la Tabla 6-3.

- **Materiales y Equipos**

Muestra de poliestireno

Trituradora

- **Reactivos**

Muestra de polipropileno

Tabla 6-3: Proceso de trituración.

Trituración de polipropileno y poliestireno
Procedimiento
<ul style="list-style-type: none">• Energizar los motores esto con el fin de poner en funcionamiento el sistema de corte y el tornillo sin fin.• Encender el equipo presionando el botón switch On.• Colocar el material en la tolva de alimentación• Girar el rotor al cuál están aplicados las cuchillas y los martillos articulados.• Descargar el material molido• Apagar el equipo presionando el botón switch Off• Al final de la operación del equipo permitir que el tornillo descargue todo el material y no quede nada dentro del molino

Fuente: Caviedes, 2020.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

3.6.2 Densidad

Se desea conocer la densidad de cada uno de los reactivos que conforman la muestra para de esta forma comprobar que se encuentran dentro de los rangos establecidos en bibliografía y concluir que es una muestra óptima, el procedimiento realizado se detalla en la Tabla 7-3.

Tabla 7-3: Método para determinar la densidad del polipropileno y poliestireno.

Determinación de la densidad del Polipropileno y Poliestireno	
Materiales y Equipos	Reactivos
<ul style="list-style-type: none">• Balanza• Probeta	<ul style="list-style-type: none">• Muestra de polipropileno• Muestra de poliestireno• Agua
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none">• Tomar una muestra de polipropileno y pesar en la balanza analítica.• Añadir 25 mL de agua a la probeta.• Introducir el plástico en la probeta con agua.• Medir el volumen desplazado.• Repetir el proceso 3 veces.• Realizar el respectivo cálculo con el promedio de las 3 medidas.• Repetir el mismo procedimiento con la muestra de poliestireno	

Fuente: Osorio, 2009.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

3.6.3. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó mediante el procedimiento establecido en la tabla 8-3, esto con el propósito de conocer la degradación de la muestra en función de la temperatura, además del tiempo empleado, ya que dichos datos se utilizarán para conocer el modelo isoconversional que se adapte de mejor manera al comportamiento de la muestra.

Tabla 8-3: Método para el análisis termogravimétrico

Análisis termogravimétrico	
Materiales y Equipos	Sustancias y Reactivos
Termobalanza modelo TGA 1 STAR System, marca METTLER TOLEDO	Muestras de polipropileno y poliestireno Catalizador
Procedimiento	
<p>Encender el equipo presionando el switch Power.</p> <p>Para iniciar el barrido, ejecutar el software Spectra Manager en el ordenador conectado al equipo.</p> <p>Limpiar con algodón y alcohol el área de muestra (Cristal de seleniuro de zinc, soporte y capuchón de tornillo) ubicada en la parte interior central del equipo.</p> <p>Realizar el Background al verificar la ausencia de sustancia en el área de muestra, cerrar la tapa del equipo y presionar el botón Start ubicado en la parte frontal.</p> <p>Realizar el barrido espectral colocando la muestra sobre el cristal del área de muestra, quitar el seguro ubicado en la parte posterior, jalar hacia adelante el tornillo de ajuste, ajustarlo hasta que muestre fricción, cerrar la tapa y pulsar Start.</p> <p>Procesar el espectro utilizando el programa Spectra Analysis, corregir las escalas seleccionando y eliminar el CO₂.</p> <p>Identificar y etiquetar los picos más relevantes asignando límites de lectura.</p> <p>Generar las líneas auxiliares.</p> <p>Guardar el espectro como un archivo del mismo programa o en un procesador de texto Word.</p> <p>Finalmente cerrar todos los programas y apagar el equipo de ambos switches, apagar el ordenador y desconectar los equipos.</p>	

Fuente: Manual del TGA Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química, UCE.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

CAPÍTULO IV

4. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

El reciclaje químico tiene una ventaja con respecto al proceso de reciclaje mecánico, pues el proceso de clasificación no debe ser minucioso. La mayoría de los plásticos reciclados no son compatibles entre sí, para ser procesados juntos durante el reciclaje, por lo que el proceso de reciclaje se ve alterado debido a los contaminantes, requiriéndose que todos los plásticos se clasifiquen de acuerdo con el tipo de resinas, colores y transparencias.

El reciclaje químico por pirólisis puede ser una alternativa sustentable, para ello es de gran importancia analizar el comportamiento de la reacción y sus parámetros termodinámicos. Dicha información según (Anuar, et al, 2016, p.312) y (Li, et al. 2021, p.11) en estudios sobre la pirólisis de plásticos mixtos, da una guía para el diseño de reactores utilizados en los procesos pirolíticos, además de una alternativa para la producción de aceite líquido a partir de mezclas de plásticos como materia prima.

4.1. Caracterización del PP y PS reciclado

La caracterización de la muestra se realizó por medio del proceso mencionado en el capítulo 3, obteniéndose una muestra compuesta por 25% de polipropileno y 75% de poliestireno, para dicha composición se utilizó el estudio de Palmay, et al. (2022) en el cual se experimentó con diferentes composiciones concluyéndose que una pirólisis de PS y PP presenta fracciones líquidas ricas en compuestos similares a los combustibles convencionales en un rango de temperatura de 350 °C a 450 °C, debido a ello en base a estos resultados se estableció la temperatura de trabajo y se analizó el rendimiento y calidad de la fracción líquida obtenida a diferentes porcentajes de mezcla, teniendo como materias primas: Poliestireno, polipropileno y catalizador, Ilustración 8-4, Ilustración 9-4 e Ilustración 10-4, respectivamente.

La composición química de la mezcla es uno de los factores de mayor influencia ya que según Samaniego (2021, p.73) y Park (2020, pp.5-7) el aumento de temperatura aumenta a su vez la probabilidad de la disociación de enlaces para la formación de compuestos aromáticos, ya que a bajas tasas de velocidad, baja es la fuerza de unión en el que el mecanismo principal del poliestireno es la escisión β de la cadena final, para de esta forma dar la formación de estireno, lo cual se puede apreciar en la Ilustración 11-4 y 12-4.



Ilustración 8-4: Muestra de recortes de poliestireno

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.



Ilustración 9-4: Muestra de recortes de polipropileno

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.



Ilustración 10-4: Muestra Pulverizada de la mezcla (PP, PS y catalizador)

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.1.1. Determinación de la densidad

La densidad (ρ) de la muestra se determinó mediante el desplazamiento de volumen de 3 muestras previamente pesadas y aplicando la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Donde:

m: peso (g)

v: volumen de desplazamiento (mL)

Obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 9-4: Densidad de PP y PS

Muestra	PP y PS		
	1	2	3
Masa (g)	7.145	6.120	6.631
Volumen (mL)	7.000	6.000	6.500
Densidad (g/mL)	1.021	1.020	1.020
Promedio (g/mL)	1.020		

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.2. Análisis termogravimétrico (TG y DTG)

La muestra de plástico se sometió a un análisis termogravimétrico (TG) en atmósfera inerte de nitrógeno. Se utilizó una termobalanza de modelo TGA-1 de marca METTLER TOLEDO la cual cuenta con una precisión de ± 0.1 mg, dicha termobalanza se encuentra localizada en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador.

El análisis termogravimétrico TG es una técnica empírica en la que se registra la masa de la muestra (PP, PS y catalizador), calentada a una velocidad controlada en un entorno adecuado, en función del tiempo o la temperatura.

El presente análisis termogravimétrico TG empleó un estudio no isotérmico es decir dinámico, a tres tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min en atmósfera inerte mediante inyección de Nitrógeno con un flujo de 20 mL/min desde temperatura ambiente hasta 750 °C.

La tendencia de las curvas de pérdida de masa TG en la Ilustración 11-4 son similares y decrecientes, por lo que se supone que el comportamiento de la pirolisis será similar en las tres tasas de calentamiento. Además, por medio del termograma, Ilustración 12-4, se puede definir lo

límites de estabilidad del reactante e investigar la cinética de la reacción pues la curva representa la descomposición de la muestra de polipropileno y poliestireno en presencia de un catalizador como un proceso simple.

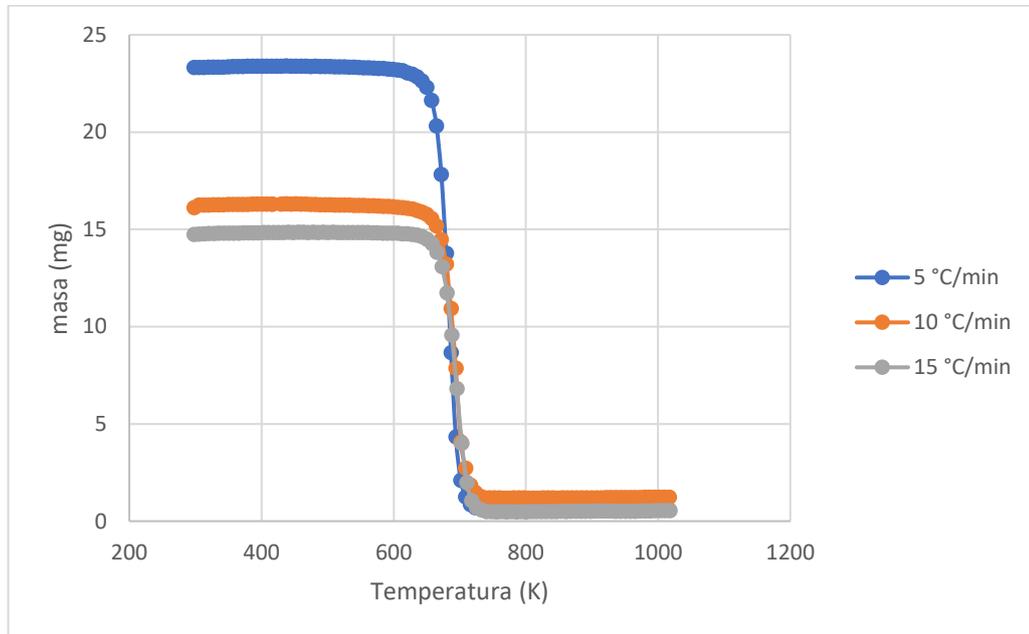


Ilustración 11-4: TG de la mezcla reciclada a diferentes tasas de calentamiento (5, 10, 15 °C/min).

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

Las curvas termogravimétricas derivadas (DTG) que se muestran en la Ilustración 12-4, evidencia que en el pico de máxima temperatura ocurre la mayor degradación de la muestra, de este modo la degradación de la mezcla de plásticos se llevará a cabo completamente, pues se evidencia un solo pico en cada una de las velocidades de calentamiento del termograma, siendo estos 414, 421 y 422 °C, para 5, 10 y 15 °C/min respectivamente.

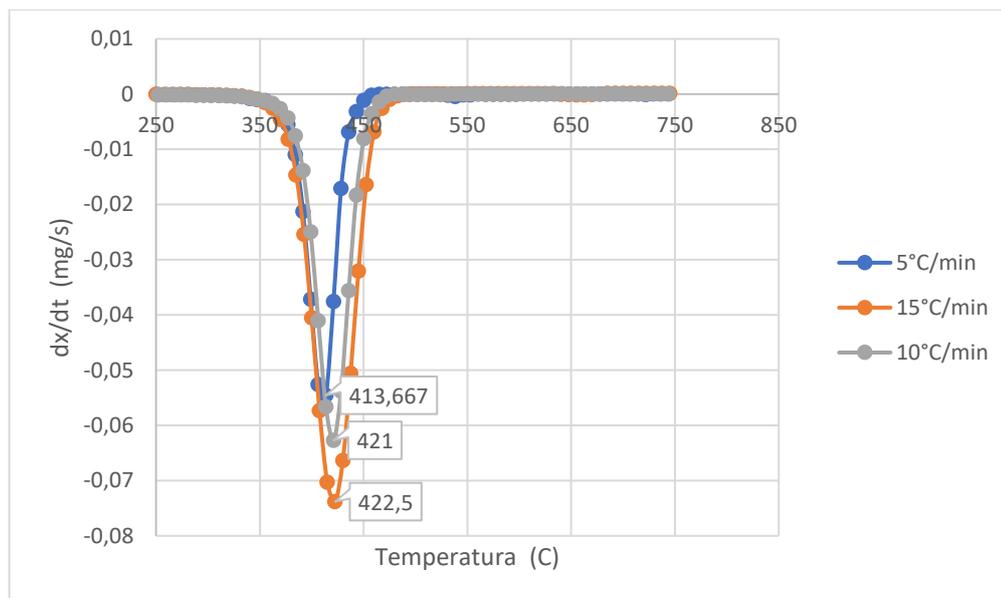


Ilustración 12-4: DTG de la mezcla reciclada a tres tasas de calentamiento (5, 10, 15 °C/min)

Realizado por: Pillajo, L. 2022

En la Ilustración 12-4 se puede observar que la degradación térmica y catalítica de la mezcla (PP, PS y catalizador) comienza a la temperatura de 362 °C y se completa aproximadamente a la temperatura de 443 °C en la tasa de calentamiento de 5°C/min. Para la tasa de calentamiento de 10°C/min la degradación se lleva a cabo en el rango de 370 a 358 °C y para la tasa de calentamiento de 15°C/min la degradación empieza a 370 °C llegando aproximadamente hasta 460 °C; dichos valores concuerdan con Díaz, y Phan (2016, p.19) pues se menciona que el rango de temperatura de descomposición para el polipropileno es 415-540 °C, mientras que el poliestireno es 372-452 °C.

4.3. Modelo cinético de degradación

La velocidad de reacción y otros parámetros cinéticos para cada sistema deben determinarse a través de datos experimentales; sin embargo, debido a la complejidad de las reacciones de degradación de los polímeros, los métodos convencionales para la determinación de los datos cinéticos son difíciles de aplicar (Silva, et al, 2020, p.5) para ello una de las consideraciones teóricas para la degradación de polímeros es asumir que las tasas de conversión son proporcionales a la concentración del material reaccionado (Aboukhas, et al, 2010, p.2). La tasa de conversión se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Donde:

β : tasa de calentamiento.

α : conversión

f(x): función de conversión

k(T): función de temperatura

El coeficiente de conversión α permite cuantificar la pérdida de masa o su degradación:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (2)$$

Donde:

m_i : masa inicial

m : masa a un tiempo determinado de degradación

m_f : masa final o residual.

k(T) la dependencia de la temperatura de la tasa de pérdida de peso, a menudo se modela con éxito mediante la ecuación de Arrhenius (Aboulkas, et al, 2010, p.2), que es el fundamento de los modelos

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (3)$$

Donde:

E: energía de activación (kJ.mol⁻¹)

A: factor pre-exponencial (s⁻¹)

R: constante del gas (0.008314 kJ.mol⁻¹. K⁻¹)

Combinando las ecuaciones (1) y (3), la velocidad de reacción se puede escribir:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (4)$$

4.3.1. Modelo de reacción

Para explicar la degradación térmica de PP y PS en presencia de un catalizador, es necesario conocer el triplete cinético completo energía de activación (Ea), factor pre-exponencial (A) y la constante cinética (k). El modelo de reacción f (α) determina el posible mecanismo de degradación térmica para lo cual se estable una relación con los modelos utilizados comúnmente en reacciones de estado sólido especificándolos en la Tabla 10-4.

Tabla 10-4: Modelos de reacción más común considerado en reacciones de estado sólido.

Modelo de Reacción	Código del modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Ley de Potencia	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Ley de Potencia	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Ley de Potencia	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avrami-Erofeev: nucleación bidimensional	A2	$2(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$
Avrami-Erofeev: nucleación tridimensional	A3	$3(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{2/3}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$
Avrami-Erofeev: nucleación tetradimensional	A4	$4(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{3/4}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/4}$
Esfera de contracción: reacción de límite de fase bidimensional	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/2})$
Cilindro de contracción: reacción de límite de fase tridimensional	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})$
Difusión unidimensional	D1	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Difusión bidimensional	D2	$(-\ln(1 - \alpha))^{-1}$	$((1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha)$
Difusión tridimensional	D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})}$	$((1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2)$
Ginstling-Brounshtein	D4	$\frac{3}{2}((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)$	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3}$
Mampel (primer orden)	F1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
Segundo orden	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Tercer orden	F3	$(1 - \alpha)^3$	$\frac{(1 - \alpha)^{-2} - 1}{2}$

Fuente: Aboulkas, et al., 2010; Das y Tiwari, 2017.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

Se obtuvo las gráficas TG y DTG para los datos de la velocidad de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min ya que a partir de dichas gráficas se pueden obtener los parámetros termodinámicos,

además, se seleccionó el modelo más adecuado para mecanismos de reacción térmica en estado sólido, resultando en base a Dubdub y Al-Yaar (2021) el modelo esfera de contracción: reacción de límite de fase bidimensional R2 como el óptimo.

4.3.2. Ajuste y modelación de los modelos cinéticos

4.3.2.1. Coeficiente de determinación

Una forma para evaluar la calidad del ajuste es observando la forma en que el modelo se ajustó a los datos, sin embargo, existe un método cuantitativo proporcionado por el coeficiente de determinación que obtiene un buen ajuste del modelo de regresión cuando el valor de R2 es próximo a 1, de esta forma el modelo de regresión muestra adecuadamente la variación de la variable de respuesta Y aplicada en el modelo (Díaz, et al., 2018), dado por la ecuación g:

$$FOE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{dx_{i_{exp}}}{dt} - \frac{dx_{i_{cal}}}{dt} \right)^2}{N} \quad (h)$$

El promedio del error absoluto se utiliza para determinar la varianza del error de ajuste, mientras más próximo a cero mejor será el ajuste del modelo, para ello se empleó la herramienta de análisis SOLVER del programa Microsoft Excel para minimizar la función error, estableciéndose como restricción que el valor calculado de dx/dt sea ser menor o igual al valor de dx/dt experimental, teniendo como variables manipuladas la energía de activación y el factor pre-exponencial para de esta forma de obtener un FOE próximo a cero.

Los modelos cinéticos pueden llevarse a cabo por medio de métodos integrales y diferenciales los cuales se diferencian debido a la variable dependiente y los datos que se utilizaran en el cálculo; los modelos integrales presentes en el trabajo son: Kissinger Akahira Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Starink (St) y Miura Maki; dichos modelos usan datos del avance de la reacción en función del tiempo o la temperatura. Por otro lado, el modelo diferencial presente en el trabajo es Friedman (Fr) el cual busca ajustar $d\alpha/dt$ en función de la temperatura y el avance de la reacción (Aranzazu, et al, 2013, p.116).

4.3.3. Modelo Cinético 1: Método de Friedman (FR)

El método Friedman es una técnica isoconversional diferencial, considerado el más general ya que implica tomar logaritmos naturales a cada lado de la ecuación (4), cuyo resultado es:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + \ln(f(\alpha)) \quad (5)$$

Aplicando el modelo de Esfera de contracción: reacción de límite de fase bidimensional R2 se asume que $f(\alpha) = 2(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$ donde α es el coeficiente de conversión, por lo que la ecuación (5) puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + \ln\left(2(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) \quad (6)$$

El método de FRIEDMAN no requiere ninguna suposición sobre $f(\alpha)$, es decir, se trata de un método sin modelo (Das and Tiwari 2017) lo que puede dar lugar a valores de energía de activación inestables. Para calcular la E_a es necesario trabajar con un ajuste lineal adecuado en función del grado de avance α . Para hallar dicho ajuste se debe representar $\frac{d\alpha}{dt}$ o $\beta \frac{d\alpha}{dT}$ en función de α .

Los datos utilizados para el modelo son determinados por medio de la zona de ajuste lineal como se muestra en las Ilustraciones 13-4, 14-4 y 15-4

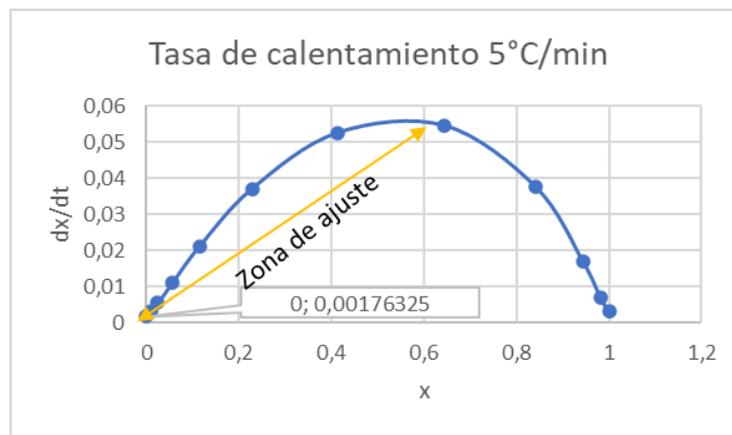


Ilustración 13-4: Determinación de la zona de ajuste lineal.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

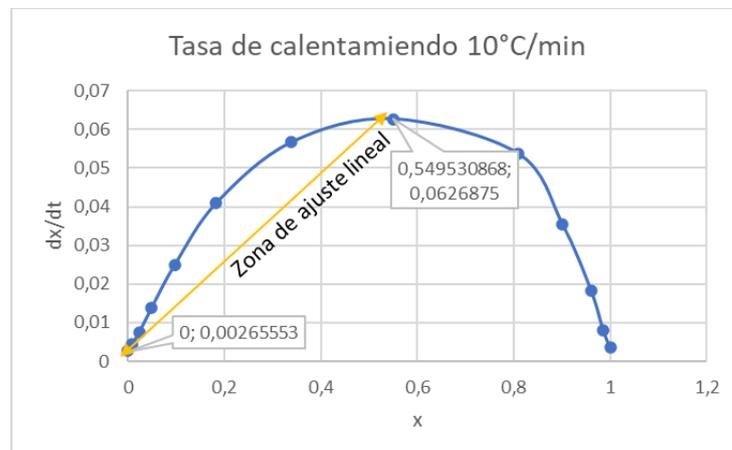


Ilustración 14-4: Determinación de la zona de ajuste lineal.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

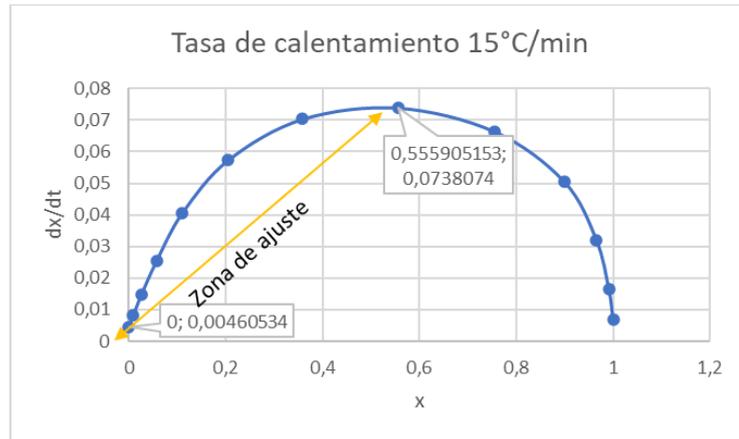


Ilustración 15-4: Determinación de la zona de ajuste lineal.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

Basado en la fórmula general del método de FRIEDMAN ecuación (6), cuando la expresión del lado izquierdo $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ se grafica vs $1/T$ en los mismos niveles de conversión debe ser una línea recta, cuya pendiente e intercepción pueden emplearse para especificar los valores de la energía de activación (E_a) y factor pre-exponencial (A), respectivamente, obtenido como resultado la Ilustración 16-4.

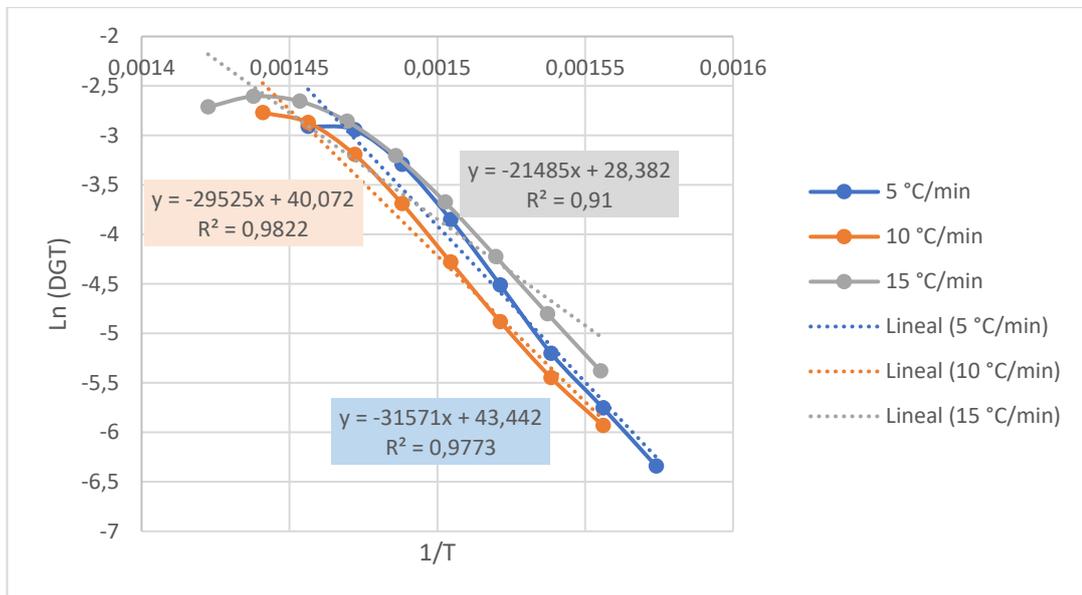


Ilustración 16-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica, Modelo Friedman.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

Los parámetros cinéticos, energía de activación y factor pre-exponencial fueron calculados a partir de la pendiente y el intercepto con el eje de las ordenadas por medio de una regresión lineal a tres tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min, obteniéndose los resultados de la tabla 11-4.

Tabla 11-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo FR.

β (°C/min)	T_m (K)	Regresión lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
5	686,667	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 43,442 - \frac{31571}{T}$	0.977	262.481	8.927×10^{14}
10	694	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 34.643 - \frac{25947}{T}$	0.939	215.723	1.347×10^{11}
15	695,5	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 28.382 - \frac{21485}{T}$	0.910	178.626	7.617×10^8

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.3.1. Ajuste y validación estadística del modelo FR

Se empleó SOLVER de Microsoft Excel para ajustar el modelo con los datos experimentales, teniendo como resultado los parámetros cinéticos para el modelo FR de la tabla 12-4.

Tabla 12-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo FR.

β (°C/min)	Modelo	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 43,442 - \frac{31571}{T}$	170.836	4.533×10^{11}	7.908×10^{-4}
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 35.857 - \frac{20548}{T}$	170.836	4.533×10^{11}	1.517×10^{-4}
10	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 34.643 - \frac{25947}{T}$	204.208	3.515×10^{10}	1.099×10^{-3}
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 32.238 - \frac{18542}{T}$	151.663	1216×10^{10}	1.695×10^{-4}
15	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 28.382 - \frac{21485}{T}$	178.626	1.437×10^9	1.88×10^{-3}
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 30.662 - \frac{17822}{T}$	148.172	7.432×10^9	7.424×10^{-5}

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

El error absoluto se encuentra en el rango de 10^{-3} y 10^{-5} , por lo que el promedio de los FOEs es aproximadamente igual a cero en todos los ajustes realizados.

La Prueba estadística de Fisher permite conocer si existe relación entre dos variables cualitativas por lo que se puede determinar si la Hipótesis o modelo debe ser aceptada o no. El valor ajustado debe ser menor al calculado, si la probabilidad es pequeña, es decir si el valor de p es menor a 0.05 se da por hecho que el modelo es completo. Los resultados obtenidos son 1.341×10^{-6} , 2.391×10^{-8} y 6.638×10^{-16} , para 5, 10 y 15 °C/min respectivamente. Por lo tanto, se deduce que el modelo es óptimo para los datos experimentales.

En las Ilustraciones 17-4 a 19-4 se compara el DTG experimental y el DTG del modelo cinético FR después de ajustar la media del error absoluto por medio de SOLVER.

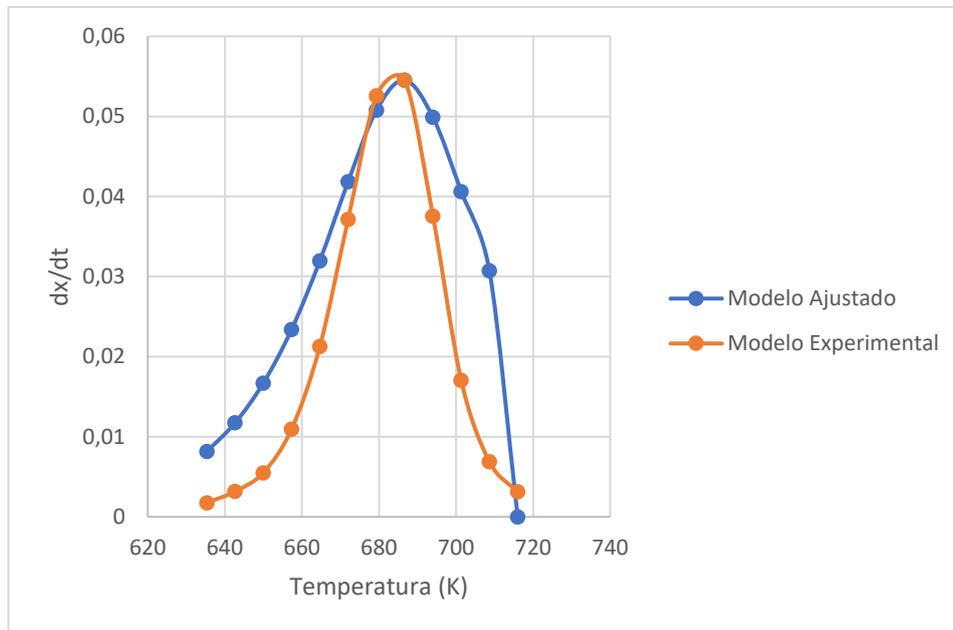


Ilustración 17-4: Modelo cinético FR ajustado para 5°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

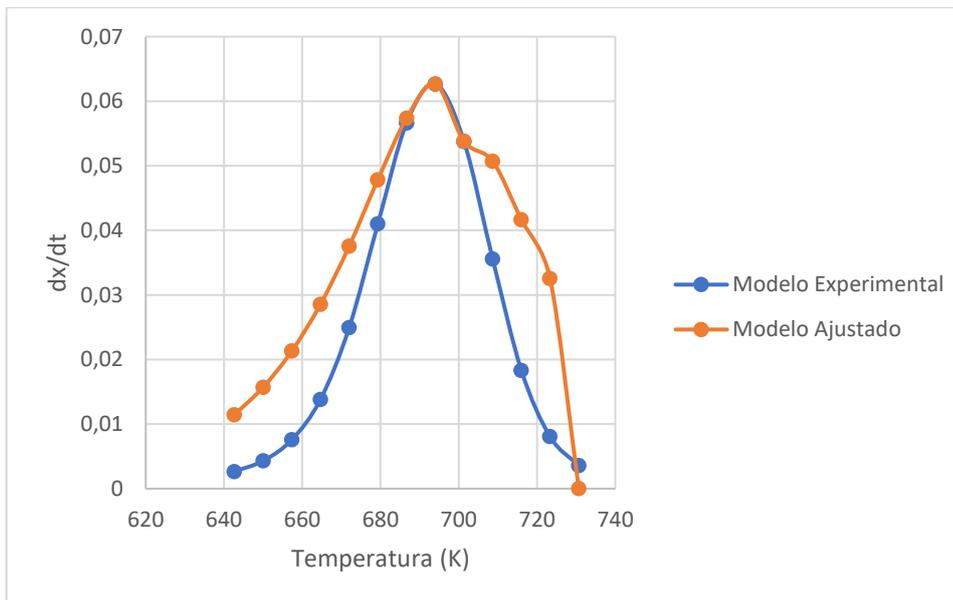


Ilustración 18-4: Modelo cinético FR ajustado para 10°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

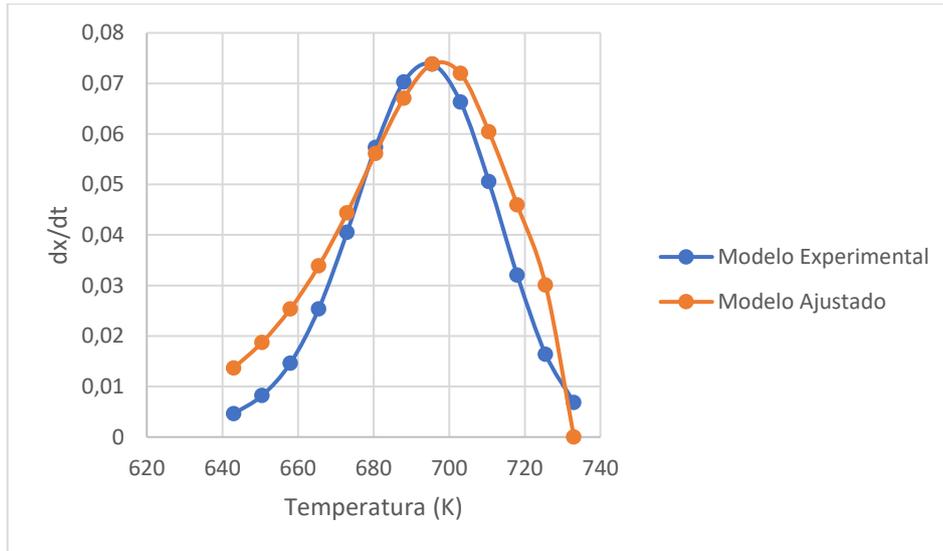


Ilustración 19-4: Modelo cinético FR ajustado para 15°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.4. Método cinético 2: Método de Kissinger Akahira Sunose (KAS)

El método KAS es un método isoconversional integral, basada en la aproximación de Coats-Redfern; la cual utiliza la ecuación que se obtiene mediante otro ajuste de la Ec. (4); dicha ecuación estándar se puede representar de la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} d(T) \quad (7)$$

Considerando que:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) \quad (8)$$

Que se integra con la condición inicial de $\alpha = 0$ en $T = T_0$ para obtener la siguiente expresión:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} d(T) \quad (9)$$

Esencialmente, la técnica asume que A , $f(\alpha)$ y E son independiente de T mientras que A y E son independientes de α , entonces Ec. (9) puede integrarse para obtener:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta T} \left[\frac{e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{\frac{E}{RT}} - \int_{-\infty}^{E/RT} \frac{e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{\frac{E}{RT}} d(T) \right] \quad (10)$$

Puede definirse como:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{\frac{E}{RT}} - \int_{-\infty}^{E/RT} \frac{e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{\frac{E}{RT}} d(T) \quad (11)$$

Entonces, reemplazando $P\left(\frac{E}{RT}\right)$ en la Ec. 10, se tiene:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta T} P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

Aplicando logaritmo:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\frac{AE}{\beta T} + \ln P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (13)$$

Aplicando la aproximación de Coats – Redfern (Briceno, et al, 2021, p.3) la cual consiste en retener los primeros términos de una expansión asintótica de p(x), se obtiene:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{\left(\frac{E}{RT_m}\right)^2} = \frac{R^2 T^2 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{E^2} \quad (14)$$

Donde:

T_m : temperatura máxima de degradación

Relacionando las ecuaciones (13) y (14) se obtiene:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\frac{AR}{E} + \ln\frac{T_m^2}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

Aplicando el modelo de reacción R2 para g(x), tenemos como ecuación final:

$$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \ln\beta - \frac{E}{RT} \quad (16)$$

Utilizando la Ec. (16), podemos estimar tanto la energía de activación (E) como el factor pre-

exponencial (A), empleando una regresión lineal de $\ln\left(\frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2}\right)$ frente a $1/T$, obteniéndose la

Ilustración 20-4 usando toda la tasa de calentamiento bajo principio de isoconversión.

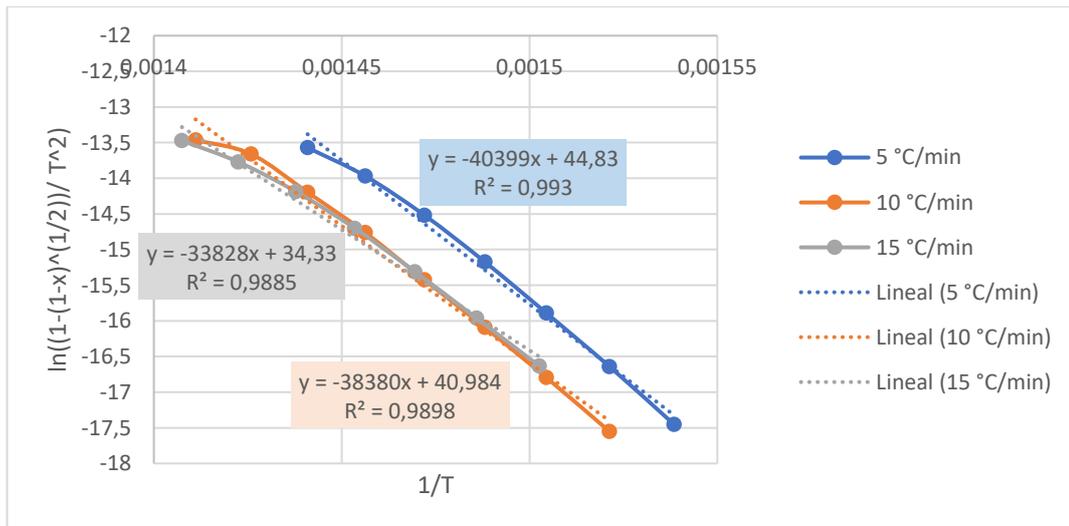


Ilustración 20-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la mezcla, Modelo KAS.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

Los parámetros cinéticos, energía de activación y factor pre-exponencial fueron calculados a partir de la pendiente y el intercepto con el eje de las ordenadas por medio de una regresión lineal a tres tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min, obteniéndose los resultados de la tabla 13-4.

Tabla 13-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo KAS.

β (°C/min)	T_m (K)	Regresión lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
5	686,66 7	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 44.830 - \frac{40399}{T}$	0.993	352.372	1.873x10 ²⁴
10	694	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 40.984 - \frac{38380}{T}$	0.9898	319.091	3.882x10 ²¹
15	695,5	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 34.330 - \frac{33828}{T}$	0.988	281.246	6.581x10 ¹⁸

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.4.1. Ajuste y validación estadística del modelo KAS

Se empleó SOLVER de Microsoft Excel para ajustar el modelo con los datos experimentales, teniendo como resultado los parámetros cinéticos para el modelo KAS de la tabla 14-4.

Tabla 14-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo KAS.

β (°C/min)	Modelo	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 44.830 - \frac{40399}{T}$	352.372	1.873x10 ²⁴	6.869x10 ⁻⁴
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 32.893 - \frac{30127}{T}$	250.474	4.841x10 ¹⁷	2.538x10 ⁻⁴
10	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 40.984 - \frac{38380}{T}$	319.091	3.882x10 ²¹	9.011x10 ⁻⁴
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 21.939 - \frac{23081}{T}$	191.897	1.298x10 ¹³	2.367x10 ⁻⁴
15	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 34.330 - \frac{33828}{T}$	281.246	6581x10 ¹⁸	1.535x10 ⁻³
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 18.455 - \frac{20799}{T}$	172.921	5.380x10 ¹¹	1.038x10 ⁻⁴

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

El error absoluto se encuentra en el rango de 10⁻³ y 10⁻⁴, por lo que el promedio de los FOEs es cercano a cero en todos los ajustes realizados.

La Prueba estadística de Fisher dio resultados de 1.356×10^{-2} , 7.410×10^{-4} y 7.262×10^{-16} para 5, 10 y 15 °C/min respectivamente. Por lo tanto, se deduce que el modelo es óptimo para los datos experimentales.

En las ilustraciones 21-4 a 22-4 se compara el DTG experimental y el DTG del modelo cinético de KAS después de ajustar la media del error absoluto por medio de SOLVER.

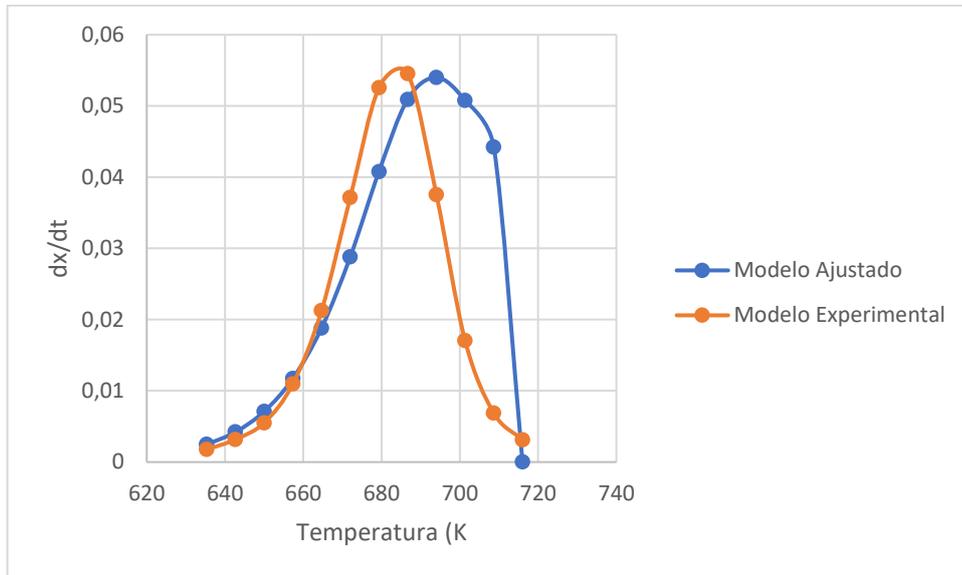


Ilustración 21-4: Modelo cinético KAS ajustado para 5°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

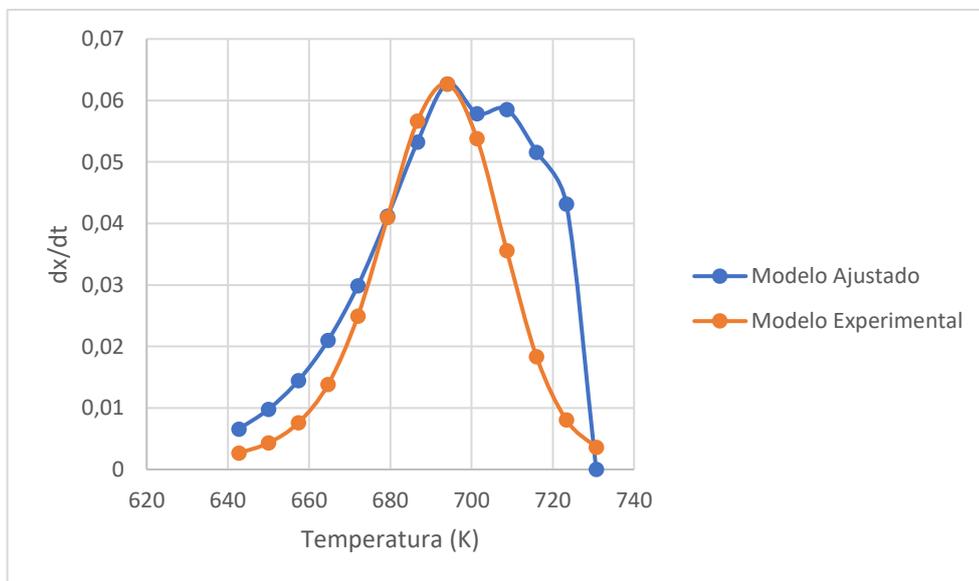


Ilustración 22-4: Modelo cinético KAS ajustado para 10°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

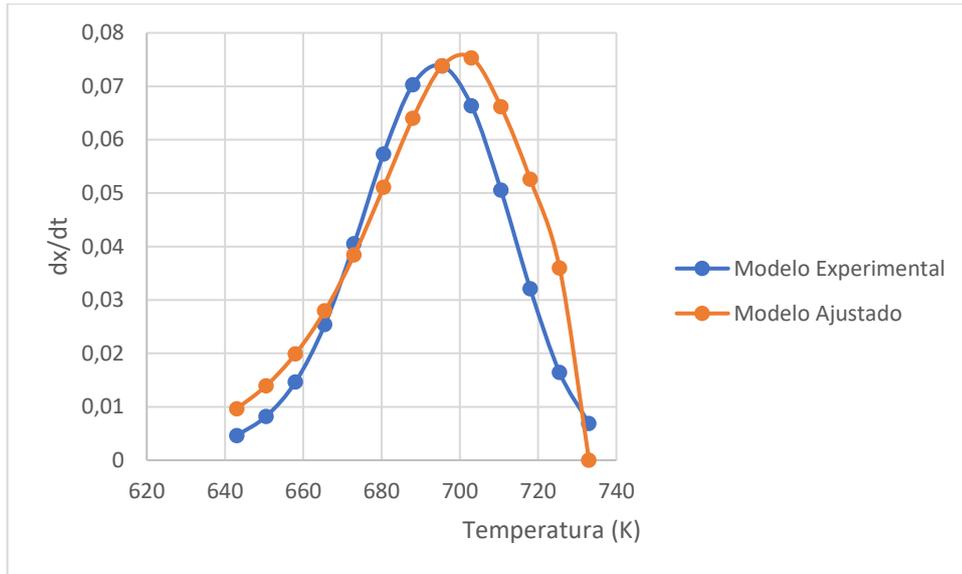


Ilustración 23-4: Modelo cinético KAS ajustado para 15°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.5. Método Cinético 3: Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

El método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) es una técnica isoconvensional que considera la ecuación estándar que describe la pérdida de masa como función del tiempo para una tasa de calentamiento constante. La principal diferencia con el modelo de KAS es que FWO utiliza la aproximación de Doyle (1961) para $\ln P(E/RT)$, como se presenta a continuación:

$$\ln P\left(\frac{E}{RT}\right) = -5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (17)$$

Relacionando las ecuaciones (13) y (17) se tiene como ecuación final para este modelo:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (18)$$

Aplicando el modelo de reacción R2 para $g(x)$, tenemos como ecuación final:

$$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (19)$$

Utilizando la Ec. (19), podemos estimar tanto la energía de activación (E) como el factor pre-exponencial (A), empleando una regresión lineal, la Ilustración 24-4 se realizó con $\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right)$ frente a $1/T$ usando toda la tasa de calentamiento bajo principio de isoconversión.

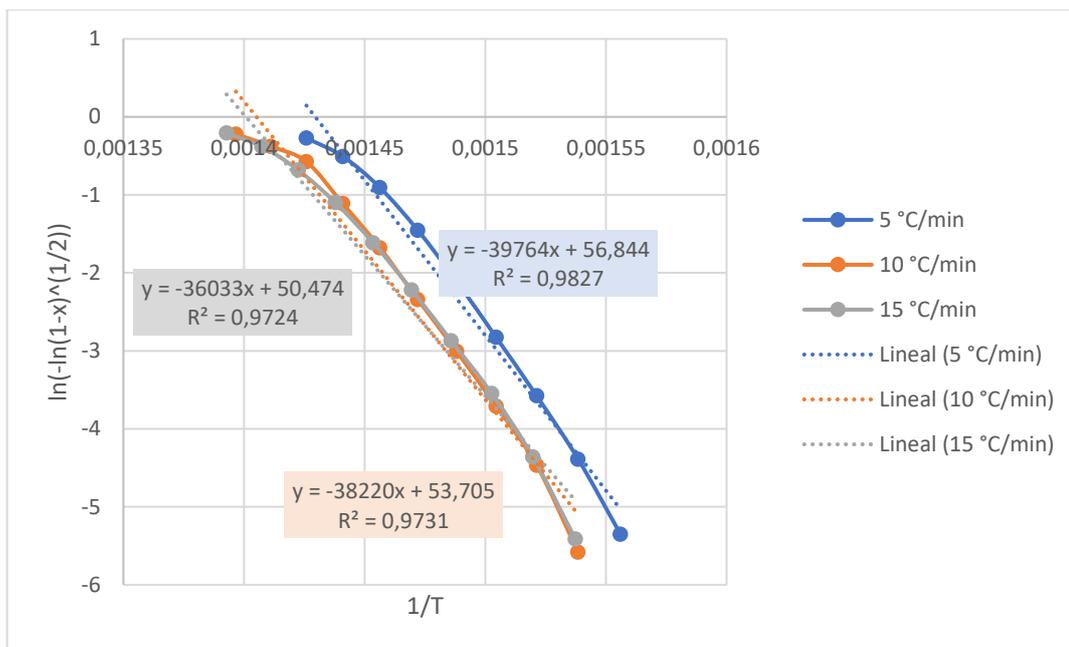


Ilustración 24-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la mezcla, Modelo FWO.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

Los parámetros cinéticos, energía de activación y factor pre-exponencial fueron calculados a partir de la pendiente y el intercepto con el eje de las ordenadas por medio de una regresión lineal a tres tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min, obteniéndose los resultados de la tabla 15-4.

Tabla 15-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo FWO

β (°C/min)	T_m (K)	Regresión lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
5	686,667	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 57.893 - \frac{40339}{T}$	0.993	319.275	6.225×10^{21}
10	694	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 54.069 - \frac{38380}{T}$	0.990	303.319	1.431×10^{20}
15	695,5	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 47.419 - \frac{33828}{T}$	0.988	267.344	2.101×10^{17}

Realizado por: Pillajo, L. 2022

4.3.5.1. Ajuste y validación estadística del modelo FWO

Se empleó SOLVER de Microsoft Excel para ajustar el modelo con los datos experimentales, teniendo como resultado los parámetros cinéticos para el modelo FWO de la tabla 16-4

Tabla 16-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo FWO.

β (°C/min)	Modelo	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 57.893 - \frac{40399}{T}$	319.275	6.225×10^{21}	6.775×10^{-4}
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 37.192 - \frac{23904}{T}$	188.916	1.076×10^{13}	1.603×10^{-4}
10	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 54.069 - \frac{38380}{T}$	303.319	1.431×10^{20}	9.834×10^{-4}
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 45.676 - \frac{240}{T}$	239.596	4.102×10^{16}	3.115×10^{-4}
15	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 47.419 - \frac{33828}{T}$	267.344	2.101×10^{17}	1.760×10^{-3}
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 29.594 - \frac{18692}{T}$	147.728	6.897×10^9	7.425×10^{-5}

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

El error absoluto se encuentra en el rango de 10^{-3} y 10^{-5} , por lo que el promedio de los FOEs es cercano a cero en todos los ajustes realizados.

La Prueba estadística de Fisher dio resultados de 7.690×10^{-5} , 2.749×10^{-3} , 1.213×10^{-15} para 5, 10 y 15 °C/min respectivamente. Por lo tanto, se deduce que el modelo es óptimo para los datos experimentales.

En las ilustraciones 25-4 a 27-4 se compara el DTG experimental y el DTG del modelo cinético de FWO después de ajustar la media del error absoluto por medio de SOLVER.

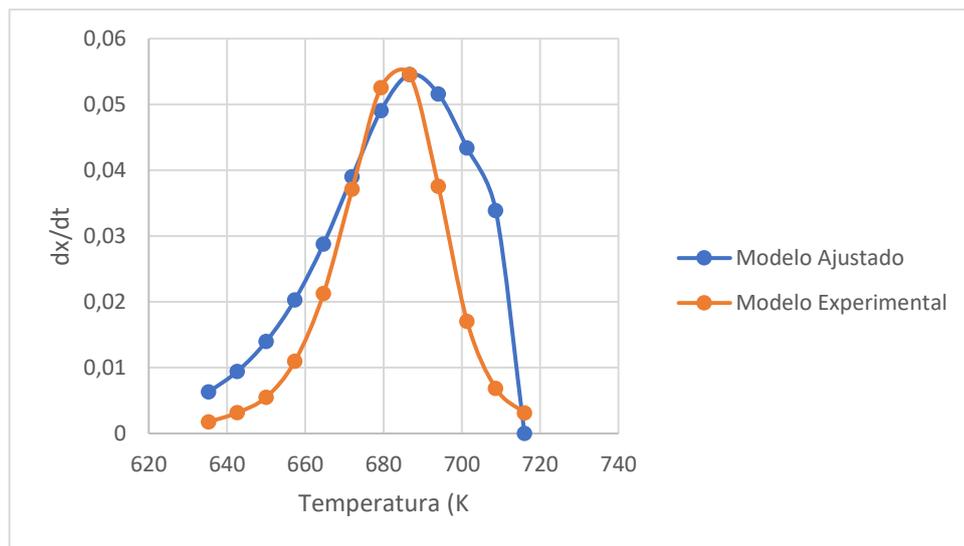


Ilustración 25-4: Modelo cinético FWO ajustado para 5°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

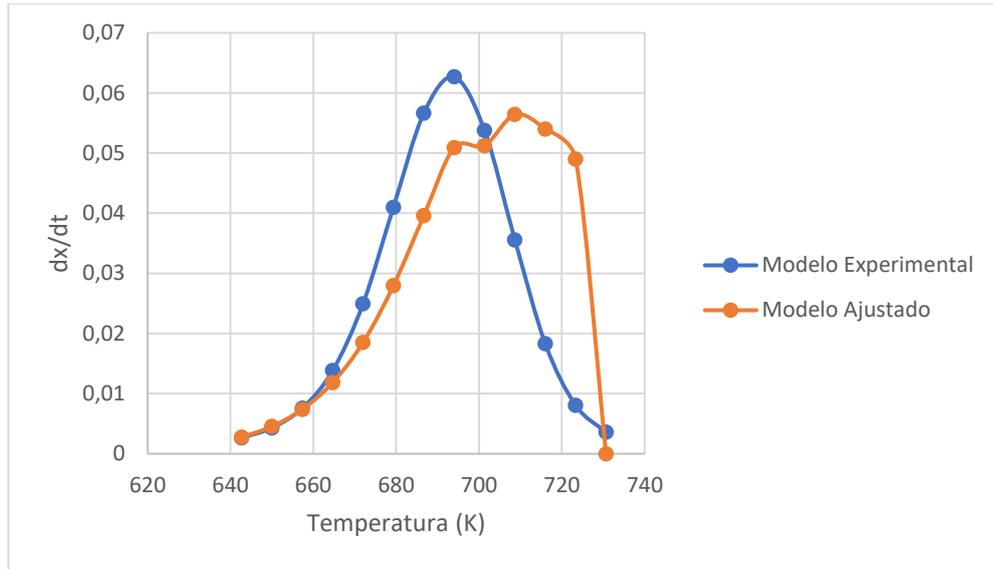


Ilustración 26-4: Modelo cinético FWO ajustado para 10°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

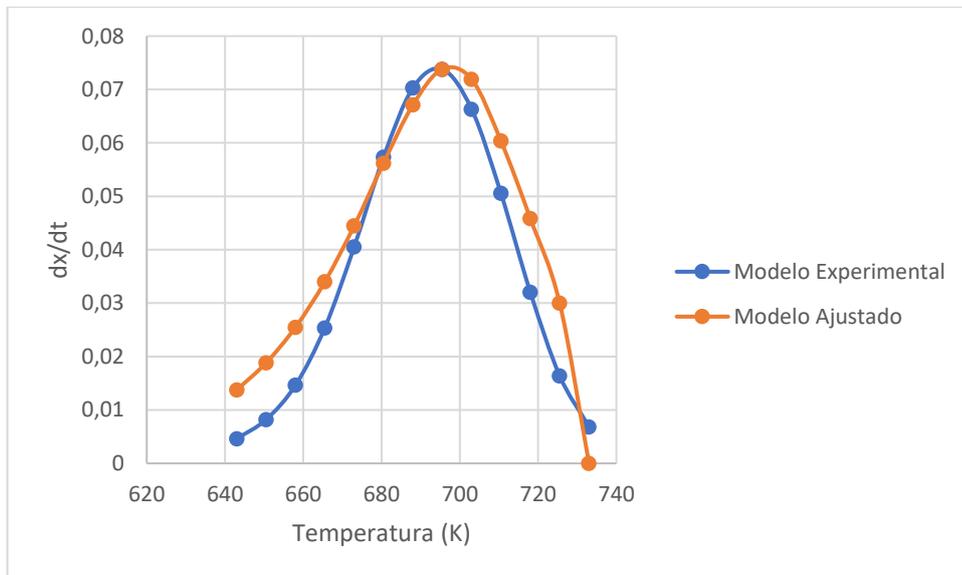


Ilustración 27-4: Modelo cinético FWO ajustado para 15°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.6. Modelo Cinético 4: Método de Starink

Starink realizó un análisis adicional y se observó que, si no se requiere que A sea igual a 1, una aproximación muy precisa viene dada por:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) \cong \frac{e^{(-1.008\left(\frac{E}{RT}\right)-0.312)}}{\left(\frac{E}{RT}\right)^{1.92}} \quad (20)$$

Relacionando las ecuaciones (13) y (20) se tiene:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta + \ln \frac{e^{(-1.008(\frac{E}{RT}) - 0.312)}}{(\frac{E}{RT})^{1.92}}$$

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - \ln \left(\frac{E}{RT}\right)^{1.92} - 1.008 \left(\frac{E}{RT}\right) - 0.312 \quad (21)$$

Aplicando el modelo de reacción R2 para g(x), tenemos como ecuación final:

$$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - \ln \left(\frac{E}{RT}\right)^{1.92} - 1.008 \left(\frac{E}{RT}\right) - 0.312 \quad (22)$$

Utilizando la Ec. (22), podemos estimar tanto la energía de activación (E) como el factor pre-exponencial (A), empleando una regresión lineal, para la gráfica $\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right)$ frente a $1/T$ se obtuvo la Ilustración 28-4 usando toda la tasa de calentamiento bajo principio de isoconversión.

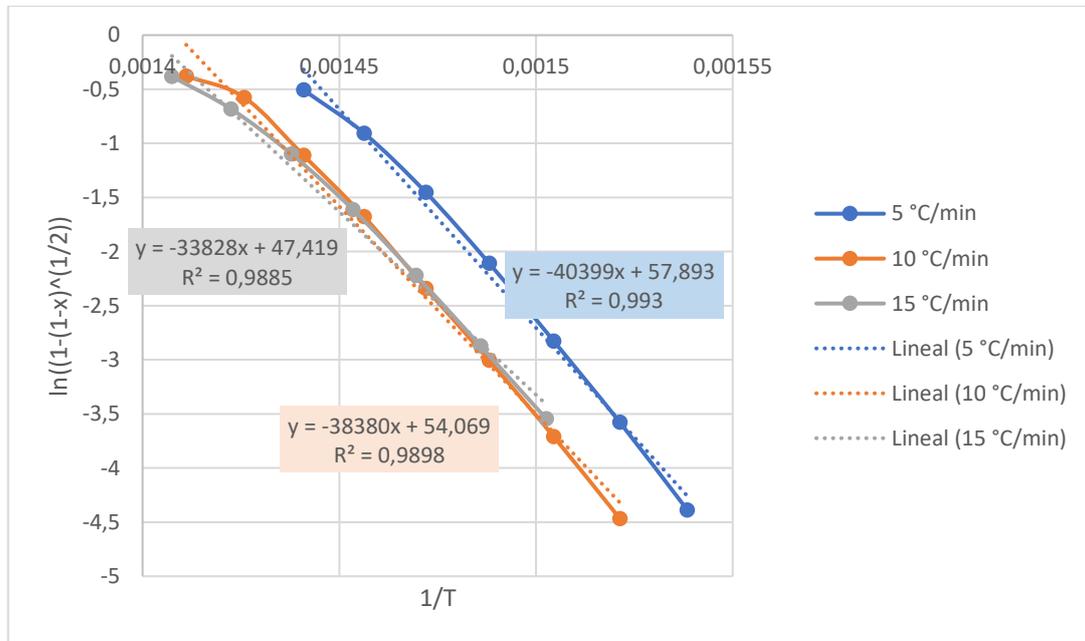


Ilustración 28-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica, Modelo STARINK

Realizado por: Pillajo, L. 2022

Los parámetros cinéticos, energía de activación y factor pre-exponencial fueron calculados a partir de la pendiente y el intercepto con el eje de las ordenadas por medio de una regresión lineal a tres tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min, obteniéndose los resultados de la tabla 17-4.

Tabla 17-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo STARINK.

β (°C/min)	T_m (K)	Regresión lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
5	686,667	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 57.893 - \frac{40399}{T}$	0.993	335.877	2.302×10^{21}
10	694	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 54.069 - \frac{38382}{T}$	0.990	319.091	9.951×10^{19}
15	695,5	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 47.419 - \frac{33828}{T}$	0.989	281.246	1.927×10^{17}

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.6.1 Ajuste y validación estadística del modelo STARINK

Se empleó SOLVER de Microsoft Excel para ajustar el modelo con los datos experimentales, teniendo como resultado los parámetros cinéticos para el modelo STARINK de la tabla 18-4.

Tabla 18-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo STARINK

β (°C/min)	Modelo	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 57.893 - \frac{40399}{T}$	333.212	2.302×10^{21}	7.873×10^{-4}
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 42.175 - \frac{22880}{T}$	188.715	1.039×10^{13}	1.601×10^{-4}
10	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 54.069 - \frac{38380}{T}$	316.559	9.951×10^{19}	1.099×10^{-3}
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 45.909 - \frac{26180}{T}$	215.937	7.604×10^{14}	2.631×10^{-4}
15	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 47.419 - \frac{33828}{T}$	279.014	1.927×10^{17}	1.874×10^{-3}
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 33.591 - \frac{17963}{T}$	148.157	7.428×10^9	7.424×10^{-5}

Realizado por: Pillajo, L. 2022

El error absoluto se encuentra en el rango de 10^{-3} y 10^{-5} , por lo que el promedio de los FOEs es cercano a cero en todos los ajustes realizados.

La Prueba estadística dio resultados de 2.274×10^{-5} , 6.686×10^{-4} y 7.132×10^{-16} para 5, 10 y 15 °C/min respectivamente. Por lo tanto, se deduce que el modelo es óptimo para los datos experimentales.

En las ilustraciones 29-4 a 31-4 se compara el DTG experimental y el DTG del modelo cinético de STARINK después de ajustar la media del error absoluto por medio de SOLVER.

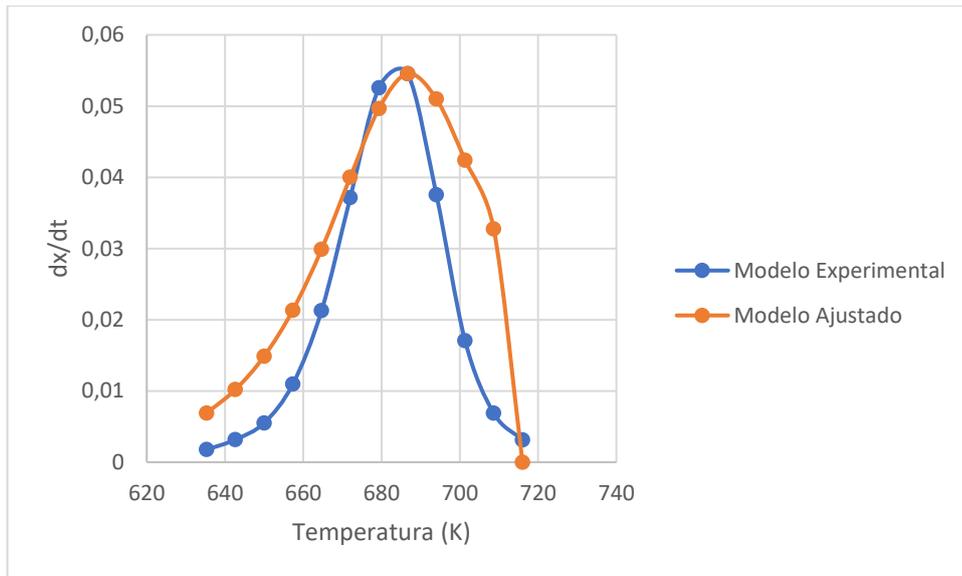


Ilustración 29-4: Modelo cinético STARINK ajustado para 5°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

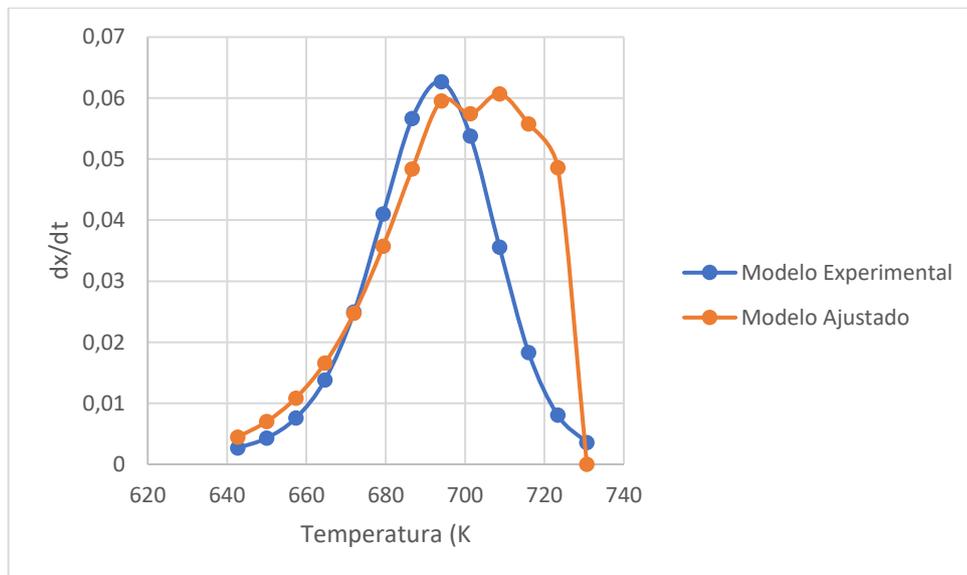


Ilustración 30-4: Modelo cinético STARINK ajustado para 10°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

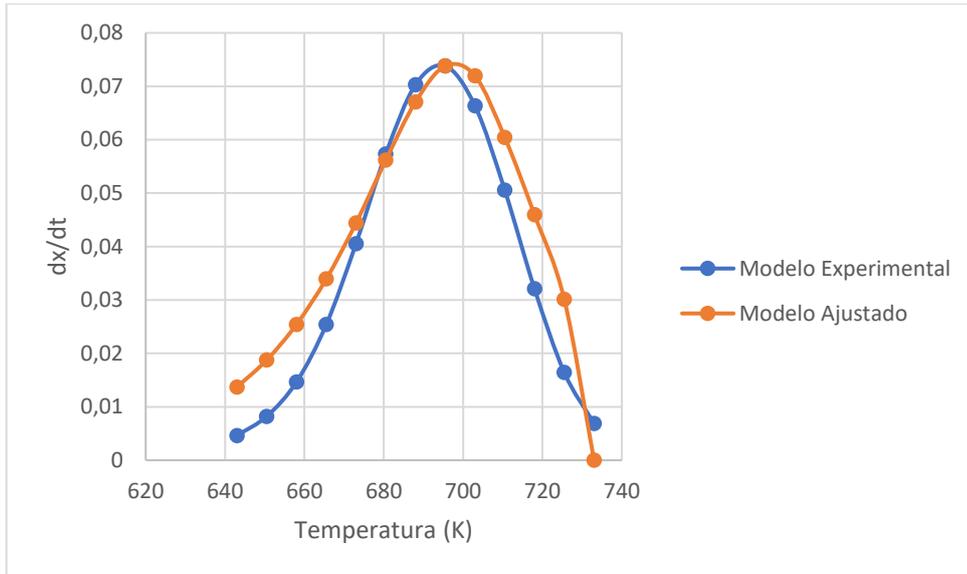


Ilustración 31-4: Modelo cinético STARINK ajustado para 15°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.7. Modelos Cinético 5: Método de Miura-Maki

En el método integral de Miura-Maki, la aproximación de la integral de temperatura es la misma que la empleada en el método de KAS Ec 15. Para derivar el método integral de Miura-Maki se utiliza la suposición del modelo de energía de activación distribuable para aproximar el lado derecho de la Ec. 23 como una función escalonada en $E=E_s$ para una temperatura seleccionada. Además, la energía de activación E_s puede ser elegida para cumplir con $\Phi(E_s, T) \cong 0,58$.

$$1 - \alpha \cong e^{\left[\frac{ART^2}{\beta E} * e^{\left(\frac{-E}{RT} \right)} \right]} = \Phi(E_s, T) \quad (23)$$

El método isoconversional está bajo diferentes condiciones de aumento de temperatura por lo que se supone que la energía de activación correspondiente a la misma tasa de conversión permanece igual, y la pirólisis emplea un modelo de reacción R2, por lo que se puede escribir $g(\alpha)$ como:

$$g(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}) \quad (24)$$

Reemplazando la ecuación (24) en la ecuación (15) se obtiene:

$$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T^2} = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - \frac{E}{RT} \quad (25)$$

Utilizando la Ec. (25), podemos estimar tanto la energía de activación (E) como el factor pre-exponencial (A), empleando una regresión lineal de $\ln \left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2} \right)$ frente a $1/T$ se obtiene la Ilustración 32-4 usando toda la tasa de calentamiento bajo principio de isoconversión.

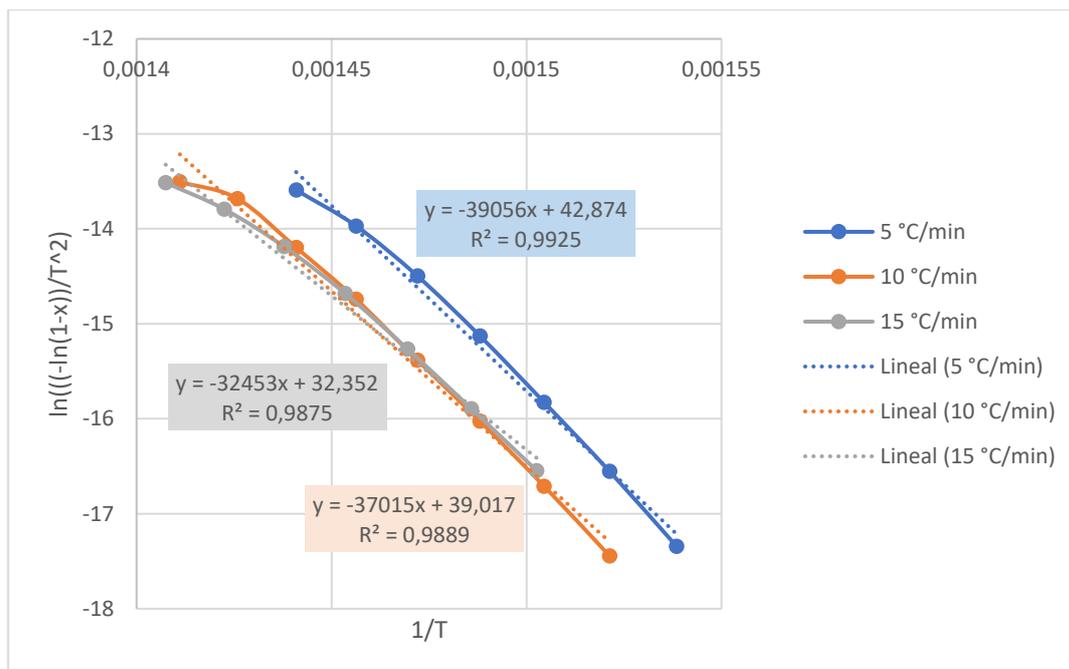


Ilustración 32-4: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica, Modelo MIRUA-MAKI.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

Tabla 19-4: Parámetros cinéticos a partir del Modelo MIURA-MAKI.

β (°C/min)	T_m (K)	Regresión lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
5	686,667	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 42.874 - \frac{39056}{T}$	0.992	324.712	1.309×10^{22}
10	694	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 39.017 - \frac{37015}{T}$	0.989	307.743	4.664×10^{20}
15	695,5	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 32.352 - \frac{32453}{T}$	0.988	269.814	8.719×10^{17}

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.7.1. Ajuste y validación estadística del modelo MIURA-MAKI

Se empleó SOLVER de Microsoft Excel para ajustar el modelo con los datos experimentales, teniendo como resultado los parámetros cinéticos para el modelo MIURA-MAKI de la Tabla 20-4.

Tabla 20-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo MIURA-MAKI

β (°C/min)	Modelo	Regresión lineal	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 42.874 - \frac{39056}{T}$	324.712	1.309×10^{22}	6.978×10^{-4}
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 42.890 - \frac{37087}{T}$	308.343	1.309×10^{22}	5.838×10^{-4}
10	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 39.017 - \frac{37015}{T}$	307.743	5.230×10^{20}	9.091×10^{-4}
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 20.376 - \frac{21962}{T}$	182.589	2.586×10^{12}	2.095×10^{-5}
15	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 32.352 - \frac{32453}{T}$	269.814	8.719×10^{17}	1.552×10^{-3}
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}{T_m^2} = 14.303 - \frac{17803}{T}$	148.012	7.245×10^9	7.424×10^{-5}

Realizado por: Pillajo, L. 2022

El error absoluto se encuentra en el rango de 10^{-3} y 10^{-5} , por lo que el promedio de los FOEs es cercano a cero en todos los ajustes realizados.

La Prueba estadística dio resultados 3.300×10^{-1} , 1.288×10^{-4} y 4.629×10^{-15} , para 5, 10 y 15 °C/min respectivamente. Por lo tanto, se deduce que el modelo es óptimo para los datos experimentales.

En las ilustraciones 33-4 a 35-4 se compara el DTG experimental y el DTG del modelo cinético de MIURA-MAKI después de ajustar la media del error absoluto por medio de SOLVER.

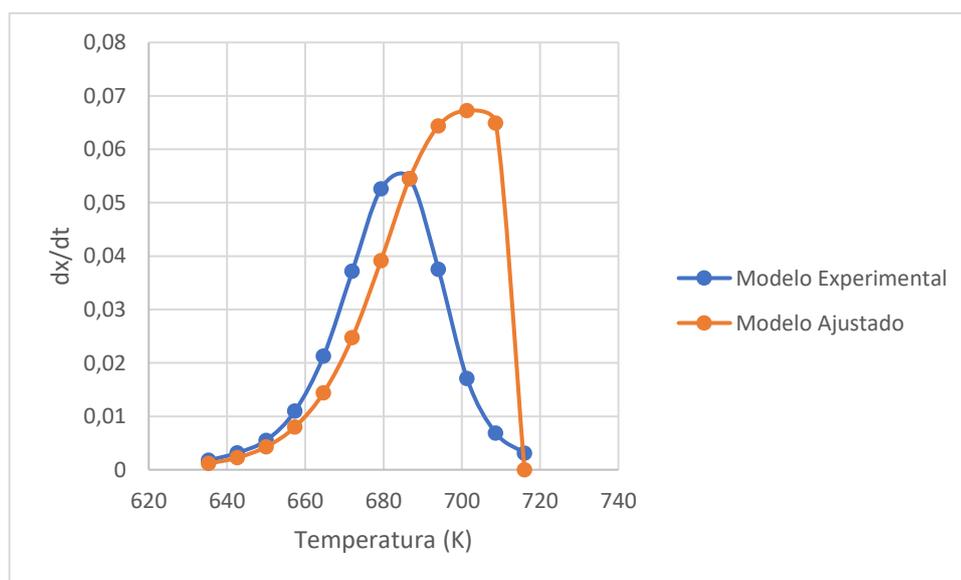


Ilustración 33-4: Modelo cinético MIURA-MAKI ajustado para 5°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

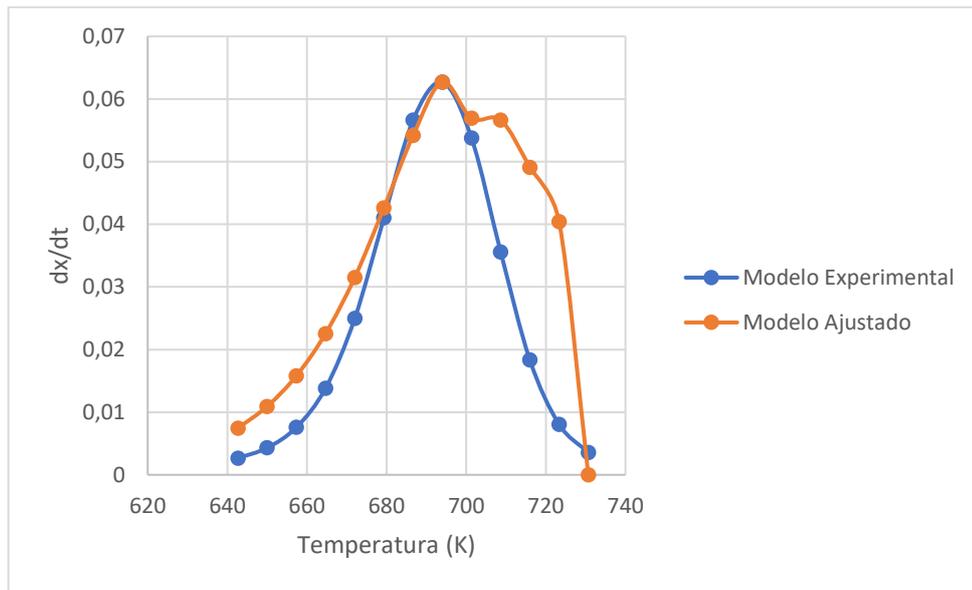


Ilustración 34-4: Modelo cinético MIURA-MAKI ajustado para 10°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

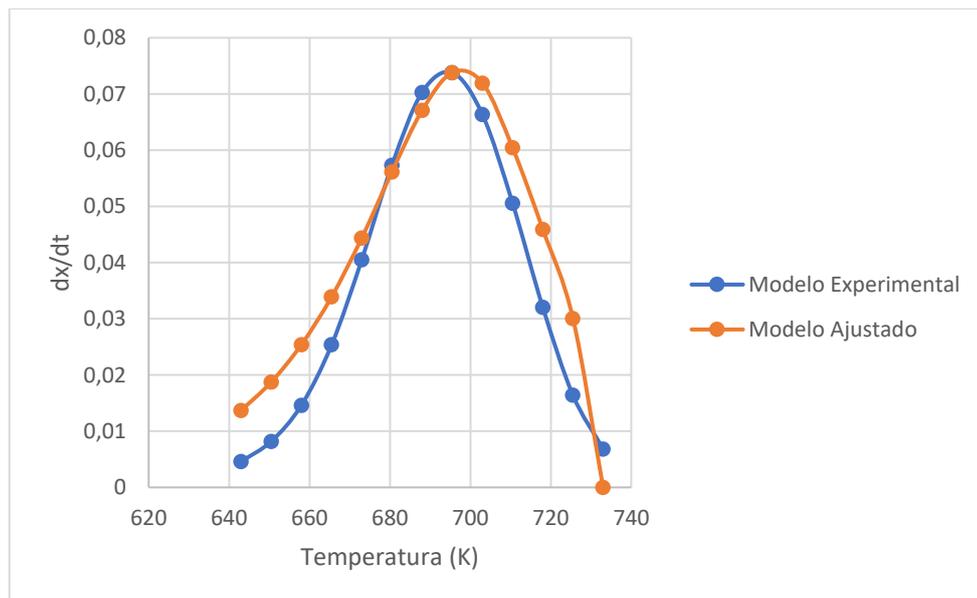


Ilustración 35-4: Modelo cinético MIURA-MAKI ajustado para 15°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

4.3.8. Comparación de resultados de los cinco modelos FR, KAS, FWO, ST y MM

Los métodos cinéticos utilizados fueron KAS, FR, FWO, ST y MM mediante los cuales se busca analizar la tendencia de la energía de activación en relación con la velocidad de calentamiento y la correlación entre los métodos. Los métodos cinéticos fueron evaluados en función del

coeficiente de determinación que mide la dispersión existente entre la variable dependiente y la independiente según Díaz, et al. (2018).

La temperatura de degradación de los polímeros es una variable independiente de la velocidad de calentamiento. En este estudio se determinó que la degradación de la mezcla comienza a 360 °C y termina aproximadamente a 460°C, dichos valores coinciden con el intervalo establecido por (Mortezaeikia, et al, 2021) y (Li, et al, 2021) en la pirolisis de PP y PS, pues los autores establecen que la degradación de PP comienza en 327 °C y está casi completo en aproximadamente 587 °C, mientras la degradación de PS comienza alrededor de 314-360 °C y se descompone completamente a 428-533 °C.

Los resultados obtenidos por los cinco modelos cinéticos FR, KAS, FWO, ST y MM se presentan en la tabla 21-4 en la cual se puede observar que la temperatura máxima de degradación tiene un valor mayor a una velocidad de calentamiento de 15°C/min en comparación a la tasa de calentamiento de 5°C/min, por otro lado, se deduce que la velocidad de calentamiento es inversamente proporcional a la energía de activación (E_a), pues a medida que aumenta la temperatura máxima de degradación, disminuye el valor de la energía de activación ajustada por medio de solver.

La temperatura máxima de degradación es de 414, 421 y 423 °C para las velocidades de calentamiento de 5, 10 y 15 °C/min, respectivamente. Dichos valores difieren de muestras puras debido a que la descomposición del PP se desplaza a una temperatura más baja en comparación con la descomposición del PP puro. En el caso de la descomposición del PS, los picos de temperatura no se modifican (Miranda, et al, 2001), sin embargo, dichos valores son próximos a los reportados por (Castillo, 2022) que estudió una muestras de PP y PS reciclado.

Tabla 21-4: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS, FWO, STARINK, MIURA-MAKI.

MODELO	CONDICIÓN EXPERIMENTAL	RESULTADOS			
	Tasa de calentamiento (°C/min)	T_{max} (K)	Energía de activación E_a (KJ/mol)	Factor pre-exponencial A (s ⁻¹)	Modelo de Reacción
KAS	5	686.667	250.474	4.841x10 ¹⁷	R2
	10	694.000	191.897	1.298 x10 ¹³	
	15	695.500	172.921	5.380 x10 ¹¹	
FWO	5	686.667	188.916	1.076 x10 ¹³	R2
	10	694.000	239.596	4.102 x10 ¹⁶	
	15	695.500	147.728	6.987 x10 ¹¹	

FR	5	686.667	170.836	4.533 x10 ¹¹	R2
	10	694.000	151.663	1.216 x10 ¹⁰	
	15	695.500	148.172	7.448 x10 ⁹	
ST	5	686.667	188.715	1.039 x10 ¹³	R2
	10	694.000	215.937	8.604 x10 ¹⁴	
	15	695.500	148.157	7.428 x10 ¹⁴	
MM	5	686.667	308.343	1.309 x10 ²²	R2
	10	694.000	182.589	2.586 x10 ¹²	
	15	695.500	148.012	7.245 x10 ⁹	

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

En la Ilustración 36-4 se puede observar la desviación DTG experimental en función de modelos cinéticos. El pico de las curvas de los modelos, son cercanos del experimental, distinguiendo que gráficamente existe una diferencia mínima entre los modelos. FR, FWO y ST se encuentran levemente por debajo de KAS y MM. Esta diferencia en los picos se puede evidenciar por la diferencia entre los FOEs obtenidos, mientras dicho valor sea más próximo a cero, se aproxima mejor al modelo experimental. En este caso el FOE para FR es 1.341×10^{-6} , para KAS 1.356×10^{-2} , para FWO 7.690×10^{-5} , para ST 8.869×10^{-6} y para MM 3.300×10^{-1} .

Todos los modelos se ajustaron de buena forma a los datos experimentales como lo muestra la tabla 22-4, sin embargo, de acuerdo con el coeficiente de determinación R2 el modelo más adecuado es Starink con un valor de 0.993 a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La energía de activación para la mezcla fue 182 kJ/mol, valor menor a 312 kJ/mol establecido por (Castillo, 2022), esto se debe a que el catalizador aumenta la velocidad de degradación de la muestra por ende la energía de activación disminuirá.

(Miranda, et al, 2001) sugiere que la mezcla de polímeros influye en la tasa de descomposición, pero no en las reacciones intra e intermoleculares, debido a ello se debe la mínima diferencia de la energía de activación calculada por (Dubdub y Al-Yaari, 2021) con un valor de 146 kJ/mol para mezclas puras.

El factor pre-exponencial tuvo un valor de 3.530×10^{12} , dicho valor es próximo al rango de 5.52×10^{14} y 3.03×10^{21} valores reportados para polímeros puros según (Diaz y Phan, 2016), la diferencia entre dichos valores se debe a que la muestra está constituida por 25% de polipropileno y 75% de poliestireno.

Tabla 22-4: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS, FWO, ST, M-M para 5°C/min

Modelo	R ²	E _a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
FR	0.977	170.836	4.533x10 ¹¹
KAS	0.993	250.474	4.841x10 ¹⁷
FWO	0.993	188.916	1.076x10 ¹³
STARINK	0.993	188.715	1.039 x10 ¹³
MIURA-MAKI	0.992	308.343	1.309x10 ²²

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

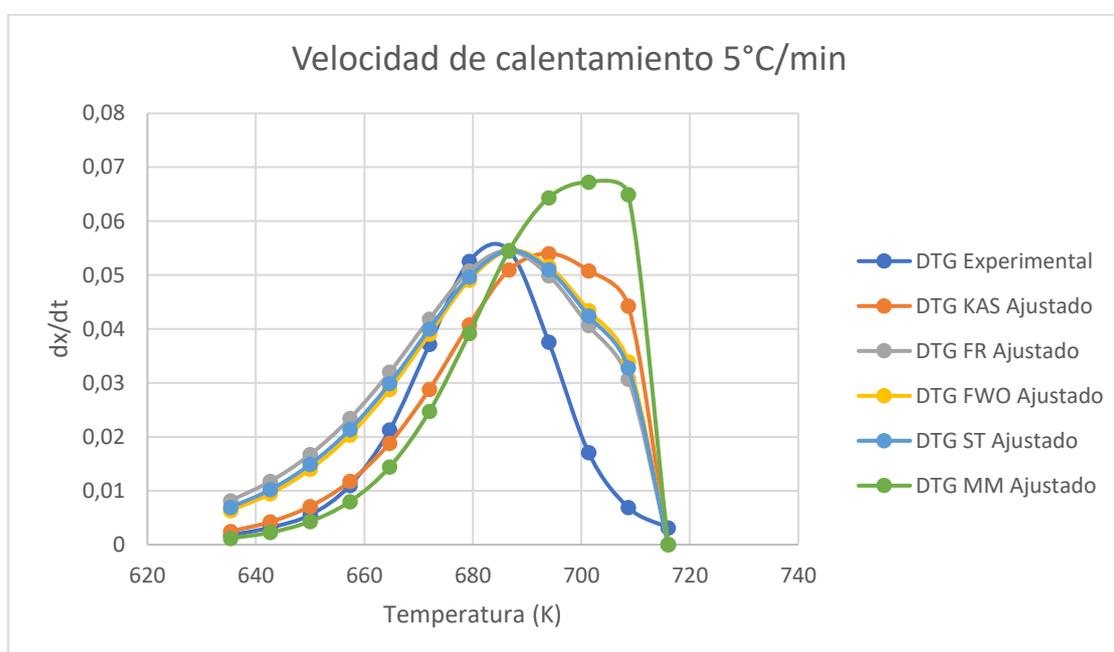


Ilustración 36-4: Comparación de los modelos FR, KAS, FWO, STARINK y MIURA-MAKI.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

En la Ilustración 37-4 se puede observar la desviación DTG experimental en función de modelos cinéticos. El pico de las curvas de los modelos, son cercanos del experimental, distinguiendo que gráficamente existe una diferencia mínima entre los modelos. FWO se encuentran levemente por debajo de FR, KAS, MM y ST. Esta diferencia en los picos se debe a los valores FOEs obtenidos, mientras dicho valor sea más próximo a cero, se aproxima mejor al modelo experimental. En este caso el FOE para FR es 2.391×10^{-8} , para KAS 7.410×10^{-4} , para FWO 2.749×10^{-3} , para ST 2.217×10^{-7} y para MM 1.288×10^{-4} .

Además, la Ilustración 37-4 tiene una característica peculiar pues posee dos picos de temperatura máxima de degradación, esto se debe a que al ser una la velocidad de calentamiento intermedia, permite que la muestra se caliente homogéneamente y el catalizador reaccione con cada una de

las moléculas pertenecientes a la muestra, lo cual no ocurre a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min pues al ser una temperatura baja la energía transferida solamente actuaría superficialmente; del mismo modo al ser una temperatura de alta, 15°C/min, el aumento de temperatura es tan brusco que la transferencia de energía es superficialmente.

Los modelos se ajustaron de buena forma a los datos experimentales, sin embargo, debido a la influencia del catalizador su comportamiento tiene una alteración como lo muestra la Ilustración 36-4, de acuerdo con el coeficiente de determinación R² el modelo más adecuado es ST, ya que el valor de 0.990 es próximo a 1. La energía de activación para la mezcla fue 215.397 kJ/mol, valor menor a 324.4 kJ/mol para mezclas de plásticos según Chhabra, et al. (2019), sin embargo, la diferencia entre los resultados se debe a que el PP es el polímero ramificado más pequeño con fórmula química (C₃H₆)_n, y el PS tiene la menor energía de activación pues se piroliza fácilmente debido al enlace del anillo de benceno, que es más débil que el enlace de propano, además de la adición del catalizador FCC.

El cálculo del factor pre-exponencial dio un valor de 8.604x10¹⁴, dicho valor es menor al rango establecido según (Li, et al, 2021) para muestras puras de PP y PS siendo 2.9x10¹⁵ y 4.9x10¹⁷ respectivamente, esto se debe a que la muestra analizada no es pura pues está conformada por 25% de polipropileno y 75% de poliestireno. Además, Castillo (2022) reporta un valor de 6.07x10¹⁰ para mezclas de PP y PS sin catalizadores.

Tabla 23-4: Parámetros cinéticos de FR, KAS, FWO, STARINK, MIURA-MAKI a 10°C/min.

Modelo	R ²	E _a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
FR	0.9822	151.663	1.216x10 ¹⁰
KAS	0.990	191.897	1.298x10 ¹³
FWO	0.990	329.596	4.102x10 ¹⁶
STARINK	0.990	215.937	8.604 x10 ¹⁴
MIURA-MAKI	0.989	182.589	2.586x10 ¹²

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

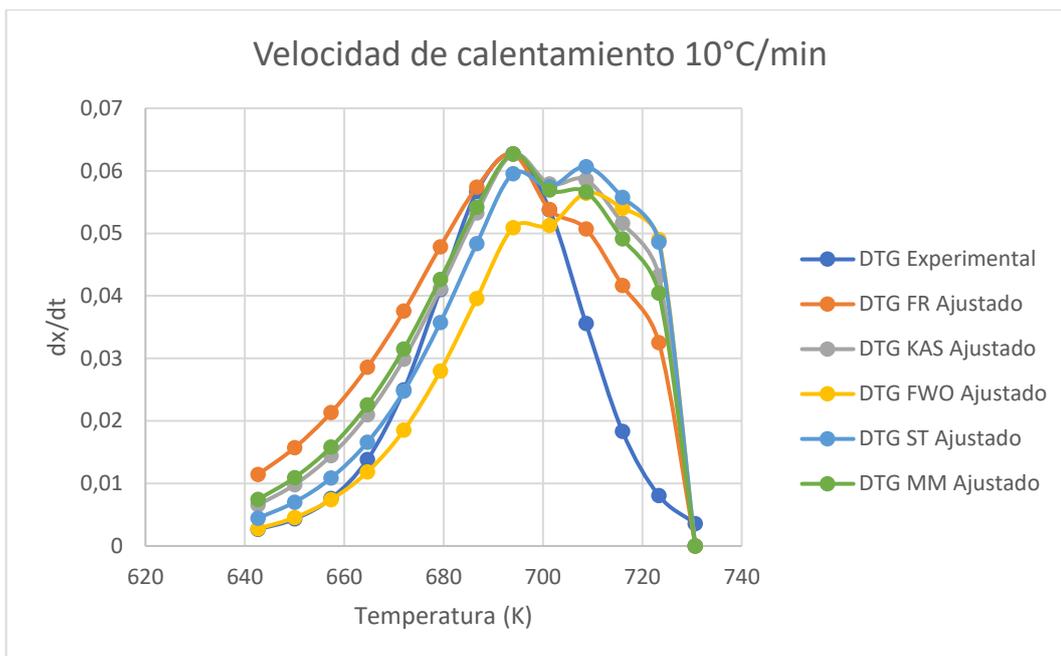


Ilustración 37-4: Comparación de los modelos FR, KAS, FWO, ST y MM a 10°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

En la Ilustración 38-4 se puede observar la desviación DTG experimental en función de modelos cinéticos. El pico de las curvas de los modelos, son cercanos del experimental, distinguiendo que gráficamente existe una diferencia mínima entre los modelos. KAS se encuentran levemente por encima de FR, FWO, MM y ST, esta diferencia en los picos se puede evidenciar por la diferencia entre los FOEs obtenidos, mientras dicho valor sea más próximo a cero, se aproxima mejor al modelo experimental. En este caso el FOE para FR es 6.638×10^{-16} , para KAS 7.262×10^{-11} , para FWO 1.213×10^{-15} , para ST 6.702×10^{-16} y para MM 4.629×10^{-15} .

Todos los modelos se ajustaron de buena forma a los datos experimentales como lo muestra la tabla 23-4, sin embargo, de acuerdo con el coeficiente de determinación R^2 el modelo más adecuado es ST, ya que el valor de 0.988 es el más próximo a 1. La energía de activación para la mezcla fue 148.028 kJ/mol, valor menor a la energía de activación de una mezcla de PP y PS reciclado, 295.846 kJ/mol según Castillo (2022), esto se debe a la influencia del catalizador FCC empleado en la muestra.

El cálculo del factor pre-exponencial dio un valor de 7.264×10^9 , dicho valor difiere de (Diaz y Phan, 2016) con 3.03×10^{21} y 5.52×10^{14} para muestras puras de PP y PS, respectivamente, pues la muestra empleada es una mezcla conformada por 25% de polipropileno y 75% de poliestireno; además según (Castillo,2022) la energía de activación dará un valor de 3.67×10^{21} en mezclas de PP y PS reciclado por lo que se puede concluir que el mejoramiento de la catálisis disminuirá el valor del factor pre-exponencial.

Tabla 24-4: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS, FWO, ST, MM para 15°C/min.

Modelo	R ²	E _a (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
FR	0.91	148.172	7.448x10 ⁹
KAS	0.988	172.921	5.380x10 ¹¹
FWO	0.988	147.728	6.897x10 ⁹
STARINK	0.988	148.157	7.428 x10 ¹⁴
MIURA-MAKI	0.987	148.012	7.245x10 ⁹

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

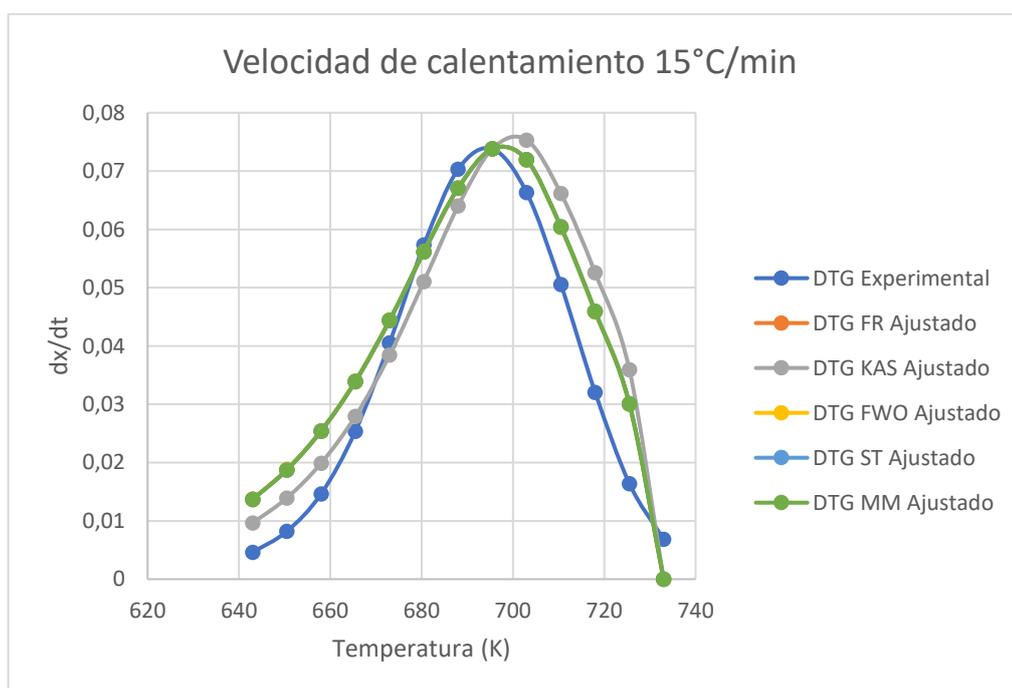


Ilustración 38-4: Comparación de los modelos FR, KAS, FWO, ST y MM a 15°C/min.

Realizado por: Pillajo, Leslie, 2022.

El comportamiento de la mezcla difiere en función del método aplicado y la tasa de calentamiento, por lo que se elige el método de STARINK a 15°C/min como el más óptimo debido a que tiene un coeficiente de determinación R² de 0.988, valor menor en comparación a la tasa de calentamiento de 5 y 10 °C/min, cuyos valores son 0.993 y 0.990 respectivamente, sin embargo posee la menor energía de activación, valor de 148.175 KJ/mol; por otro lado, el factor pre-exponencial tienen un valor de 7.428x10⁹ lo cual se debe a que el PP comienzan a degradarse a temperaturas más bajas en presencia de PS lo cual afecta directamente el cálculo de factor pre-exponencial pues es un variable dependiente de la temperatura máxima de degradación.

4.4. Parámetros termodinámicos

A partir de la energía de activación y el factor de pres-exponenciales resultantes de los métodos isoconversionales, se puede calcular los parámetros termodinámicos utilizando ecuaciones teóricas derivadas de la teoría del complejo activado (teoría de Eyring Theory) (Mumbach et al. 2019) Los parámetros termodinámicos de activación como cambios de energía libre de Gibbs (ΔG), cambio de entalpía (ΔH) y cambios de entropía (ΔS) se determinaron con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = E - RT \quad (27)$$

$$\Delta G = E + RT_m * \ln \left(\frac{K_B * T_m}{h * A} \right) \quad (28)$$

Donde:

K_B : constante de Boltzmann, 1.381×10^{-23} J/K

h : constante de Plank, 6.626×10^{-34} J.s

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (29)$$

Los parámetros termodinámicos, entalpía, entropía, y energía libre de Gibbs se calcularon por medio del modelo Starink ya que es el modelo con un coeficiente de determinación R^2 más próximo a 1 en cada una de las velocidades de calentamiento, por lo que se ajusta de mejor manera a los datos experimentales, resultando la tabla 25-4

Tabla 25-4: Parámetros termodinámicos de la mezcla modelo de reacción Esfera de contracción R2

β (°C/min)	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
5	188.715	1.039×10^{13}	1.830×10^2	1.905×10^2	-1.098×10^{-2}
10	215.937	8.604×10^{14}	2.102×10^2	1.931×10^2	2.463×10^{-2}
15	148.157	7.428×10^{14}	1.424×10^2	1.920×10^2	-7.130×10^{-2}

Realizado por: Pillajo, L. 2022

En la Tabla 25-4 se observa la variación de la entalpía y la energía de activación la cual son directamente proporcionales de acuerdo con la teoría de Eyring Theory. La escasa diferencia entre los valores calculado de energía de activación (E) y la entalpía (ΔH) afirma que la formación del producto puede realizarse aportando una cantidad de 6 kJ/mol de energía adicional según (Mumbach et al. 2019), debido a que la entalpía es una propiedad extensiva, se puede utilizar para cuantificar el calor absorbido o desprendido en el proceso de la reacción química (Kim, et al, 2010). Además, la energía de activación y la entalpía de la mezcla a la máxima tasa de calentamiento (15°C/min) fue de 148.157 y 1.424×10^2 kJ/mol, respectivamente, mientras la energía libre de

Gibbs fue de 192 KJ/mol, valor constante en comparación a las otras tasas de calentamiento, lo que indica que se necesita la misma cantidad de energía para reducir el grado de desorden de los productos del reactivo.

Las entropías de la Tabla 25-4 tienen valores negativos pues está asociada con la formación de especies activadas complejas y es una medida del desorden. La baja entropía de activación indica que el material ha alcanzado un estado cercano a su equilibrio químico después de sufrir algún tipo de proceso de envejecimiento físico o químico (Vuppaladiyam, et al, 2018). En este estado, el material muestra poca reactividad y tarda más tiempo en formar un complejo activado. Por otro lado, un ΔS alto significa que la reactividad será alta y se consume menos tiempo para formar el complejo activado, esto sucede cuando la tasa de calentamiento es menor.

La energía libre de Gibbs, presenta valores positivos por lo que se puede decir que el proceso de reacción requiere de un aporte de energía resultando una reacción endergónica; teniendo en cuenta que ΔG significa el aumento total de energía del sistema para la formación del complejo activado (Kim, et al, 2010).

CONCLUSIONES

- Buscando contribuir al tratamiento adecuado de residuos que generan un gran impacto ambiental, se analizó la cinética química de una muestra compuesta por PP:PS en una relación porcentual de 25:75 en presencia de un catalizador, mediante análisis termogravimétrico y métodos cinéticos que describen el comportamiento de la degradación de la muestra.
- Se calculó la energía de activación y el factor pre-exponencial por medio de una regresión lineal y su posterior ajuste en SOLVER para cinco métodos cinéticos: FR, KAS, FWO, ST y MM teniendo como resultado valores de energía de activación entre 308 y 148 kJ/mol y de factor pre-exponencial 7×10^{-9} y 1×10^{-22} .
- Se determinó el método cinético óptimo en función del coeficiente de determinación (R^2) y la energía de activación concluyendo que el modelo STARINK presenta la mejor linealidad; los valores de la energía de activación fueron de 188.715, 215.937 y 148.157 kJ/mol a velocidades de calentamiento 5, 10 y 15 °C/min, respectivamente.
- Los conocimientos cinéticos y termodinámicos ayudan a conocer directrices útiles para el uso a gran escala de la pirólisis de residuos sólidos plásticos con la finalidad de proporcionar fuentes de energía y contribuir a la recuperación de energía de los residuos para la futura sustitución de los combustibles fósiles, por ello se determinó la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs del proceso de degradación térmica en función del método cinético de Starink a partir de los valores ajustados (energía de activación y factor pre-exponencial) por medio de SOLVER utilizando ecuaciones teóricas derivadas de la teoría de Eyring; obteniéndose los siguientes resultados: entalpía, energía libre de Gibbs y entropía 142 kJ/mol, 192 kJ/mol y -7.130×10^{-2} , respectivamente para una velocidad de calentamiento de 15 °C/min

RECOMENDACIONES

- Para futuros investigadores de pirolisis de plásticos se recomienda realizar una segunda trituración del polipropileno y poliestireno para disminuir el diámetro de los sólidos y poder realizar una mezcla homogénea, ya que al trabajar con el diámetro mínimo posible de polipropileno y poliestireno reciclado se obtendrá una mejor distribución al momento mezclar dichos polímeros para el análisis termogravimétrico.
- Los estudios realizados pueden ser implementados en la fabricación de plásticos, pinturas, cauchos sintéticos, componentes automovilísticos y revestimientos protectores, ya que se obtienen monómeros de partida del polipropileno y poliestireno y al conocer la cinética de la reacción se facilita la fabricación de reactores para su degradación térmica.
- Dichos estudios también se pueden complementar con otras técnicas de análisis térmico como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis FTIR para detectar la transición de los materiales y la huella digital molecular, pues dichas valoraciones ayudan a mejorar el estudio termoquímico.

BIBLIOGRAFÍA

ABOULKAS, A; et al. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*. 2010. vol. 51, pp. 1363–1369. DOI 10.1016/j.enconman.2009.12.017.

ÁLZATE, M.S., ¿CONDICIONAN LOS RECURSOS NATURALES EL CRECIMIENTO ECONÓMICO? * ¿Condicionan los recursos naturales el crecimiento económico? ¿DO NATURAL RESOURCES CONDITION ECONOMIC GROWTH? *Semestre Económico* 29. 2011. Medellín:

ANUAR, S; et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*. 2016. vol. 115, pp. 308–326. ISSN 0196-8904. DOI 10.1016/J.ENCONMAN.2016.02.037.

ARANZAZU, M; et al. MODELOS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE POLÍMEROS: UNA REVISIÓN. 2013. vol. 12, no. 23, pp. 113–130.

ARGÜELLO, J; et al. Dirección/Departamento Unidad Elaborado por: Revisado por: Aprobado por. INEC [en línea]. 2020. [Consulta: 3 Diciembre 2021]. Disponible en: www.ecuadorencifras.gob.ec.

ARISTA, F. NÚMERO 116, MAYO 2020 REVISTA ARISTA DIGITAL. FUNDACIÓN ARISTA [en línea]. 2020. vol. 116. [Consulta: 15 Enero 2022]. ISSN 2172-4202. Disponible en: <http://www.afapna.es/web/aristadigital><http://www.afapna.es/web/aristadigital>.

AUTA, H; et al. Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment. *Marine Pollution Bulletin*. 2018. vol. 127, pp. 15–21. ISSN 0025-326X. DOI 10.1016/J.MARPOLBUL.2017.11.036.

BELTRÁN, M. y MARCILLO, A. Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades - Google Libros [en línea]. España: Universidad de Alicante. [Consulta: 26 Noviembre 2021]. 2012. ISBN 8497172329, 9788497172325. Disponible en: https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=jxilUUn4_QAC&oi=fnd&pg=PA15&dq=pol%C3%ADmeros&ots=eCMz4vhvuF&sig=QC8CbwmXgBdp8jKTujfGPRFtdk#v=onepage&q=pol%C3%ADmeros&f=false.

BESEDNJAK, A. Materiales Compuestos - Google Libros [en línea]. 1. Catalunya: Univ. Politèc. de Catalunya. 2005. [Consulta: 26 Noviembre 2021]. ISBN 8483018209, 9788483018200. Disponible en: https://books.google.com.ec/books?id=gMSg5rURr6sC&pg=PA20&dq=polimeros+clasificacion&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwjOn_u96bn0AhUrSjABHT-oA6gQ6AF6BAgJEAI#v=onepage&q=polimeros%20clasificacion&f=false.

BILLMEYER, E. Ciencia de los polímeros - Google Libros [en línea]. original. España: Editorial Reverté. 1975. [Consulta: 26 Noviembre 2021]. ISBN 978-84-291-7048-1. Disponible en: https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=Fe0FEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=pol%C3%ADmeros&ots=e3u5mYgdLM&sig=GXmTz_6krn6uJAcugJ99G7cR_yk#v=onepage&q=pol%C3%ADmeros&f=false.

BRICENO, J; et al. Kinetic analysis of the degradation of HDPE+PP polymer mixtures. International Journal of Chemical Kinetics 2021. [en línea], vol. 53, no. 5, pp. 660–674. [Consulta: 27 Octubre 2021]. DOI 10.1002/KIN.21472. Disponible en: <https://sotis.tecnico.ulisboa.pt/record/73263c70-8c9a-11eb-a8ab-9fcad129c1f8>.

CHOWLU, A; et al. Pyrolytic decomposition and model-free kinetics analysis of mixture of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE). Thermochemica Acta. 2009. vol. 485, no. 1–2, pp. 20–25. ISSN 0040-6031. DOI 10.1016/J.TCA.2008.12.004.

DAHIYA, J; et al. Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: Model-based and model-free methods. Polymer International. 2008. vol. 57, no. 5, pp. 722–729. ISSN 09598103. DOI 10.1002/PI.2398.

DAS, P. y TIWARI, P. Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. Thermochemica Acta. 2017. vol. 654, pp. 191–202. ISSN 0040-6031. DOI 10.1016/J.TCA.2017.06.001.

DAVIDSON, M; et al. Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review. Journal of Cleaner Production. 2021.vol. 293, pp. 126163. ISSN 0959-6526. DOI 10.1016/J.JCLEPRO.2021.126163.

DE SOUSA, F. Plastic and its consequences during the COVID-19 pandemic. Environmental Science and Pollution Research International [en línea]. 2021. vol. 28, no. 33, pp. 1. [Consulta:

10 Enero 2022]. ISSN 16147499. DOI 10.1007/S11356-021-15425-W. Disponible en: [/pmc/articles/PMC8287553/](https://pmc/articles/PMC8287553/).

DENG, C; et al. Kinetic analysis of solid-state reactions: Evaluation of approximations to temperature integral and their applications. *Solid State Sciences*. 2009. vol. 11, no. 8, pp. 1375–1379. ISSN 12932558. DOI 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2009.04.009.

DEY, A; et al. Biodegradation of Unpretreated Low-Density Polyethylene (LDPE) by *Stenotrophomonas* sp. and *Achromobacter* sp., Isolated From Waste Dumpsite and Drilling Fluid. *Frontiers in Microbiology*. 2020. vol. 11, pp. 3095. ISSN 1664302X. DOI 10.3389/FMICB.2020.603210/BIBTEX.

DÍAZ P; et al. REFLEXIÓN ACERCA DE LA REGRESIÓN LOGÍSTICA Y LAS DECISIONES CLÍNICAS. *Rev. Méd. RosaRio*. 2018. vol. 84, pp. 35–40.

DIAZ L; et al. Kinetic study of municipal plastic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. vol. 41, no. 37, pp. 16352–16364. ISSN 0360-3199. DOI 10.1016/J.IJHYDENE.2016.05.202.

DUBDUB, I. y AL-YAARI, M. Thermal Behavior of Mixed Plastics at Different Heating Rates: I. Pyrolysis Kinetics. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 3413 [en línea], vol. 13, no. 19, pp. 3413. [Consulta: 22 Diciembre 2021]. ISSN 20734360. DOI 10.3390/POLYM13193413. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/19/3413/htm>.

ERDOGAN, S. Recycling of Waste Plastics into Pyrolytic Fuels and Their Use in IC Engines. *Sustainable Mobility*. 2020. DOI 10.5772/INTECHOPEN.90639.

FIGUEROA, J. Obtención de líquido combustible a partir de la pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno [en línea]. 2020. Quito: Escuela Politécnica de Ejercito. [Consulta: 16 Diciembre 2021]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/23225/2/T-ESPEL-IPE-0056.pdf>.

GABBOTT, P. Principles and Applications of Thermal Analysis [en línea]. S.l.: Blackwell Publishing Ltd. 2008. [Consulta: 17 Diciembre 2021]. ISBN 9781405131711. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470697702>.

GEWERT, B; et al. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*. 2015. vol. 17, no. 9, pp. 1513–1521. ISSN 20507895. DOI 10.1039/C5EM00207A.

GEYER, R; et al. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*. 2017. vol. 3, no. 7. ISSN 23752548. DOI 10.1126/SCIADV.1700782.

HACHI, G. y MEJÍA, D. Estudio de factibilidad para reciclar envases de plástico de polietileno Teraftalato (PET) en la ciudad de Guayaquil [en línea]. 2010. Guayaquil: Universidad Politécnica Salesiana. [Consulta: 6 Diciembre 2021]. Disponible en: <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/2450/20/UPS-GT000106.pdf>.

HEINZEL, A; et al. The Pyrolysis Behavior of Mixtures of Commodity Plastics with Polyvinyl Chloride in a Thermogravimetric Analyzer. *Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen* [en línea]. 2001. [Consulta: 18 Abril 2022]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/225092659_The_Pyrolysis_Behavior_of_Mixtures_of_Commodity_Plastics_with_Polyvinyl_Chloride_in_a_Thermogravimetric_Analyzer.

HERRERA-KAO, W; et al. Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques. *Polymer Bulletin*. 2018. vol. 75, no. 9, pp. 4191–4205. ISSN 01700839. DOI 10.1007/S00289-017-2260-3.

JEON, J; et al. Biodegradation of polyethylene and polypropylene by *Lysinibacillus* species JJY0216 isolated from soil grove. *Polymer Degradation and Stability*. 2021. vol. 191, pp. 109662. ISSN 0141-3910. DOI 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2021.109662.

KIM, Y; et al. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds. *Environmental Science and Technology*. 2010. vol. 44, no. 13, pp. 5313–5317. ISSN 0013936X. DOI 10.1021/ES101163E.

LI, D; et al. Study on the pyrolysis behaviors of mixed waste plastics. *Renewable Energy*. 2021. vol. 173, pp. 662–674. ISSN 0960-1481. DOI 10.1016/J.RENENE.2021.04.035.

LÓPEZ, D; et al. Reciclaje químico, una alternativa para la economía circular y el cierre de ciclo. *Axioma Group S.A.S.* [en línea]. 2020. [Consulta: 3 Diciembre 2021]. Disponible en: <https://www.elempaque.com/temas/Reciclaje-quimico,-una-alternativa-para-la-economia-circular-y-el-cierre-de-ciclo+134979>.

MALLICK, P. Thermoplastics and thermoplastic-matrix composites for lightweight automotive structures. *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*. 2010. pp. 174–207. DOI 10.1533/9781845697822.1.174.

MANALS, E; et al. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL DE DIFERENTES BIOMASAS VEGETALES. *Tecnología química [en línea]*. 2011. vol. 31, pp. 36–43. [Consulta: 17 Diciembre 2021]. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/4455/445543773005.pdf>.

MARTINEZ, A. MODELADO Y VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL DEL COMPORTAMIENTO A TRACCION DE PROBETAS BIMATERIAL TERMOPLASTICAS. (PP-PE Y ABS-HIPS) [en línea]. 2015. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. [Consulta: 15 Enero 2022]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/61970/Mart%C3%ADnez%20Modelado%20y%20verificaci%C3%B3n%20experimental%20del%20comportamiento%20a%20traccion%20de%20probetas%20bimater....pdf?sequence=1>.

MASTRAL, F; et al. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2002. vol. 63, no. 1, pp. 1–15. ISSN 01652370. DOI 10.1016/S0165-2370(01)00137-1.

MATHER, R. Synthetic Textile Fibres: Polyolefin, Elastomeric and Acrylic Fibres. *Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology*. 2015. pp. 115–138. DOI 10.1016/B978-1-84569-931-4.00006-4.

MERÉ, M. Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente [en línea]. 2009. Madrid: UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID. [Consulta: 29 Noviembre 2021]. Disponible en: <https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/10823>.

MESA, P. y ORTÍZ, I. EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PIROLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE DIESEL A NIVEL LABORATORIO A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS DE INDUSTRIAS DE ALIMENTOS [en línea]. Bogotá: FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA. 2016. [Consulta: 15 Enero 2022]. Disponible en: <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/477/1/6111667-2016-2-IQ.pdf>.

MIRANDA, R; et al. Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product analysis. *Polymer Degradation and Stability*. 2001. vol. 73, no. 1, pp. 47–67. ISSN 01413910. DOI 10.1016/S0141-3910(01)00066-0.

MONZÓ, R. Investigación de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, en la modificación superficial del polipropileno [en línea]. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. 2015. [Consulta: 5 Diciembre 2021]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/58776/Monz%C3%B3n%20de%20la%20influencia%20del%20tipo%20de%20gas%20utilizado%20en%20el%20plasma%20atmosf%C3%A9rico%20en%20la%20....pdf?sequence=1>.

MORTEZAEIKIA, V; et al. A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. vol. 160, pp. 105340. ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/J.JAAP.2021.105340.

MUMBACH, G; et al. Thermal investigation of plastic solid waste pyrolysis via the deconvolution technique using the asymmetric double sigmoidal function: Determination of the kinetic triplet, thermodynamic parameters, thermal lifetime and pyrolytic oil composition for clean energy recovery. *Energy Conversion and Management*. 2019. vol. 200, pp. 112031. ISSN 0196-8904. DOI 10.1016/J.ENCONMAN.2019.112031.

NARANJO, G. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ELASTÓMEROS DE LOS MOTORES DE FONDO DURANTE LAS OPERACIONES DE PERFORACIÓN EN LA SECCIÓN 12 ¼” Y EN LOS PERÍODOS DE ALMACENAMIENTO [en línea]. 2012. Quito: Universidad Central del Ecuador. [Consulta: 3 Diciembre 2021]. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/673/1/T-UCE-0012-139.pdf>.

OCLES, E. Las industrias del sector poliestireno en el marco del Código Orgánico de la Producción. 2017. Ecuador: Universidad Andian Simón Bolívar.

PERALTA, B. Evaluación calorimétrica de la precipitación exotérmica de una reacción para la adaptación tecnológica en un envase activo [en línea]. 2020. Quito: Universidad Central del Ecuador. [Consulta: 17 Diciembre 2021]. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/22006/1/T-UCE-0008-CQU-258.pdf>.

RODRIGUEZ, J; et al. Procesos industriales para materiales metálicos - Google Libros [en línea]. 2006. España: Vision Libros. [Consulta: 26 Noviembre 2021]. ISBN 9788498213188.

Disponible en:
https://books.google.com.ec/books?id=SVBGgraQiREC&pg=PA34&dq=polimeros+clasificaci on&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwjOn_u96bn0AhUrSjABHT-oA6gQ6AF6BAGLEAI#v=onepage&q=polimeros%20clasificacion&f=false.

RODRÍGUEZ, R. Diseño de una máquina trituradora de sacos de polipropileno con capacidad de 100 Kg/h para la empresa PROCOM S.A.C-Chiclayo [en línea]. 2018. Lambayeque: Universidad César Vallejo. [Consulta: 5 Diciembre 2021]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/453810799/TESIS-ROVIN-12-05-2018>.

RUIZ, E. Analisis Del Reciclaje Quimico-Tesis | PDF | El plastico | Pirólisis [en línea]. Bogotá: UNIVERSIDAD MILITAR LA NUEVA GRANADA. 2017. [Consulta: 6 Diciembre 2021]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/475637735/Analisis-Del-Reciclaje-Quimico-tesis>.

SAAD, J; et al. Comparison of waste plastics pyrolysis under nitrogen and carbon dioxide atmospheres: A thermogravimetric and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. vol. 156, pp. 105135. ISSN 0165-2370. DOI 10.1016/J.JAAP.2021.105135.

SHAMSUYEVA, M. y ENDRES, H. Plastics in the context of the circular economy and sustainable plastics recycling: Comprehensive review on research development, standardization and market. *Composites Part C: Open Access*. 2021. vol. 6, pp. 100168. ISSN 2666-6820. DOI 10.1016/J.JCOMC.2021.100168.

SILVA, B; et al. Kinetic study of thermocatalytic degradation of UHMWPE over microporous and hierarchical ZSM-23 zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020 vol. 267, pp. 118699. ISSN 0926-3373. DOI 10.1016/J.APCATB.2020.118699.

STRASZKO, J; et al. Study of the mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of cobalt sulphate hexahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. vol. 59, no. 3, pp. 935–942. ISSN 13886150. DOI 10.1023/A:1010186628054.

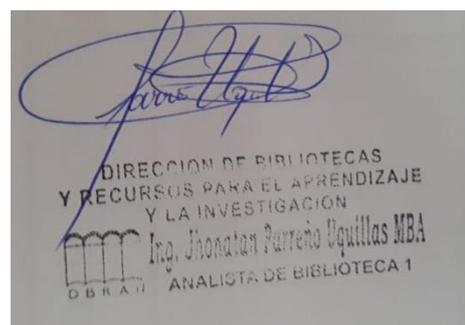
VELASTEGUÍ, V. ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE RESIDUOS DE PLÁSTICO DE POLIPROPILENO [en línea]. 2021. Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. [Consulta: 15 Enero 2022]. Disponible en: <http://dspace.espace.edu.ec/bitstream/123456789/14538/1/20T01386.pdf>.

VUPPALADADIYAM, A; et al. Thermal characteristics and kinetic analysis of woody biomass pyrolysis in presence of bifunctional alkali metal ceramics. [en línea], [Consulta: 15 January 2022]. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b02967. Disponible en: <http://pubs.acs.org>.

YU, J., SUN, L., MA, C., QIAO, Y. and YAO, H., 2016. Thermal degradation of PVC: A review. Waste Management. 2018. vol. 48, pp. 300–314. ISSN 0956-053X. DOI 10.1016/J.WASMAN.2015.11.041.

ZEENAT, A; et al. Plastics degradation by microbes: A sustainable approach. Journal of King Saud University – Science. 2021. vol. 33, no. 6, pp. 101538. ISSN 1018-3647. DOI 10.1016/J.JKSUS.2021.101538.

ZHENG, C; et al. Mechanism and kinetics of thermal degradation of insulating materials developed from cellulose fiber and fire retardants. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. vol. 135, no. 6, pp. 3015–3027. ISSN 15882926. DOI 10.1007/S10973-018-7564-5.



ANEXOS

ANEXO A: COTIZACIÓN ANÁLISIS DE LA MUESTRA

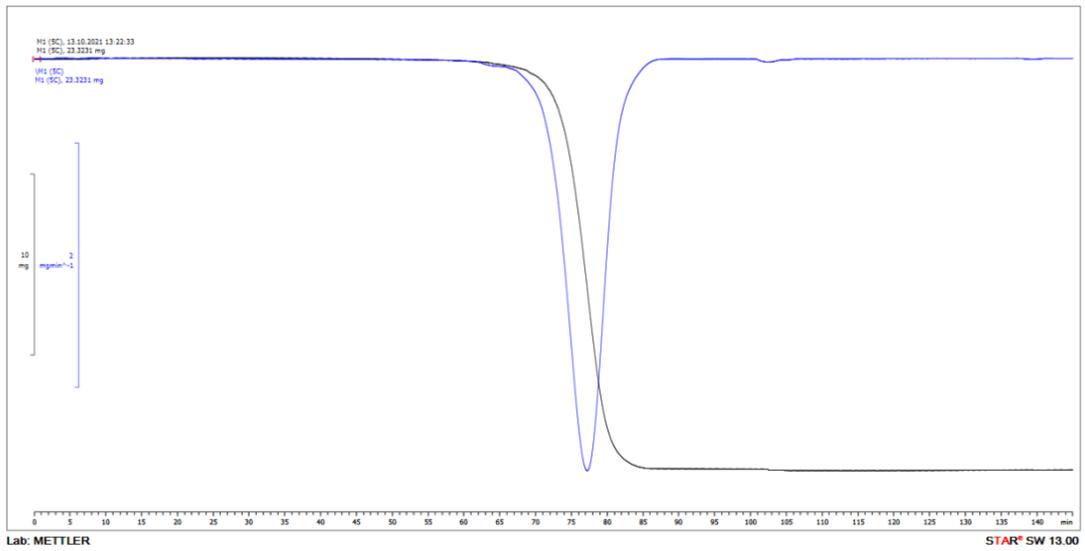
		UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR			
		FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA			
ORDEN DE LABORATORIO			Nº 000000417		
ORDEN DE TRABAJO #				102	
CLIENTE:	Estefanía Pillajo				
RUC:	172758801-2				
DIRECCIÓN:	Robamba				
E-mail:	leslie.pillajo@espoch.edu.ec			CONTACTO:	Estefanía Pillajo
FECHA:	5/10/2021			TELÉFONO:	(0)995594975
CANTIDAD	CÓDIGO	DESCRIPCIÓN	VALOR UNITARIO	VALOR TOTAL	
3	N/A	Análisis termogravimétrico	70,00	210,00	
			SUBTOTAL	210,00	
			DESCUENTO %	0,00	
			SUBTOTAL DSC	210,00	
			I.V.A. 12%	25,20	
			TOTAL	235,20	
					
Elaborado por:		Recibido por:			
Ciudadela Universitaria • Ríbar sin y Bolívar • Telf: 2904-704 / 2544-631 / 2529-676 Iq.secretaria.dpec@ucos.edu.ec • Quito - Ecuador					
IMP. DE 000001 AL 000200 - ORIGINAL / COPIA VERDE Q.					

ANEXO B: RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 5 °C/MIN

TGA y DTG				
t	Tr	T	Value	Value DTG
[s]	[C]	K	[mg]	[mgs^-1]
0	25	298	23,3231	3,7858E-06
88	32,3333	305,3333	23,3196	3,7858E-06
176	39,6667	312,6667	23,3202	7,6275E-05
264	47	320	23,3359	1,0735E-04
352	54,3333	327,3333	23,3376	3,3227E-05
440	61,6667	334,6667	23,3398	8,3566E-05
528	69	342	23,3461	1,1097E-04
616	76,3333	349,3333	23,3619	8,7352E-05
704	83,6667	356,6667	23,3694	7,9613E-05
792	91	364	23,372	6,1253E-05
880	98,3333	371,3333	23,3751	5,1822E-05
968	105,667	378,667	23,385	5,5148E-05
1056	113	386	23,3902	3,6387E-05
1144	120,333	393,333	23,389	1,7599E-05
1232	127,667	400,667	23,387	3,7234E-05
1320	135	408	23,3969	1,2899E-05
1408	142,333	415,333	23,396	-1,4124E-05
1496	149,667	422,667	23,3903	-3,0151E-06
1584	157	430	23,3932	2,0352E-05
1672	164,333	437,333	23,399	1,0139E-05
1760	171,667	444,667	23,395	-3,3100E-05
1848	179	452	23,387	-2,0855E-05
1936	186,333	459,333	23,393	-1,8314E-05
2024	193,667	466,667	23,3871	-4,7838E-05
2112	201	474	23,379	-2,9023E-05
2200	208,333	481,333	23,384	-2,4115E-05
2288	215,667	488,667	23,377	-4,3454E-05
2376	223	496	23,3723	-3,0647E-05
2464	230,33	503,33	23,376	-5,6953E-05
2552	237,667	510,667	23,3639	-8,9065E-05
2640	245	518	23,353	-7,0492E-05
2728	252,333	525,333	23,355	-6,3860E-05
2816	259,667	532,667	23,3447	-9,6362E-05
2904	267	540	23,3342	-8,3003E-05
2992	274,333	547,333	23,3322	-1,0930E-04
3080	281,667	554,667	23,314	-1,1547E-04
3168	289	562	23,313	-1,2439E-04
3256	296,333	569,333	23,2943	-1,5955E-04
3344	303,667	576,667	23,278	-1,4808E-04
3432	311	584	23,2724	-1,8665E-04
3520	318,333	591,333	23,2456	-2,4324E-04
3608	325,667	598,667	23,228	-2,9166E-04
3696	333	606	23,1949	-4,1850E-04
3784	340,333	613,333	23,1552	-7,7916E-04
3872	347,667	620,667	23,0541	-1,0113E-03
3960	355	628	22,9803	-1,1783E-03
4048	362,333	635,333	22,8495	-1,7633E-03
4136	369,667	642,667	22,6413	-3,1720E-03
4224	377	650	22,3061	-5,5104E-03
4312	384,333	657,333	21,6367	-1,0973E-02
4400	391,667	664,667	20,3238	-2,1278E-02
4488	399	672	17,8325	-3,7147E-02
4576	406,333	679,333	13,7766	-5,2576E-02

4664	413,667	686,667	8,66889	-5,4538E-02
4752	421	694	4,33425	-3,7557E-02
4840	428,333	701,333	2,1001	-1,7067E-02
4928	435,667	708,667	1,24699	-6,8782E-03
5016	443	716	0,8603	-3,1276E-03
5104	450,333	723,333	0,68915	-1,1587E-03
5192	457,667	730,667	0,656	-2,1672E-04
5280	465	738	0,64175	-5,0830E-05
5368	472,333	745,333	0,647	-1,5407E-05
5456	479,667	752,667	0,63795	-3,4016E-05
5544	487	760	0,642	-3,7018E-05
5632	494,333	767,333	0,63	-2,5279E-05
5420	501,667	774,667	0,639	-1,1569E-05
5808	509	782	0,628	-2,7023E-05
5896	516,333	789,333	0,63275	-1,7651E-05
5984	523,667	796,667	0,6296	-3,8211E-05
6072	531	804	0,622	-2,1419E-04
6160	538,333	811,333	0,56684	-4,1798E-04
6248	545,667	818,667	0,5709	-1,4903E-04
6336	553	826	0,54	-1,1951E-04
6424	560,333	833,333	0,549	1,0728E-05
6512	567,667	840,667	0,549	-1,7995E-05
6600	575	848	0,54195	-8,1669E-06
6688	582,333	855,333	0,543	-4,7140E-06
6776	589,667	862,667	0,548	-1,5229E-05
6864	597	870	0,5398	-1,5880E-05
6952	604,333	877,333	0,5411	1,9010E-05
7040	611,667	884,667	0,54595	1,0942E-05
7128	619	892	0,54865	6,7316E-06
7216	626,333	899,333	0,542	1,2498E-05
7304	633,667	906,667	0,5473	2,1017E-05
7392	641	914	0,553	2,0608E-05
7480	648,333	921,333	0,54855	1,0209E-05
7568	655,667	928,667	0,551	4,7477E-05
7656	663	936	0,5601	2,6274E-05
7744	670,333	943,333	0,56085	3,5526E-05
7832	677,667	950,667	0,56145	1,6224E-05
7920	685	958	0,56	3,3861E-05
8008	692,333	965,333	0,5649	3,5896E-05
8096	699,667	972,667	0,5695	4,0912E-05
8184	707	980	0,5754	4,6805E-05
8272	714,333	987,333	0,58	3,0531E-05
8360	721,667	994,667	0,585	-6,4743E-05
8448	729	1002	0,5729	1,4954E-05
8536	736,333	1009,333	0,57875	4,4449E-05
8624	743,667	1016,667	0,576	4,1380E-05

ANEXO C: GRÁFICA DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 5 °C

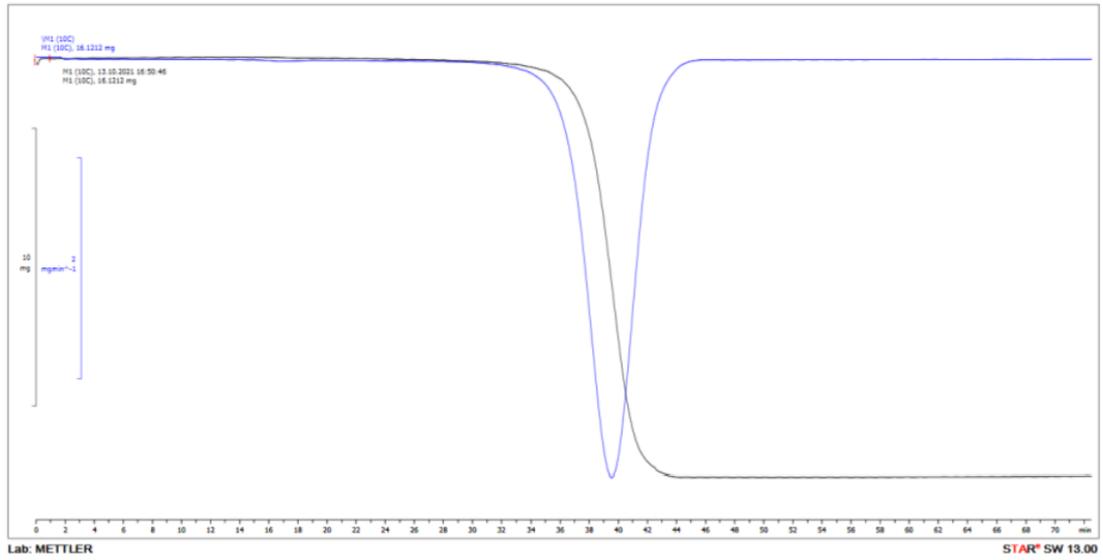


ANEXO D: RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 10°C/MIN

TGA y DTG				
t	Tr	T	Value	Value DTG
[s]	[-C]	K	[mg]	[mgs^-1]
0	25	298	16,1212	0,00040091
44	32,3333	305,3333	16,252	0,00040091
88	39,6667	312,6667	16,2539	0,00040091
132	47	320	16,2566	0,00010615
176	54,3333	327,3333	16,2659	0,00010721
220	61,6667	334,6667	16,2705	0,0001057
264	69	342	16,2704	8,92E-05
308	76,3333	349,3333	16,28	9,39E-05
352	83,6667	356,6667	16,2786	1,08E-04
396	91	364	16,2848	6,32E-05
442	98,3333	371,3333	16,292	7,91E-05
484	105,667	378,667	16,285	8,14E-05
528	113	386	16,297	5,62E-05
572	120,333	393,333	16,302	6,36E-05
616	127,667	400,667	16,295	4,53E-05
660	135	408	16,3039	2,89E-05
704	142,333	415,333	16,3067	4,89E-05
748	143,667	416,667	16,3009	2,13E-05
792	157	430	16,3067	-3,11E-07
836	164,333	437,333	16,31	2,10E-05
880	171,667	444,667	16,3008	-1,78E-05
924	179	452	16,31	-4,47E-05
968	186,333	459,333	16,3007	-0,00012316
1012	193,667	466,667	16,2976	-0,00020069
1056	201	474	16,2798	-0,00018373
1100	208,333	481,333	16,28	-0,00012666
1144	215,667	488,667	16,2722	-5,91E-05
1188	223	496	16,268	-9,87E-05
1232	230,333	503,333	16,2719	-8,81E-05
1276	237,667	510,667	16,257	-7,67E-05
1320	245	518	16,2585	-0,00011162
1364	252,333	525,333	16,2586	-0,00011942
1408	259,667	532,667	16,2482	-0,00013739
1452	267	540	16,2375	-0,00016471
1496	274,333	547,333	16,2385	-0,00015637
1540	281,667	554,667	16,2276	-0,00013832
1584	289	562	16,2171	-0,00017973
1628	296,333	569,333	16,2156	-0,00021397
1672	303,667	576,667	16,2049	-0,00023118
1716	311	584	16,187	-0,00028489
1760	318,333	591,333	16,1796	-0,00034013
1804	325,667	598,667	16,1661	-0,00040253
1848	333	606	16,1439	-0,00050898
1892	340,333	613,333	16,1156	-0,00067739
1936	347,667	620,667	16,0855	-0,00091356
1980	355	628	16,0468	-0,00126224
2024	362,333	635,333	15,9761	-0,00173488
2068	369,667	642,667	15,8897	-0,00265553
2112	377	650	15,7798	-0,00430554
2156	384,333	657,333	15,5559	-0,00757536
2200	391,667	664,667	15,1837	-0,0138226

2244	399	672	14,4788	-0,0249536
2288	406,333	679,333	13,2121	-0,0410054
2332	413,667	686,667	10,9415	-0,0566461
2376	421	694	7,8599	-0,0626875
2420	428,333	701,333	4,076878	-0,0537813
2464	435,667	708,667	2,72725	-0,0355802
2508	443	716	1,8552	-0,018324
2552	450,333	723,333	1,48795	-0,00806379
2596	457,667	730,667	1,2776	-0,00357681
2642	465	738	1,20525	-0,00140822
2684	472,333	745,333	1,2008	-0,00038399
2728	479,667	752,667	1,198	-4,75E-05
2772	487	760	1,1947	-9,74E-06
2816	494,333	767,333	1,192	-8,08E-06
2860	501,667	774,667	1,1932	-6,36E-06
2904	509	782	1,19675	-8,90E-06
2948	516,333	789,333	1,198	-1,41E-05
2992	523,667	796,667	1,1942	-1,16E-05
3036	531	804	1,188	-9,04E-06
3080	538,333	811,333	1,192	1,04E-05
3124	545,667	818,667	1,1937	2,07E-05
3168	553	826	1,197	9,41E-06
3212	560,333	833,333	1,1981	2,38E-06
3256	567,667	840,667	1,1946	1,18E-05
3300	575	848	1,1903	8,45E-06
3344	582,333	855,333	1,19715	1,84E-05
3388	589,667	862,667	1,199	2,20E-05
3432	597	870	1,201	1,54E-05
3476	604,333	877,333	1,201	1,95E-05
3520	611,667	884,667	1,19715	2,44E-05
3564	619	892	1,198	2,68E-05
3608	626,333	899,333	1,20085	4,42E-05
3652	633,667	906,667	1,204	5,89E-05
3696	641	914	1,2096	6,13E-05
3740	648,333	921,333	1,214	4,59E-05
3784	655,667	928,667	1,212	3,30E-05
3828	663	936	1,213	2,12E-05
3872	670,333	943,333	1,2124	3,35E-05
3916	677,667	950,667	1,212	3,61E-05
3960	685	958	1,214	6,09E-05
4004	692,333	965,333	1,218	8,50E-05
4048	699,667	972,667	1,22485	7,45E-05
4092	707	980	1,231	5,61E-05
4136	714,333	987,333	1,231	4,63E-05
4180	721,667	994,667	1,234	5,29E-05
4224	729	1002	1,23435	6,94E-05
4268	736,333	1009,333	1,23305	8,34E-05
4312	743,667	1016,667	1,238	8,34E-05

ANEXO E: GRÁFICA DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 10 °C

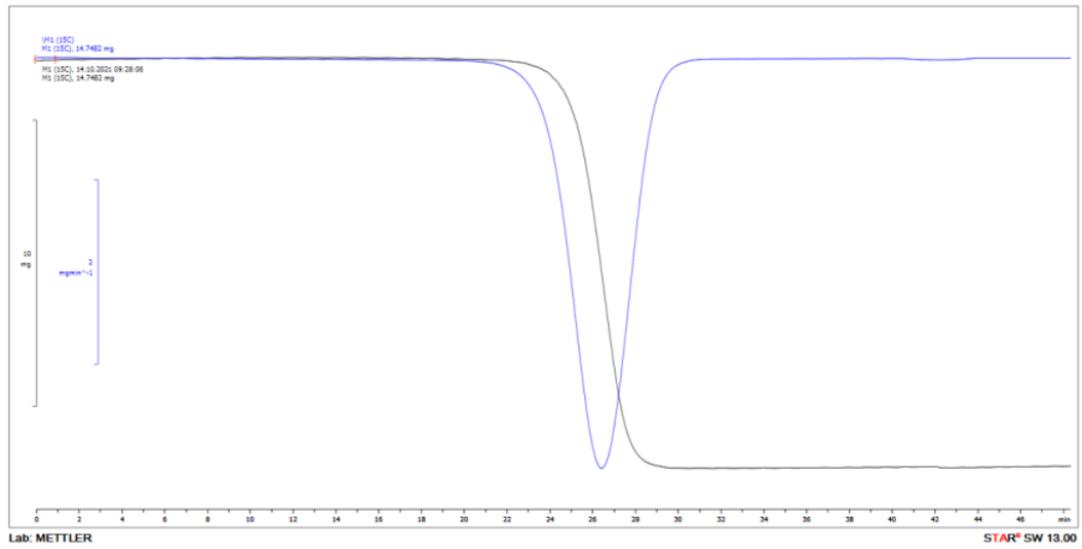


ANEXO F: RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 15°C/MIN

TGA y DTG				
t	Tr	T	Value	Value DTG
[s]	[-C]	K	[mg]	[mgs^-1]
0	25	298	14,7482	0,00026595
30	32,5	305,5	14,764	0,00026595
60	40	313	14,781	0,00026595
90	47,5	320,5	14,792	0,00026595
120	55	328	14,7881	0,00020982
150	62,5	335,5	14,8008	0,00016195
180	70	343	14,8014	0,00013781
210	77,5	350,5	14,8064	0,00015881
240	85	358	14,813	0,0001281
270	92,5	365,5	14,81	0,00014377
300	100	373	14,822	0,00014177
330	107,5	380,5	14,819	0,00013232
360	115	388	14,832	0,00013982
390	122,5	395,5	14,832	0,00010076
420	130	403	14,8332	0,000112
450	137,5	410,5	14,839	7,29E-05
480	145	418	14,834	9,49E-05
510	152,5	425,5	14,845	8,10E-05
540	160	433	14,84	7,71E-05
570	167,5	440,5	14,851	7,61E-05
600	175	448	14,8455	3,49E-05
630	182,5	455,5	14,8531	4,06E-05
660	190	463	14,851	5,24E-06
690	197,5	470,5	14,8456	2,26E-05
720	205	478	14,8537	-1,66E-05
750	212,5	485,5	14,847	3,72E-06
780	220	493	14,854	-4,37E-06
810	227,5	500,5	14,8448	-3,14E-05
840	235	508	14,854	-2,03E-05
870	242,5	515,5	14,847	-5,06E-05
900	250	523	14,846	-4,25E-05
930	257,5	530,5	14,8477	-8,25E-05
960	265	538	14,838	-6,04E-05
990	272,5	545,5	14,8433	-0,00010046
1020	280	553	14,834	-0,00010564
1050	287,5	560,5	14,8382	-0,00013025
1080	295	568	14,825	-0,00016459
1110	302,5	575,5	14,829	-0,00018399
1140	310	583	14,8149	-0,00021183
1170	317,5	590,5	14,815	-0,00024401
1200	325	598	14,8028	-0,00031874
1230	332,5	605,5	14,8	-0,00039669
1260	340	613	14,7803	-0,00058523
1290	347,5	620,5	14,7689	-0,000904
1320	355	628	14,7407	-0,00152197
1350	362,5	635,5	14,7017	-0,00258745
1380	370	643	14,6213	-0,00460534
1410	377,5	650,5	14,4963	-0,0082068

1440	385	658	14,2653	-0,014637
1470	392,5	665,5	13,8222	-0,0253872
1500	400	673	13,0761	-0,0405316
1530	407,5	680,5	11,7364	-0,0573417
1560	415	688	9,57774	-0,0703023
1590	422,5	695,5	6,812	-0,0738074
1620	430	703	4,00725	-0,0663343
1650	437,5	710,5	1,9925	-0,050569
1680	445	718	1,0592	-0,0320748
1710	452,5	725,5	0,6982	-0,0164124
1740	460	733	0,5734	-0,00685648
1770	467,5	740,5	0,50345	-0,00260184
1800	475	748	0,492	-0,00097554
1830	482,5	755,5	0,483	-0,0003289
1860	490	763	0,491	-5,59E-05
1890	497,5	770,5	0,4821	9,63E-06
1920	505	778	0,493	2,63E-05
1950	512,5	785,5	0,485	3,97E-05
1980	520	793	0,493	4,26E-05
2010	527,5	800,5	0,488	4,55E-05
2040	535	808	0,498	5,53E-05
2070	542,5	815,5	0,48905	5,36E-05
2100	550	823	0,501	5,61E-05
2130	557,5	830,5	0,494	6,42E-05
2160	565	838	0,503	5,98E-05
2190	572,5	845,5	0,49945	6,22E-05
2220	580	853	0,507	7,40E-05
2250	587,5	860,5	0,5	7,86E-05
2280	595	868	0,512	8,88E-05
2310	602,5	875,5	0,50935	8,95E-05
2340	610	883	0,516	1,02E-04
2370	617,5	890,5	0,5196	8,64E-05
2400	625	898	0,5176	0,00010458
2430	632,5	905,5	0,527	9,23E-05
2460	640	913	0,523	-1,83E-05
2490	647,5	920,5	0,533	-9,82E-05
2520	655	928	0,528	-1,40E-04
2550	662,5	935,5	0,50485	-1,19E-04
2580	670	943	0,5057	-7,56E-05
2610	677,5	950,5	0,51	5,17E-05
2640	685	958	0,5166	0,00013722
2670	692,5	965,5	0,515	0,00015239
2700	700	973	0,527	0,00015505
2730	707,5	980,5	0,52485	0,00015124
2760	715	988	0,534	0,00016122
2790	722,5	995,5	0,5385	0,00014493
2820	730	1003	0,54	0,00015442
2850	737,5	1010,5	0,55	0,00015442
2880	745	1018	0,547	0,00015442

ANEXO G: GRÁFICA DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO A 15 °C





esPOCH

Dirección de Bibliotecas y
Recursos del Aprendizaje

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y
DOCUMENTAL
REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 05 / 01 / 2023

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombre-Apellidos: Leslie Estefanía Pillajo Criollo
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Ingeniería Química
Título a optar: Ingeniera Química
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Leonardo Medina Ñuste MSc.

