



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

**ANÁLISIS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE POLIETILENO DE
ALTA DENSIDAD (HDPE) EN CONDICIONES DE
GASIFICACIÓN MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto Investigación.

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA: PAOLA GABRIELA MURILLO BARAHONA

DIRECTOR: Ing. PAUL GUSTAVO PALMAY PAREDES, Mgs.

Riobamba – Ecuador

2024

© 2024, Paola Gabriela Murillo Barahona

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Paola Gabriela Murillo Barahona, 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, 11 de abril de 2024.



Paola Gabriela Murillo Barahona

0605353929

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 Investigación, **ANÁLISIS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE) EN CONDICIONES DE GASIFICACIÓN MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA**, 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. Marco Raúl Chuiza Rojas, Mgs.
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL



2024-04-11

Ing. Paul Gustavo Palmay Paredes, MsC
DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR



2024-04-11

Ing. Mónica Lilián Andrade Avalos, Mgs
ASESORA DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR



2024-04-11

DEDICATORIA

El presente trabajo de titulación está dedicado a la bendición más grande que Dios me ha regalado, mis hijos Gabriel y Nicolas, por ser la fuente de motivación e inspiración para culminar con mis estudios universitarios y seguir superándome día a día, a mis padres Bertha Barahona y Byron Murillo los cuales fueron un pilar fundamental para poder convertirme en la mujer que soy ahora pues gracias a su amor, apoyo y dedicación me permitieron salir adelante y nunca me dejaron sola, a mi esposo Carlos por su paciencia y el amor que me a brindando, al Padre Manuel Ohoiwutun y al Sr. Diego Molina quienes siempre han estado presentes en los momentos que más he necesitado ayudándome con sus consejos y no dejándome desistir de mis metas cuando sentía que no podía continuar, por ultimo y no menos importante dedico este logro principalmente a mí mismo pues a pesar de las adversidades nunca me di por vencida.

Gabriela.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por la vida, la salud y las oportunidades brindados cada día, a mis amigos por brindarme su apoyo incondicional, al Ing. Paul Palmay, Ing. Carlos Medina y la Ing. Mónica Andrade por la orientación, la oportunidad e inspiración brindada para realizar y culminar con mi trabajo de titulación finalmente agradezco a la Carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica De Chimborazo que a través de sus docentes y técnicos me formaron como profesional, en especial a las ingenieras Mayra Zambrano, Marlene García y Mabel Parada quienes con sus enseñanzas sembraron el amor por esta hermosa carrera.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	xi
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xii
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	3
1.1. Planteamiento del problema.....	3
1.2. Justificación.....	4
1.3. Objetivos.....	4
1.3.1. Objetivo general.....	4
1.3.2. Objetivos específicos.....	4
1.4. Hipótesis.....	5

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Antecedentes de la investigación.....	6
2.2. Referencias teóricas.....	7
2.2.1. Polietileno.....	7
2.2.2. Clasificación del polietileno.....	8
2.2.2.1. <i>Polietileno de baja densidad.</i>	8
2.2.2.2. <i>Polietileno de mediana densidad.</i>	8
2.2.2.3. <i>Polietileno de alta densidad.</i>	8
2.2.3. Aplicaciones.....	10
2.2.4. Pirolisis y degradación térmica.....	10

2.2.4.1.	<i>Pirolisis de los plásticos</i>	11
2.2.5.	Gasificación.....	12
2.2.6.	Gasificación de plásticos	12
2.2.7.	Cinética de degradación térmica.....	12
2.2.8.	Cromatografía de gases.....	13
2.2.9.	Análisis termogravimétrico	13
2.2.10.	Modelado cinético	14

CAPÍTULO III

3.	MARCO METOLÓGICO	17
3.1.	Enfoque de la investigación	17
3.2.	Alcance de la Investigación	17
3.3.	Diseño de investigación	18
3.4.	Tipo de estudio.	18
3.5.	Métodos, técnicas e instrumentos de investigación.	19
3.5.1.	Población y muestra	19
3.5.1.1.	<i>Población de estudio</i>	19
3.5.1.2.	<i>Tamaño de la muestra</i>	19
3.5.1.3.	<i>Variables</i>	19
3.6.	Análisis termogravimétrico	20
3.7.	Despolimerización	21
3.7.1.	Proceso de despolimerización	21
3.8.	Modelado cinético de la degradación térmica de HDPE reciclado	24
3.9.	Modelado de reacción	25
3.10.	Método de Friedman (FR)	27
3.11.	Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	27

CAPÍTULO IV

4.	MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS	30
4.1.	Validación estadística de los métodos cinéticos.....	30
4.2.	Análisis de resultado FR	31
4.2.1.	<i>Ajuste y validación estadística de Friedman.....</i>	<i>31</i>
4.3.	Análisis de resultado de KAS.....	32
4.3.1.	<i>Ajuste y validación estadística de KAS.....</i>	<i>33</i>
4.4.	Comparación de resultados entre los modelos de Friedman (FR) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	35
4.5.	Aceptación de hipótesis.	36
4.6.	Análisis Termogravimétrico (TG y DTG)	36
4.7.	Productos obtenidos en la pirolisis de HDPE con gasificación.....	38
4.8.	Espectrómetro de masa del producto en abundancia.....	39

CAPÍTULO V

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	40
5.1.	Conclusiones.....	40
5.2.	Recomendaciones.....	42

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2: Propiedades físicas, química y térmicas del polietileno de alta densidad	9
Tabla 2-2: Condiciones de los tipos de pirólisis	11
Tabla 3-2: Tipos de análisis termogravimétrico.....	14
Tabla 4-2: Métodos para determinar los parámetros del triplete cinético a cualquier tipo de plástico.	16
Tabla 1-3: Análisis Termogravimétrico	20
Tabla 1-4: Parámetros cinéticos calculados a partir de FR	31
Tabla 2-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir de FR con SOLVER.....	32
Tabla 3-4: Parámetros cinéticos calculados a partir de KAS	33
Tabla 4-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir de KAS con SOLVER.....	34
Tabla 5-4: Parámetros cinéticos de los modelos de FR y KAS	35
Tabla 6-4: Parámetros cinéticos de los modelos de FR y KAS para 20 °C/min.....	35
Tabla 7-4: Productos obtenidos de la degradación térmica de HDPE para 20 °C/ min	38

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1-2: Modelos de la estructura del polietileno: a) Sólido.....	7
Ilustración 2-2: Modelos de la estructura del polietileno: a) Sólido.....	11
Ilustración 1-3: Diagrama de ensayo de TGA para determinar el modelo cinético.	20
Ilustración 2-3: Cadena radical.....	23
Ilustración 3-3: Mecanismo de reacción.	24
Ilustración 4-3: Modelos de reacción considerados en reacciones de estado sólido.	26
Ilustración 1-4: FOE.....	30
Ilustración 2-4: Modelo de Friedman, regresión lineal de la cinética de degradación a 20 °C/min	31
Ilustración 3-4: Ajuste del modelo de Friedman para 20 °C/min.....	32
Ilustración 4-4: Modelo de KAS, regresión lineal de la degradación térmica para 20°C/min ..	33
Ilustración 5-4: Ajuste del modelo de KAS para 20°C/min.....	34
Ilustración 6-4: Comparación de los modelos de FR Y KAS a 20 °C/min	36
Ilustración 7-4: TG de HDPE a una tasa de calentamiento de 20 °C/min.....	37
Ilustración 8-4: DTG de HDPE a una tasa de calentamiento de 20 °C/min.....	37
Ilustración 9-4: Conversión del HDPE a una tasa de calentamiento de 20 °C/min.....	38
Ilustración 10-4: Espectrómetro de masa de etileno.....	39

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DEL HDPE (TGA)

ANEXO B RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DEL HDPE (DTG)

ANEXO C: AJUSTE DE DATOS PARA EL MODELO DE FR

ANEXO D: AJUSTE DE DATOS PARA EL MODELO DE KAS

RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivo principal determinar la cinética química de la degradación térmica del Polietileno de Alta Densidad (HDPE), la muestra del termo plástico en estudio se la realizó mediante la búsqueda de un recipiente que tenga el código de reciclado número 2 el cual significa High Density Polyethylene, se procede a realizar en respectivo análisis termogravimétrico (TGA) con una tasa de calentamiento de 20 °C/min en una atmosfera inerte de nitrógeno iniciando con una temperatura de 25 °C a 800 °C y con un flujo de aire como agente gasificante, luego se realizó el cálculo de la pérdida de peso para luego emplear la ecuación de Arrhenius con el fin de realizar el ajuste de curvas DTG, de esta manera se obtuvo el triplete cinético de la reacción mediante el uso de dos modelos ambos isoconversionales siendo el de Friedman un método diferencial y el de Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) integral. Para evitar el uso de ciego de primer orden se estableció una relación entre ambos modelos para determinar el orden de la reacción; estableciendo que el modelo de reacción más optimo es el modelo de esfera de contracción el cual hace referencia a la reacción límite de fase bidimensional (R2); una vez que se realizó todo lo mencionado anteriormente se estableció la gráfica de la pérdida de masa con respecto al tiempo versus el inverso de la temperatura (1/T) con el fin de hallar la pendiente y la ordena al origen y en base a estas calcular el factor pre-exponencial (A) y la energía de activación (E). Para poder determinar cuál de los dos modelos cinéticos utilizados fue el más optimo es decir el modelo con una conversión más cercano a uno, se realizó la comparación del coeficiente de correlación de los datos obtenidos concluyendo que el modelo de KAS es el modelo más adecuado con un valor de R^2 aproximado a 1.

Palabras clave: <POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (HDPE)>, <DEGRADACIÓN TÉRMICA>, <RAMPA DE CALENTAMIENTO 20°C/MIN >, < TRIPLETE CINÉTICO>, < MODELO ISOCONVERSIONAL>, < MODELO DE REACCIÓN>.



ABSTRACT

The main objective of this study was to determine the chemical kinetics of the thermal degradation of High Density Polyethylene (HDPE), the sample of the thermoplastic under study was made by finding a container that has the recycling code number 2 which means High Density Polyethylene, we proceed to perform the respective thermogravimetric analysis(TGA) with a heating rate of 20 °C/min in an inert atmosphere of nitrogen starting with a temperature of 25 °C to 800 °C and with a flow of air as a gassing agent, Then the calculation of the weight loss was carried out and then the Arrhenius equation was used to adjust the DTG curves, in this way the kinetic triplet of the reaction was obtained by using two models, both isoconversional, the Friedman model being a differential method and the Kissinger- Akahira-Sunose (KAS) integral model. In order to avoid the use of first order blind, a relation between both models was established to determine the order of the reaction; establishing that the most optimal reaction model is the contraction sphere model which refers to the two- dimensional phase limit reaction (R2); Once everything mentioned above was done, the graph of the mass loss with respect to time versus the inverse of the temperature (1/T) was established in order to find the slope and the order to the origin and on the basis of these calculate the pre-exponential factor (A) and the activation energy (E). To determine which of the two kinetic models used was the most optimal, i.e. the model with a conversion closer to one, a comparison of the correlation coefficient of the data obtained was performed, concluding that the KAS model is the most appropriate model with a value of R^2 close to 1.

Key words: <HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE)>, <THERMAL DEGRADATION>, <HEATING RAMP 20°C/MIN >, <KINETIC TRIPLET>, <ISOCONVERSIONAL MODEL>, <REACTION MODEL>.



Abg. Ana Gabriela Reinoso. Mgs.

Ced: 1103696132

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el uso de plásticos en diversas actividades de desarrollo social se ha tornado en un pilar fundamental en comparación con otros materiales convencionales, lo que tiene un impacto significativo en la generación violenta de desechos contraproducentes para el medio ambiente, que tienen un impacto directo tanto en el planeta como en los humanos. Es así como el polietileno de alta densidad (HDPE) se ha convertido en el mayor partidario de las actividades laborales, de hogar, industrial etc., por sus diferentes propiedades como, la impermeabilidad, bajo costo de producción, resistente a la corrosión, aislantes acústicos y térmicos, convirtiéndose de esta manera en el compuesto más usado a nivel mundial, causando así una gran problemática en la disposición final. (Ingrup, 2023 pág. 1)

La ONU para el 2024 busca eliminar la contaminación por plástico reduciendo el volumen que llega a los océanos en más de un 80% para 2040; busca así reducir la producción de plástico virgen en un 55% de igual manera para la reducción de gases de efecto invernadero en un 25% pues la contaminación por plásticos se ha convertido en una epidemia (United Nations).

Por otro lado, se estudia la recuperación energética de los residuos de polietileno y otros polímeros reciclables mediante la pirólisis térmica la cual es una tecnología de co-procesamiento reconocida para el tratamiento de los residuos sólidos luego de su uso (NTE INEN 2634, 2012). Existen 4 etapas fases para el proceso de reutilización del plástico las cuales son primario, secundario, terciario y cuaternario, la primera fase se basa en rehusar el plásticos manteniendo sus características originales, las operaciones de fundición, molienda y reformado son parte del secundario de tipo mecánico, los desechos plásticos se convierten en productos petroquímicos de alto valor agregado y materias primas para combustibles en el proceso terciario y el proceso cuaternario utiliza la combustión e incineración para obtener energía de los desechos, pero produce CO₂ y material particulado, por lo tanto es sugestivo estudiar las condiciones del proceso de la tercera fase el reciclaje de plástico, todas estas fases de tratamiento en añadidura con el agotamiento de las fuentes de energía no renovables y las constantes exigencias de calidad de los combustibles será eficaz como directriz para el desarrollo de nuevas fuentes de energía a partir de los desechos de polietileno de alta densidad (HDPE) (Donoso Quimbita, 2019 págs. 1-15).

La pirólisis, un proceso térmico de descomposición sin la presencia de oxígeno ofrece la posibilidad de transformar el HDPE en productos gaseosos, líquidos y sólidos, conocidos como gas de síntesis, aceites pirolíticos y carbono negro, respectivamente. El empleo del analizador

termogravimétrico (TGA) se revela como una herramienta fundamental en la evaluación de la pérdida de masa de muestras de residuos de polietileno, este dispositivo opera mediante la variación de la temperatura, utilizando tasas de calentamiento constantes o variables en atmósferas inertes, este enfoque se posiciona como un método tanto económico como eficaz para comprender la cinética asociada al proceso de degradación térmica de polímeros. Los resultados derivados de estos estudios son de suma importancia, ya que proporcionan información crucial para el diseño y optimización de reactores destinados a la pirólisis, tanto a escala piloto como industrial. Además, son esenciales en el desarrollo de modelos cinéticos que describan de manera precisa el proceso de degradación térmica. En consecuencia, el análisis termogravimétrico emerge como una herramienta indispensable en la ingeniería química, contribuyendo significativamente al avance y eficiencia en procesos de tratamiento de residuos poliméricos (Aimplas, 2024 pág. 1).

Este estudio examina cómo la composición de los desechos de polietileno de alta densidad afecta los parámetros cinéticos ajustados utilizando la ecuación de Arrhenius, en particular la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A), las muestras se extienden a una tasa de calentamiento constante de $20\text{ }^{\circ}\text{C por min}^{-1}$ en una atmósfera inerte de nitrógeno para llevar a cabo este análisis, el método de Friedman (FR) realiza una correlación con un sistema de reacción simple en estado sólido en condiciones de temperatura no uniforme, la comparación del método propuesto por Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) permite un análisis exhaustivo de las características cinéticas del proceso (Donoso Quimbita, 2019 págs. 15-20).

CAPÍTULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1. Planteamiento del problema

La contaminación por plásticos se ha convertido en uno de los problemas ambientales más difíciles de tratar puesto que la quema de estos favorece en gran medida al cambio climático, estos residuos de igual manera contaminan los océanos destruyendo la vida silvestre que existe en el mismo ingresando a nuestra cadena alimenticia, se proyecta para 2050 una acumulación aproximada de 12 000 millones de toneladas de residuos plásticos si se mantiene la proyección actual el equivalente a casi 80 millones de ballenas azules (The Nature Conservancy, 2020)

La producción de plásticos en los últimos años ha crecido sin mensura en todo el mundo, debido a su bajo costo de producción y las propiedades tanto físicas como químicas que este material posee, estas características han dado paso a que el plástico y en especial el polietileno de alta densidad (HPDE) esté presente en usos cotidianos como botellas, envases, juguetes, cascos, envases de cosméticos, alimentos y todo tipo de objetos doméstico (N. Nuevoaristegui, 2015). El 70% de todo el desecho generado en el mundo son vertidos en rellenos e incinerados esto indica que no existe un tratamiento adecuado y eficaz para la gestión de estos desechos (Palmay , y otros, 2021).

A pesar de que este plástico ha sido considerado con un bajo nivel de riesgo, un estudio reciente ha sugerido que todos los plásticos (incluido el HDPE) liberan sustancias químicas estrogénicas, lo que podría causar problemas de salud, especialmente en 4 de 6 mujeres embarazadas. Encontraron que el 95% de los productos de plástico dieron positivo en la actividad estrogénica, lo que significa que tienen el potencial de alterar la estructura de las células y suponen un gran riesgo para los bebés y los niños (Mohadeb, 2018).

1.2. Justificación

Para poder revertir la contaminación por plásticos se debe tomar medidas urgentes y eficaces pues este problema crece de una manera exponencial, en la actualidad la investigación sobre el tratamiento de los residuos plásticos busca técnicas avanzadas como la degradación que favorezcan a la formación de compuestos que compartan características con los combustibles que tenemos hoy en día, frente a otros procesos la degradación térmica de materiales plásticos descartados posee una ventaja con el fin de darle un uso a los desechos plásticos que marque la diferencia como lo es la reducción de productos gaseosos de esta manera se utiliza las características diferenciales del polietileno de alta densidad (HDPE) a una atmósfera inerte la cual responde a un proceso de pirólisis en donde las condiciones de operación van hacer la clave para la producción de compuesto de gran interés y al ser estos productos líquidos generan una gran curiosidad para transformarlos en productos químicos valiosos (Paredes, y otros, 2021).

Dicho hecho, se propone realizar un análisis de la pirólisis de residuos de polietileno de alta densidad en condiciones de gasificación mediante termogravimetría, caracterizando su composición y proceso con el fin de determinar los posibles productos resultantes de la pirólisis, las condiciones o parámetros de la misma para la degradación del polietileno en estudio, con estos datos se espera contribuir al estudio del proceso de pirólisis y gasificación de este material determinando las condiciones de análisis para que en un futuro las mismas sean utilizadas en la implementación de un equipo de degradación de polietileno de alta densidad a nivel industrial.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

- Analizar del proceso pirólisis de polietileno de alta densidad (HDPE) en condiciones de gasificación mediante termogravimetría.

1.3.2. Objetivos específicos

- Determinar mediante revisión bibliográfica las condiciones del proceso de gasificación de polietileno de alta densidad (HDPE).
- Realizar el proceso de pirólisis-gasificación de las muestras obtenidas del polietileno de alta densidad mediante termogravimetría.

- Determinar la cinética química del proceso de pirólisis en condiciones de gasificación.
- Analizar el proceso de pirólisis en condiciones de gasificación con una rampa de calentamiento de 20°C/min.
- Realizar el análisis estadístico para la determinación de la variabilidad.

1.4. Hipótesis

Mediante el análisis del proceso de pirólisis de polietileno de alta densidad (HDPE) en condiciones de gasificación se obtendrá los parámetros cinéticos de la degradación térmica del HDPE empleando el análisis termogravimétrico (TGA) a una rampa de calentamiento de 20°C.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de la investigación.

Desde la década de 1980, se ha llevado a cabo investigación sobre la pirolisis del polietileno de alta densidad (HDPE), los estudios se llevaron a cabo con el fin de comprender los procesos de descomposición térmica del HDPE y determinar las condiciones ideales para el proceso de pirolisis. La pirolisis del polietileno de alta densidad también ha ganado popularidad en los últimos años debido a su capacidad para gestionar desechos plásticos, aprovechar recursos, generar energía renovable, reducir emisiones y contaminación y fomentar la economía.

En el marco existen varios estudios que respaldan el avance e importancia del estudio del proceso de pirólisis de HDPE. Por ejemplo (T, y otros, 2022) en el estudio "Pyrolysis of High Density Polyethylene (HDPE) for Liquid Fuel Production: A Review" examina la pirolisis de HDPE para la producción de combustibles líquidos. Analiza diferentes aspectos del proceso, incluyendo los productos de descomposición, las condiciones de operación y las aplicaciones.

Velo et al. (2018), investigo la pirolisis de HDPE para la producción de combustibles. Se analizo los diferentes parámetros de operación, como la temperatura, el tiempo de residencia y la velocidad de calentamiento, y se evaluó la composición y rendimiento de los productos obtenidos. Aznar et al. (2014), Se caracterizo los productos generados durante la pirolisis de HDPE. Se estudio las propiedades fisicoquímicas de los aceites y gases pirolíticos, así como las características de los sólidos carbonosos producidos.

Álvarez-Gutiérrez et al. (2017), examino la influencia de diferentes catalizadores en la pirolisis de HDPE. Evaluó las propiedades de los productos generados en presencia de diferentes catalizadores y se analizan los efectos sobre la composición y rendimiento. González et al. (2016), caracterizó los aceites obtenidos durante la pirolisis de HDPE y exploro sus posibles aplicaciones, analizo también propiedades como la densidad, la viscosidad y el poder calorífico de los aceites pirolíticos.

La pirólisis ha sido objeto de estudio debido a su potencial para convertir residuos plásticos en energía o productos químicos, los aspectos importantes para considerar es la determinación de los

parámetros para las condiciones de análisis como la temperatura, tiempo de residencia y relación molar del agente gasificante/HDPE.

En estudio realizado por (Lera, 2014), el proceso donde se utiliza una combinación de biomasa y residuos plásticos como materia prima para la generación de energía o la producción de productos químicos, como primer paso en el modelado y análisis de estos sistemas realizo la recopilación de datos relevantes sobre la biomasa y los residuos plásticos utilizados, incluyendo su composición, contenido de humedad, poder calorífico y propiedades físicas y químicas estos datos fueron importantes para determinar la viabilidad técnica y económica del sistema y para el diseño y optimización del proceso de igual manera contribuyeron a la modelación de reacción de los gases resultantes en el proceso de gasificación del HDPE.

2.2. Referencias teóricas

2.2.1. Polietileno

Debido a sus características únicas, es un polímero termoplástico ampliamente utilizado en una variedad de aplicaciones industriales. El polietileno es un polímero de cadena larga formado por unidades repetitivas de etileno (C_2H_4), un monómero gaseoso que se polimeriza mediante un proceso de polimerización radical. El polietileno tiene una alta resistencia y rigidez debido a esta polimerización que crea una estructura lineal con fuertes enlaces covalentes entre las unidades de etileno (J. L. Mier, 2019).

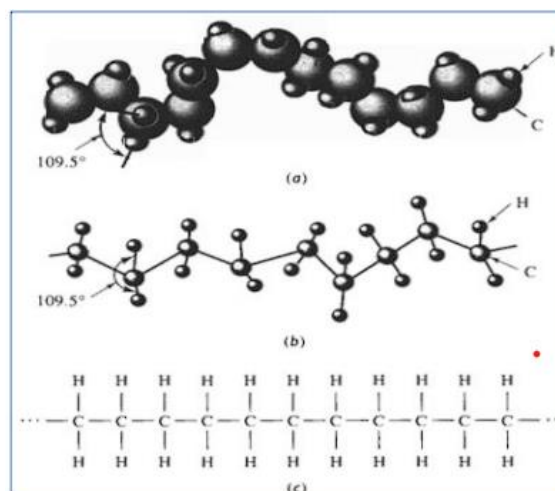


Ilustración 1-2: Modelos de la estructura del polietileno: a) Sólido

Fuente: (Askeland, 1998 pág. 451)

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

2.2.2. Clasificación del polietileno

El polietileno es un polímero termoplástico el cual es utilizado en diversas industrias debido a su versatilidad y sus propiedades físicas adecuadas. Se clasifica según su estructura molecular y su densidad:

2.2.2.1. Polietileno de baja densidad.

Este polímero de baja densidad se obtiene a través de la polimerización de etileno en condiciones de alta presiones, dentro de sus constituyente se encuentra alquilo o pequeñas ramificaciones en su estructura las cuales se producen tras el proceso de síntesis, su densidad esta entre 0.910-0.925 g/cm³, sus características organolépticas son incoloro, inodoro y no toxico y a su vez el polietileno de baja densidad de sub divide en : Polietileno de baja densidad, Polietileno lineal de baja densidad, Polietileno de muy baja densidad y Etil – Vinil – Acetato (Roca Girón , 2005 págs. 1-48)

2.2.2.2. Polietileno de mediana densidad

Este polímero presenta una densidad entre 0.930 – 0.940 gr/cm³, su principal uso industrial es en la fabricación de tuberías (Roca Girón , 2005 págs. 1-48).

2.2.2.3. Polietileno de alta densidad.

El HDPE posee una configuración molecular lineal con escasas ramificaciones, para obtenerlo partimos de la polimerización de etileno a presiones relativamente bajas utilizando catalizadores Ziegler-Natta o Proceso Phillips, aunque existe un tercero método que implica el uso de catalizadores Metalocenos los cuales son reservados únicamente para obtener Polietileno de ultra alta masa molecular, dentro de las propiedades del polietileno de alta densidad podemos destarar las físicas, las cuales dependen de su peso molecular y cristalinidad, Las químicas, al no tener una estructura polar permite la resistencia agentes químicos dando lugar así al aumento de densidad y peso molecular y por últimos las propiedades térmicas, son importantes ya que con el estudio de estas podemos comprender como responde el polietileno de alta densidad a diferentes condiciones con el fin de tener una posterior aplicación industrial (Roca Girón , 2005 págs. 1-50)

Tabla 1-2: Propiedades físicas, química y térmicas del polietileno de alta densidad

<i>Físicas</i>		
<i>Propiedades</i>	<i>Unidades</i>	<i>Valor</i>
<i>Densidad</i>	$\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	0.941 – 0.965
<i>Humedad</i>	%	<0.01
<i>Contracción</i>	%	1.5-3
<i>Térmicas</i>		
Calor específico	(kJ/Kg. K)	1.9
Conductividad térmica	A (23 °C W/m. K)	0.45-0.52
Dilatación térmica	x10-6 K-1	100-200
Temperatura máxima de utilización	(°C)	55-120
Temperatura máxima de degradación	(°C)	>430
<i>Químicas</i>		
<i>Reactivo</i>	<i>Resistencia</i>	
Ácidos – concentrados	Buena	
Ácidos – diluidos	Buena	
Álcalis	Buena	
Alcoholes	Buena	
Cetonas	Buena	
Grasas y aceites	Aceptable	
Halógenos	Mala	
Hidrocarburos aromáticos	Aceptable-buena	

Fuente: (Roca Girón , 2005)

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

2.2.2.4. Consideraciones Ambientales.

- Reciclabilidad: Es uno de los plásticos que más se puede reciclar dando lugar de estar manera a producir nuevos productos de polietileno de alta densidad (HDPE) o utilizarse como base para la producción de otros productos plásticos.
- Baja emisión de gases de efecto invernadero (Mohadeb, 2018 págs. 45-50).

2.2.2.5. *Métodos de producción.*

- Polimerización de etileno: Se produce principalmente polimerizando etileno con catalizadores de Ziegler-Natta o metalloceno. La distribución y la estructura del peso molecular del polímero están controladas por estos catalizadores.
- Proceso de extrusión: se puede producir utilizando una variedad de métodos de extrusión, incluida la extrusión de perfiles, tuberías y película soplada. Estos procedimientos permiten la fabricación de productos de polietileno de alta densidad (HDPE) con formas y tamaños únicos. (Lera, 2014 págs. 35-60).

2.2.3. *Aplicaciones.*

- Envases: Se utiliza ampliamente en la producción de botellas, recipientes y envases para productos químicos, detergentes, lácteos, aceites comestibles, cosméticos y productos farmacéuticos.
- Tuberías: Se utiliza en la fabricación de tuberías para aplicaciones de agua potable, riego agrícola, sistemas de alcantarillado, drenaje y conducción de gas.
- Industria automotriz: Se utiliza para producir depósitos de combustible, componentes de sistemas de escape y componentes moldeados.
- Industria de la construcción: Se utilizan geomembranas para impermeabilizar estructuras, tuberías de riego, conductos eléctricos y aislar cables.
- Juguetes y artículos deportivos: Se utiliza en juguetes, cajas de almacenamiento, sillas de jardín, mesas y tablas para cortar (Lera, 2014 págs. 35-60).

2.2.4. *Pirolisis y degradación térmica.*

La pirolisis es un proceso que comienza con la descomposición química de un material utilizando altas temperaturas (entre 300 y 500 °C) sin oxígeno, actualmente los gases producidos por este proceso, conocido como gas de síntesis, se recolectan y condensan para formar un destilado que tiene características similares a las de un hidrocarburo (Lojano Quiroga, 2020 págs. 47-60). En la degradación térmica existe una ruptura de la cadena de polímero provocada por la temperatura, la capacidad de los polímeros para degradarse térmicamente depende principalmente de la energía de los enlaces presentes en la molécula los indicadores experimentales como la temperatura de degradación inicial (Td) y la temperatura de descomposición promedio (Tm) describen el proceso de degradación térmica (a veces llamada pirólisis) (Carranza, y otros, 2010 págs. 109-120)

Tabla 2-2: Condiciones de los tipos de pirólisis

Tipo de pirólisis	Temperatura (°C)	Presión (Mpa)	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento (°C/s)
Rápida	577-977	0.1	0.5-10	10-200
Lenta	227-677	0.1	450-550	0.1-1
Hidropirólisis	350-600	5-20	>15	10-300
Catalítica	Las condiciones de operación dependerán del tipo de catalizador que se emplea			

Fuente: (Chhabra, y otros, 2016)

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

2.2.4.1. Pirólisis de los plásticos

La pirólisis de plásticos se produce cuando el mismo se calienta a altas temperaturas y en una atmósfera inerte generalmente de nitrógeno, y se forman diversas fracciones líquidas, gaseosas y sólidas (Rodríguez Mendoza, 2015).

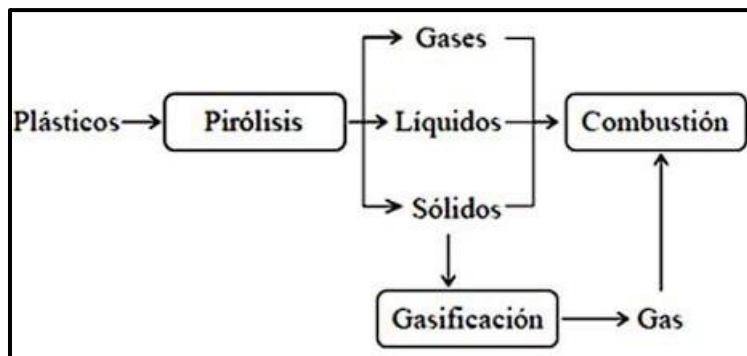


Ilustración 2-2: Modelos de la estructura del polietileno: a) Sólido

Fuente: (Lera, 2014)

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

Según (Rodríguez Mendoza, 2015) El objetivo ideal del reciclado de plástico era obtener el monómero base del plástico pirolizado, por lo que la pirólisis de plásticos fue la primera idea, sin embargo debido a los diversos productos resultantes que se pueden obtener y el aprovechamiento que ofrece, la pirólisis se considera un método interesante para la valorización del plástico, por lo tanto los polímeros tratados pueden convertirse en componentes fundamentales para la industria química y otros productos con uso industrial o de consumo.

2.2.5. Gasificación

Según (Heraz Segura, 2012) La transformación esencialmente de la biomasa responde a un proceso termoquímico en el cual se obtiene una mezcla gases de combustibles o de síntesis el cual a través de un proceso de oxidación produce energía como precursor de derivados químicos como el metanol. Un agente gasificante puede ser aire, vapor de agua, oxígeno e hidrogeno, el gas de síntesis generalmente está compuesto por H₂, CO, CH₄ y otros gases en pequeñas cantidades, aunque la composición depende de la materia prima y del agente gasificante utilizado (Juera, y otros, 2018).

2.2.6. Gasificación de plásticos

Según (Martínez, 2015) la gasificación de residuos plásticos es un proceso poco conocido, es por esto por lo que se dispone de muy pocas investigaciones realizadas para distintos materiales en instalaciones de naturaleza diversa.

Según (Steinvorth, 2014) La descomposición térmica de los desechos con insuficiencia de oxígeno es la causa de una combustión parcial, buscando obtener un gas de síntesis (incluyendo CO, H₂, CH₄, CO₂, etc.) que pueda ser utilizado para generación de energía, aprovechamiento de energía térmica o producción de biocombustibles. El gas debe tratarse para eliminar compuestos que puedan dañar el equipo utilizado.

En contexto el proceso de gasificación de plásticos consiste en exponer plásticos a altas temperaturas sin oxígeno para producir un gas combustible. Este método es un componente de la gestión de desechos y puede ser utilizado como una alternativa a la incineración de plástico tradicional.

2.2.7. Cinética de degradación térmica

Los dos métodos principales para obtener los parámetros de la cinética de degradación térmica (E_a, A, f(a)) son isotérmicos, en los que la temperatura permanece constante en el tiempo, o no isotérmicos, en los que la temperatura cambia con el tiempo y depende de la velocidad de calentamiento (β), los métodos basados en tasas de calentamiento múltiples, también conocidos como métodos sin modelo o isoconvencionales, facilitan la determinación de la energía de activación (E_a) (Bejarano , 2021 pág. 28).

2.2.8. Cromatografía de gases

Esta técnica utiliza un gas en fase móvil que arrastra los diversos componentes de la muestra, que se separan dentro de la columna cromatográfica mediante la combinación de diferentes procesos de interacciones físicas entre cada uno de los componentes de la mezcla problema, en estado de gas o vapor, y la fase estacionaria, los componentes de la muestra, que deben ser líquidos volátiles o gases, se introducen en el circuito del instrumento a través de un inyector, lo que permite que los componentes líquidos de la mezcla se vaporicen, la columna que normalmente consiste en un tubo de metal, vidrio o sílice sintética fundida enrollado en serpentín, se encuentra dentro de un horno con una temperatura programada, al salir de la columna cromatográfica, se aprovecha una propiedad física o química de los componentes de la muestra que se están estudiando para detectarlos (Díaz Maeztu, 2016 págs. 21-24).

2.2.9. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza comúnmente para investigar la reacción de descomposición y determinar las características de volatilidad y los parámetros cinéticos (energía de activación y factores preexponenciales), así como los efectos de la temperatura y la velocidad de calentamiento en el mecanismo de reacción de descomposición térmica y el desarrollo de reacciones, el análisis termogravimétrico registra la pérdida de peso de la muestra a medida que aumenta la temperatura (hasta 1200°C) mediante condiciones controladas de velocidad con un aumento de calentamiento y diversas atmósferas de reacción, de esta manera se obtienen una curva conocida como TG, también conocida como termograma, y una curva de análisis termogravimétrico diferencial DTG, su abreviatura en inglés (Carrier, y otros, 2011)

Las curvas TGA pueden presentar pérdida de peso debido a:

- Proceso químico el cual implica la descomposición y separación del agua de cristalización, la reducción de óxidos metálicos y la combustión (Samaniego Peñaranda, 2021 págs. 15-40).
- Transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción, desecación) (Samaniego Peñaranda, 2021 págs. 15-40).

Tabla 3-2: Tipos de análisis termogravimétrico

Tipos de análisis termogravimétrico	
Isotérmica	Temperatura constante.
Cuasi-isotérmica	La muestra se calienta hasta masa constante en cada uno de una serie de incrementos de temperatura.
No isotérmica o dinámica	La temperatura cambia de una manera predeterminada, preferiblemente lineal (velocidad de calentamiento constante).

Fuente: (Othman, y otros, 2003 págs. 90-110)

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

2.2.10. Modelado cinético

El objetivo del ensayo es medir los parámetros cinéticos de los productos volátiles degradados (energía de activación, factor pre-exponencial, velocidad de reacción, etc.), el cambio en la masa de la muestra a lo largo del tiempo durante el calentamiento es la base del análisis termogravimétrico.

Pero el cálculo se basa en la proporción de reducción o conversión de peso, que se define como:

$$x = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad \text{Ec. 1-2}$$

Donde:

- w_0, w_t, w_∞ : El peso de la masa en el inicio, con respecto al tiempo (t) y al terminar el análisis respectivamente.

Los valores de α queda en intervalo, la variable dependiente es en función de x, dx/dt, o puede ser ambas. La variación de dx/dt se mide experimentalmente a través de (DTG) o se puede calcular mediante datos de x vs t (TGA). En términos de termogravimetría no isotérmica se usa la variación respecto a la temperatura, dx/dt. Pero a su vez dx/dt y dx/dT se relacionan a través de la velocidad de calentamiento (B) (Jaramillo Uvidia, 2020 págs. 18-30).

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = B \left(\frac{dx}{dT}\right) \quad \text{Ec. 2-2}$$

Con el valor de B se puede calcular dx/dt a partir de datos no isotérmicos y a su vez al usar varios valores de B reduce significativamente los efectos que limitan la transferencia de calor. Considerando a la variación de dx/dt como producto de dos funciones una en función de “T” y la segunda en función de “x”.

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad \text{Ec. 3-2}$$

La constante $k(T)$ cumple con los conceptos de Arrhenius, entonces:

$$k(T) = A_0 e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 4-2}$$

Donde:

E: Energía de activación

Ao: Factor pre-exponencial

R: 8.31451 J/mol K

La función $f(x)$ será dependiente del orden de reacción n.

Según (Torrente y Galán, 2001) ejemplo para un modelo de ley de potencia:

$$f(x) = (1 - x)^n \quad \text{Ec. 5-2}$$

Existen otras maneras de expresar $f(x)$ el triplete cinético (A, E, n) es uno de ellos, el cual es un conjunto de parámetros que predicen a la ecuación (3-2) y se la obtiene a partir de datos experimentales dx/dt , T y x. Según (Torrente y Galán, 2001). El criterio con mayor uso divide a los modelos diferenciales e integrales según sea su variable dependiente.

En los modelos diferenciales se ajustarán datos de dx/dt en función de T y x, como por ejemplo empleando la función lineal a la ecuación 3-2.

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln k(T) + \ln f(x) \quad \text{Ec. 6-2}$$

Aquí los modelos integrales usan datos de x o a su vez una integral de x, en función de t o T, por ejemplo, al aplicar la integral a la ecuación 5-2:

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} \quad \text{Ec. 7-2}$$

De igual manera existen categorías definidas por el tipo de tasa de calentamiento esta puede ser inicial o cíclica; y modelo diferencial-diferencial que utiliza la desigualdad entre dx/dt . La clasificación de los modelos son dos, una de modelo ajustado la cual incluye todos los modelos con $f(x)$ predeterminada y por lado tenemos el modelo isoconversión también conocido como modelo libre en este modelo del conjunto total se eligen datos con el mismo valor a , pero a distintas temperaturas (T) o velocidades de calentamiento (B), así se logra que $f(x)$ se constante y los parámetros de Arrhenius A y E son independientes de la forma de $f(x)$, de los dos datos calculados de E , con el uso de los métodos isoconversionales se puede inferir el tipo de cinética en condición si son distintos A se calcula el mismo E y la cinética será simple de un solo paso caso contrario será de varias etapas (Aranzazu Ríos, y otros, 2013).

Métodos para determinar parámetros cinéticos:

Tabla 4-2: Métodos para determinar los parámetros del triplete cinético a cualquier tipo de plástico.

Método	Ecuación
Friedman	$\ln \left(\beta \frac{dx}{dT} \right) \ln(A_0) \ln(1-x) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$
FWO	$\ln(\beta) = \ln \left(\frac{dx}{dT} \right) + \ln(A_0) + \ln(1-x) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$
KAS	$\ln(\beta) = \ln \left(\frac{A_0 E_a}{R \ln(1-x)} \right) - 5.33 - 1.052 \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$
Ozawa	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{A_0 R}{E_a \ln(1-x)} \right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$

Fuente: (Khedri, y otros, 2016 págs. 300-325)

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1. Enfoque de la investigación

El enfoque de la presente investigación fue descriptivo y cuantitativo, se analizó el proceso de degradación térmica del polietileno de alta densidad (HDPE) en condiciones de gasificación, estableciendo parámetros a los cuales fue sometida la muestra en estudio de la misma manera se analizaron los productos resultantes del proceso y su ruta a seguir, todo esto se realizó mediante técnicas analíticas específicas como la cromatografía de gases acoplada a una espectrometría de masas además, se desarrolló el análisis estadístico para la determinación de la viabilidad como una ruta sostenible para la producción de energía convirtiéndose así en una alternativa prometedora para la valoración de residuos plásticos, al tiempo que proporciona una fuente de energía renovable.

3.2. Alcance de la Investigación

El alcance de investigación de este tema se enfoca en el análisis del proceso de degradación térmica de polietileno de alta densidad (HPDE) en condiciones de gasificación, así como el análisis de propiedades termodinámicas como la temperatura, presión, tiempo de residencia y relación molar del agente gasificante, se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva, se determinó la cinética química del proceso de degradación térmica para poder comprender y describir la velocidad de la reacción que se llevaron a cabo dando lugar a establecer las condiciones de reacción, se discutió las aplicación y beneficios que puede traer tanto la pirólisis como la termogravimetría con los cuales se logró la determinación de la temperatura de descomposición, el estudio de la cinética de descomposición la selección de temperaturas de operación y la evaluación de la estabilidad térmica puesto que toda esta información fue fundamental para optimizar el proceso de pirólisis, garantizando la eficiencia y la calidad en la valorización de residuos plásticos.

El proceso de gasificación se realizó en el laboratorio utilizando técnicas analíticas específicas, como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, el estudio considero el impacto ambiental del proceso en cuestión de igual manera se analizó el proceso de degradación térmica en condiciones de gasificación con una rampa de calentamiento de 20°C con la final de

determinar la temperatura precisa de descomposición, la optimización de las condiciones de pirólisis, comprender la cinética de descomposición y obtener resultados confiables.

3.3. Diseño de investigación

El diseño de investigación es un estudio experimental (observacional), en el cual se analizaron el comportamiento de la pirólisis del polietileno de alta densidad en condiciones de gasificación mediante termogravimetría, en este diseño se realizó el planteamiento del problema en donde se abordaron temas como el tratamiento de residuos plásticos la problemática de los mismos a nivel mundial y del Ecuador de igual manera se recolectaron una muestra del HDPE y se sometió a la pirólisis térmica en un horno pirolítico con una micro balanza en este a su vez se le inyectó un flujo de nitrógeno durante el proceso de pirolisis y un flujo de aire en la parte de la gasificación con tiempos de residencia de 20-40 min para analizar el comportamiento del HDPE a estas condiciones para esta parte se necesitara establecer previamente las condiciones de análisis, se analizaron los resultados obtenidos ayudándonos de los espectrómetros de masas así como las gráficas de termogravimetría (TGA) con el objetivo de entender el comportamiento de la cinética de la reacción que se va producir, finalmente, se analizaron los resultados obtenidos y se discutió las posibles implicaciones y aplicaciones de los productos resultantes obtenidos, así como su variabilidad. Este diseño de investigación permitió obtener información sobre las condiciones de análisis para este tipo de tratamiento ya que actualmente no hay mucha información sobre esta nueva manera de degradación de plásticos de alta densidad, proporciono de igual manera información relevante y precisa para la aplicación a futuro de este estudio llevándolo a un diseño y construcción con la degradación de plásticos como una nueva fuente de energía, contribuyendo al conocimiento en el campo de la química y la energía renovable.

3.4. Tipo de estudio.

La investigación se basó en el estudio de un caso en particular, el cual trata del estudio cinético de la descomposición térmica del HDPE reciclado a diferentes tasas de calentamiento, pues se requieren pruebas en el laboratorio para determinar la cinética química del proceso, y a su vez los parámetros termodinámicos, mientras se analiza la pirólisis de polietileno de alta densidad mediante termogravimetría, además, se realizará un análisis detallado de los productos obtenidos del proceso mencionado anteriormente mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y termogravimetría, para llegar a conclusiones precisas y confiables

sobre cómo el polietileno de alta densidad (HDPE) responde a los parámetros termodinámicos establecidos.

3.5. Métodos, técnicas e instrumentos de investigación.

3.5.1. Población y muestra

3.5.1.1. Población de estudio

Considerando que el polietileno de alta densidad (HPDE) reciclado como la población de estudio que se encuentra almacenado en el almacén Agropecuarios el Surco de la ciudad de Chunchi ubicada en la provincia del Chimborazo con una total de población de 56 botellas de polietileno de alta densidad la cual equivalió a 2.5 mg de plástico, se tomó en cuenta el número de reciclaje el cual es el número 2 perteneciente al polietileno de alta densidad, según la norma técnica ecuatoriana la masa total de la población se utilizará como base para elegir una muestra representativa. NTE INEN-ISO 15528.

3.5.1.2. Tamaño de la muestra

Se recolecto una muestra de residuos de polietileno de alta densidad el cual fue posteriormente molido para realizar el análisis termogravimétrico con una tasa de calentamiento de 20°C/min se empleó aproximadamente 2.5 mg

3.5.1.3. Variables

Para el presente trabajo quedo definido como constante la atmosfera inerte del análisis termogravimétrico con flujo de nitrógeno de 20 ml/min.

Variables independiente

- Pérdida de masa de la muestra
- Tasa de calentamiento
- Flujo de agente gasificante
- Rango de temperatura de la degradación térmica.

Variables dependiente

- Energía de activación

Condiciones de análisis

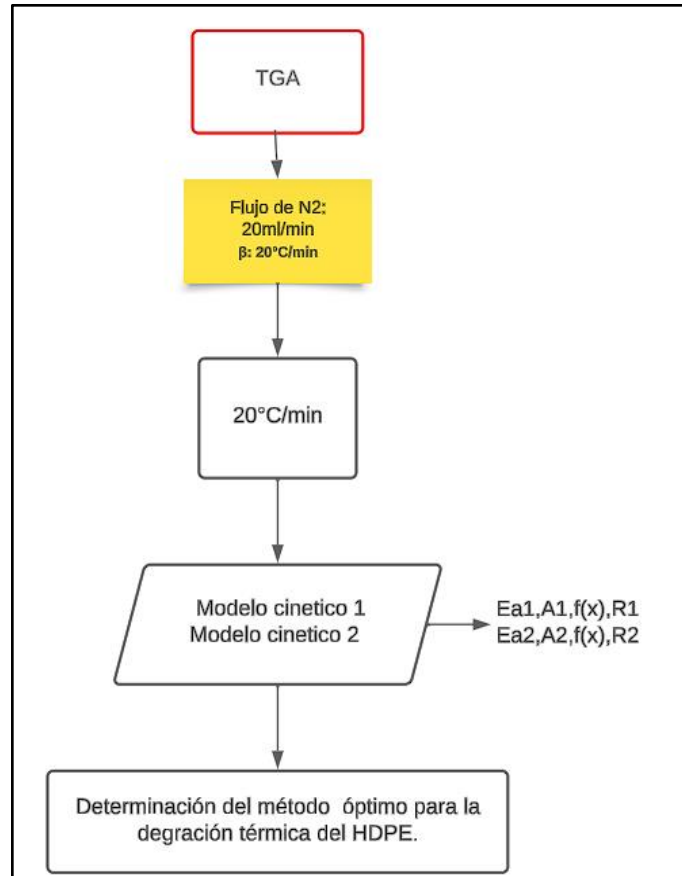


Ilustración 1-3: Diagrama de ensayo de TGA para determinar el modelo cinético.

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

3.6. Análisis termogravimétrico

Tabla 1-3: Análisis Termogravimétrico

Análisis termogravimétrico	
Equipo	Equipo TGA 1 STAR System, marca METTLER TOLEDO.
Procedimiento	1. Comprobar las presiones.
	2. Verificar la temperatura de la cámara de combustión.
	3. Previo a analizar la muestra, realizar la purga de las líneas de gases a emplear (en este caso nitrógeno)
	4. Realizar una prueba robusta antes de iniciar el análisis, esta prueba permitirá acondicionar el equipo y verificar que no haya ninguna fuga

	tanto en la cámara de mezclado de gases, como en la cámara de combustión
	5. Calibrar el equipo realizando el análisis de tres muestras consideradas como blancos, (muestras vacías).
	6. Realizar una prueba de verificación de la calibración mediante tres muestras estándar (sulfanilamidas 10 mg) que contienen porcentajes definidos.
	7. Pesar de 2.5 mg de muestra en los contenedores. Con ayuda de una pinza cerrar y doblar el cilindro procurando no romper el contenedor y evitar así pérdidas de muestra que afectarán el resultado final.
	8. Colocar la muestra en el analizador elemental. Ingresar el peso de muestra a analizar.
	9. Exportar los resultados.

Fuente: Manual del TGA Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química, UCE.
Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

3.7. Despolimerización

3.7.1. Proceso de despolimerización

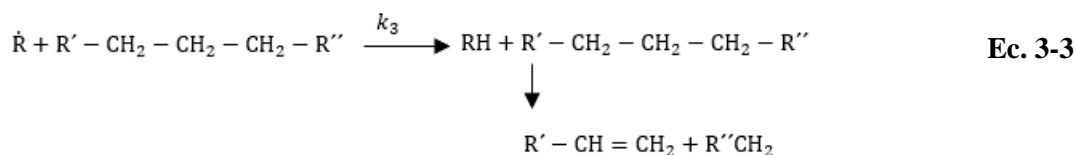
Inicia con la ruptura de los enlaces químicos del plástico, por acción del calor ya que da lugar a la reacción de disociación de sus enlaces, los polímeros son sensibles térmicamente debido a la limitada resistencia de sus enlaces covalentes los cuales forman su estructura, este mecanismo de despolimerización tiene 4 etapas las cuales son: Iniciación, propagación, transferencia y terminación (Wall, y otros, 1954 pág. 1).



El proceso de iniciación se da con el suministro de calor al polietileno en un entorno sin oxígeno el cual es importante ya que evita la combustión completa del mismo, estas observaciones típicas se han correlacionado teóricamente sobre la base de una reacción en cadena de radicales libres los mismos que atacaran a las moléculas de polietileno dando lugar a la reacción en cadena de despolimerización, se rompen los enlaces (-C-C-) en la cadena polimérica gracias a la energía térmica, generando así estos radicales libres y fragmentos más pequeños de la cadena los cuales tendrán grupos de etileno (-CH₂-CH₂-) (Wall, y otros, 1954 pág. 2).



En la propagación es insignificante en este caso, presumiblemente porque la fase condensada aumenta la probabilidad de los pasos que se muestran a continuación donde la reacción en fase gaseosa de hidrocarburos alifáticos normales hay un gran rendimiento de etileno, el paso importante aquí resulta ser:



En el paso de transferencia la abstracción de un átomo de hidrógeno es seguida inmediatamente por una ruptura de la especie atacada. La combinación de radicales libres o la reacción de un radical libre con un extremo de una cadena polimérica pueden marcar el final de este proceso.



Según (Wall, y otros, 1954 págs. 1-8) Han demostrado claramente por absorción infrarroja que en la fase inicial de la degradación la producción de vinilo de doble enlace es menor que en las etapas posteriores, también demostraron que los polímeros con menos ramificaciones producían más grupos vinílicos y sugirieron las reacciones de radicales libres mencionadas como posible explicación.

Según (H. Bockhorn *, 1998 págs. 1-4) En el siguiente mecanismo de reacción se consideran las reacciones principales para así poder evaluar un modelado cinético sencillo con el que se pueda explicar los datos cinéticos globales determinados, el presente mecanismo es de cadena radical (Ilustración 2-3), iniciando por la escisión aleatoria de la cadena polimérica en los radicales primarios "R" (Ec. 5-3) β - la ruptura de estos radicales orienta al eteno (Ec. 6-3), dentro del rango de temperatura analizado, el eteno solo se forma como un subproducto, sin embargo a temperatura más elevadas se vuelve más evidente la reacción de apertura del eteno a temperaturas más bajas, se produce la transferencia intramolecular de hidrogeno, seguida de la β -escisión (Ec. 7-3), esta reacción orienta a radicales secundarios R_2 más estables. La reacción de transposición 1,5 (Ec. 7-3) en la ilustración 3 representa todas las reacciones de transposición predilectas mediante intermedios cíclicos, B- la escisión de los radicales debido a que el radical primario se produce en cada paso (propagación), la escisión de los radicales secundarios contribuye al mecanismo de la cadena radical, las reacciones de escisión son posibles en Dosb (Ec. 9-3); Mientras que la reacción (Ec. 8-3) produce alquenos, la reacción (Ec. 9-3) produce un radical primario corto y un

polímero con un doble enlace terminado, el polímero saturado y el polímero con doble enlace terminado no se distinguen, lo que podría conducir a la reacción (Ec. 8-3) ω -dienos, como resultado la reacción (Ec. 8-3) es una reacción agrupada que conduce alquenos y dienos, aunque los dienos no se encontraron en cantidades suficientes mediante GC/MS (Ec. 8-3).

Los dientes se detectan en las señales de los fragmentos insaturados utilizando un espectrómetro de masa, la transferencia intermolecular de hidrógeno en la reacción (Ec. 10-3) que produce alcanos es fundamental para el cambio en el orden de reacción debido a que los radicales primarios son menos estables que los radicales secundarios, solo se tiene en cuenta la transferencia intermolecular de hidrógeno, la cadena de polímeros experimenta más escisiones a una temperatura más alta, lo que provoca una mayor cantidad de radicales primarios cortos que reaccionan con los alcanos, esto favorece la reacción (Ec. 10-3) a temperaturas más altas y tiempos de reacción más largos la combinación cuya probabilidad de ocurrencia es de cinco a diez veces mayor que la desproporción, se utiliza para asumir la terminación.

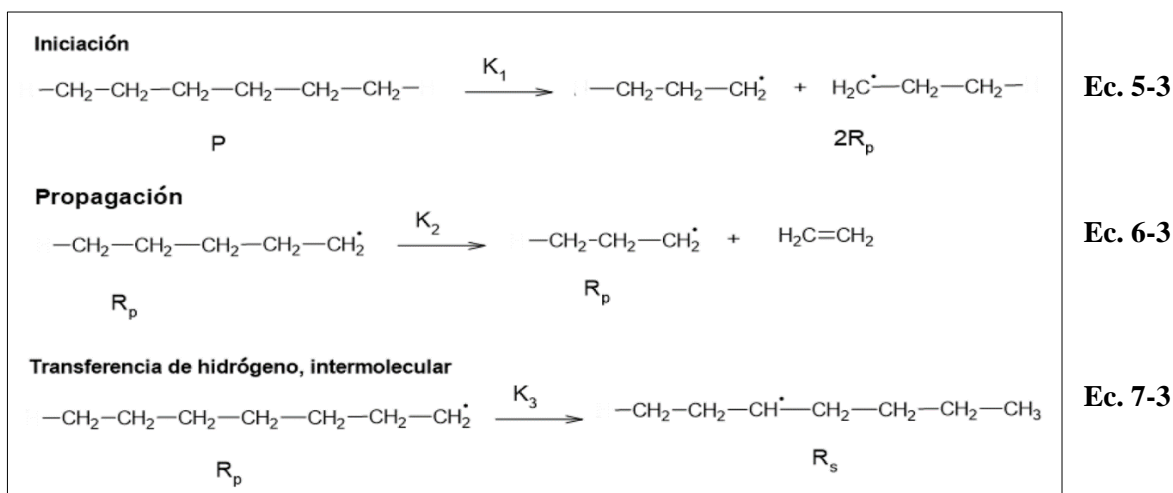


Ilustración 2-3: Cadena radical

Fuente: (H. Bockhorn *, 1998 págs. 1-4)

Realizado por: Murillo, Paola, 2023.

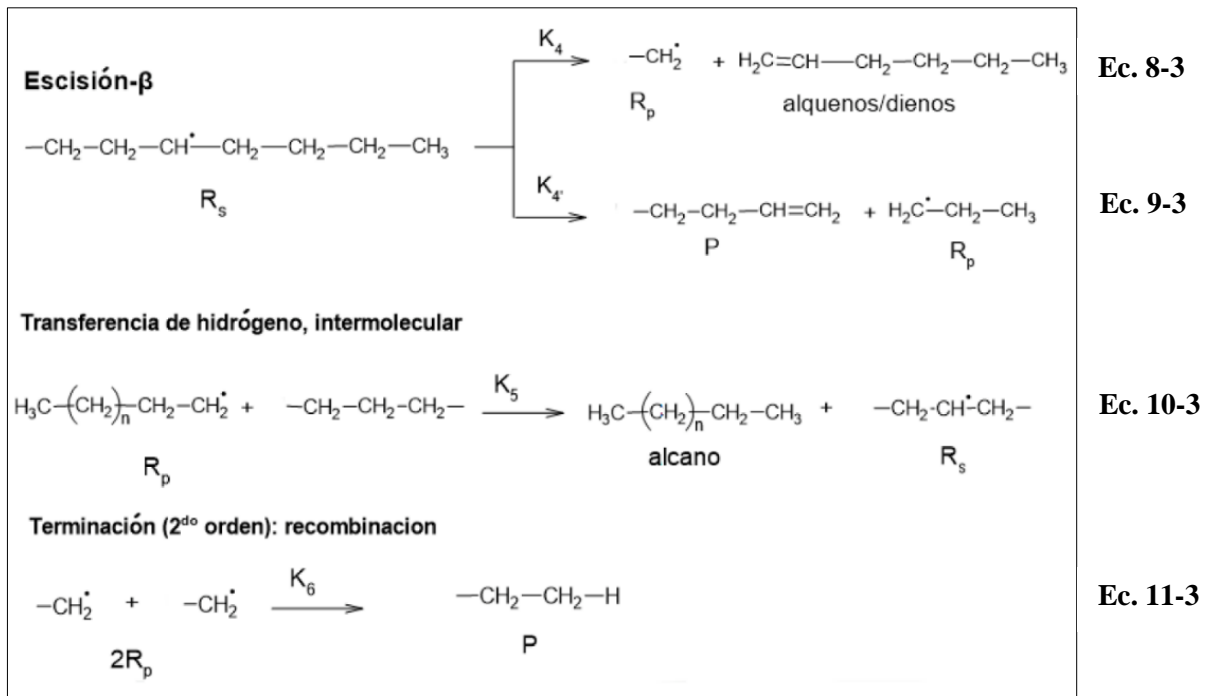


Ilustración 3-3: Mecanismo de reacción.

Fuente: (H. Bockhorn *, 1998 págs. 1-4)

Realizado por: Murillo, Paola, 2023.

3.8. Modelado cinético de la degradación térmica de HDPE reciclado

Basándonos en varios estudios cinéticos de la degradación térmica de HDPE como (Contreras Canteros , 2014), (Condesa Ferrer, 1996) , (Lera, 2014), (Jaramillo Uvidia, 2020) (Rodríguez Luna , 2019) y (Mastalski, 2023), de los cuales se a tomado 2 modelos matemáticos más usados para este tipo de termoplástico.

Para la degradación de polímeros asumimos que la tasa de conversión es proporcional la concentración del material reaccionado (Aboilkas, y otros, 2010), expresando la velocidad de reacción de la siguiente manera.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \qquad \text{Ec. 12-3}$$

Donde:

α : conversión

β : Tasa de calentamiento

$k(T)$: función de temperatura

$f(x)$: función de conversión

El coeficiente de conversión (α) permite cuantificar la degradación del HDPE:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad \text{Ec. 13-3}$$

Donde:

m_i : masa inicial

m : masa a un tiempo determinado de degradación

m_f : masa final o residual

La ecuación de Arrhenius la cual sirve como base para los modelos, se utiliza para calcular la dependencia de la temperatura de la tasa de pérdida de peso $k(T)$.

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 14-3}$$

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)

Al combinar la ecuación 12-3 y 14-3, podemos escribir la velocidad de reacción de la siguiente manera.

$$\beta = \frac{d\alpha}{dT} = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad \text{Ec. 15-3}$$

3.9. Modelado de reacción

El modelo de reacción ($f(\alpha)$) que forma parte del triplete cinético (A, E, $f(\alpha)$), especifica el mecanismo de potencial de degradación térmica de la reacción debido a que esta no sigue una cinética de primer orden, para evitar el uso ciego del modelo de reacción de primer orden, se estableció una relación para determinar el orden de la reacción, como se muestra en la ilustración 4-3.

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	$(1-\alpha)^3$	$\frac{(1-\alpha)^{-2} - 1}{2}$

Ilustración 4-3: Modelos de reacción considerados en reacciones de estado sólido.

Fuente: (Aboilkas, y otros, 2010)

Realizado por: Murillo, Paola, 2023.

Según (Aboilkas, y otros, 2010) y (Das, y otros, 2017), recomiendan usar el modelo de reacción R2 para el polietileno de alta densidad (HDPE) pues es el mejor que se ajusta con la materia prima en estudio ya que el modelo de contracción geométrica supone que la velocidad de degradación

inicia en la superficie y la velocidad se controla a través del progreso de la reacción, esto se debe a la molecularidad lineal del HDPE el cual se ajusta la modelo antes mencionado pues permite una ruptura fácil.

3.10. Método de Friedman (FR)

Este método isoconvencionales diferencial fue propuesto por Friedman (1964), se lo considera como el más general puesto que se basa directamente en la ecuación 15-3 y su logaritmo es:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + \ln(f(\alpha)) \quad \text{Ec. 16-3}$$

Para f(x) aplicamos el modelo de reacción R2 la ecuación final sería:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + \ln(2(1 - \alpha)^{1/2}) \quad \text{Ec. 17-3}$$

Trabajamos con un rango de grados de avance (x) donde el ajuste lineal sea apropiado esto lo realizamos para poder calcular E, para realizar el ajuste lo representamos de la siguiente manera en función de α :

$$\frac{d\alpha}{dt} \text{ o } \beta \frac{d\alpha}{dt}$$

Utilizamos la ecuación de Friedman 17-3, empezamos graficando $1/T$ vs $\ln(d\alpha/dt)$, en donde obtenemos la energía de activación (E) y el factor pre-exponencial (A) a partir de la pendiente (m) y el punto de orden respectivamente.

3.11. Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Estamos presente nuevamente ante un método isoconvencional integral como es el de KAS, el cual se obtiene mediante otro ajuste integral de la ecuación 15-3 esta ecuación estándar se puede representar de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} d(T) \quad \text{Ec. 18-3}$$

En donde tenemos la siguiente relación:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) \quad \text{Ec. 19-3}$$

Integramos con las siguientes condiciones $\alpha = 0$ en $T = T_0$, y se obtiene la siguiente igualdad:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-\frac{E}{RT})} d(T) \quad \text{Ec. 20-3}$$

En esencia, el método presupone que A , $f(\alpha)$ y E son independiente de T mientras que A y E son independientes de α , por consiguiente, la ecuación 20-3 puede ser integrada de la siguiente manera:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta T} \left[\frac{e^{(-\frac{E}{RT})}}{\frac{E}{RT}} - \int_{-\infty}^{\frac{E}{RT}} \frac{e^{(-\frac{E}{RT})}}{\frac{E}{RT}} d(T) \right] \quad \text{Ec. 21-3}$$

Se define como:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{e^{(-\frac{E}{RT})}}{\frac{E}{RT}} - \int_{-\infty}^{\frac{E}{RT}} \frac{e^{(-\frac{E}{RT})}}{\frac{E}{RT}} d(T) \quad \text{Ec. 22-3}$$

Remplazamos $P(E/RT)$ en la ecuación 21-3:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta T} P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Ec. 23-3}$$

Aplicamos logaritmos a ambos lados:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{\beta T}\right) + \ln P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Ec. 24-3}$$

El modelo mencionado se basa en la aproximación de Coats – Redfern (1964), la cual establece:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{e^{(-\frac{E}{RT})}}{\left(\frac{E}{RT_m}\right)^2} = \frac{R^2 T^2 e^{(-\frac{E}{RT})}}{E^2} \quad \text{Ec. 25-3}$$

Donde:

T_m : temperatura máxima de degradación

Relacionamos las ecuación 24-3 y 25-3:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AR}{R}\right) + \ln\frac{T_{m^2}}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad \text{Ec. 26-3}$$

Para determinar los parámetros cinéticos A y E, se calculan a partir de graficar $\frac{(1-(1-\alpha)^2)^{\frac{1}{2}}}{T_{m^2}}$ vs $1/T$; de esta manera se obtiene la energía de activación (E) y el factor pre-exponencial (A), a partir de la pendiente y el punto de la ordenada respectivamente.

CAPÍTULO IV

4. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS

4.1. Validación estadística de los métodos cinéticos

Con los resultados obtenidos de los métodos tanto de FR como de KAS se procedió a realizar el ajuste el cual consiste en una validación y nivelación de los modelos mencionados, mediante parámetros estadísticos que nos permitan relaciona los datos experimentales con los calculados o su vez ajustados.

$$FOE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{dx_{i_{exp}}}{dt} - \frac{dx_{i_{cal}}}{dt} \right)^2}{N} \quad \text{Ec. 1-4}$$

Se realizó el ajuste de los modelos con respecto a los experimentales de tal manera que se aplicó el indicador estadístico: media del error absoluto, pues los residuos fueron mínimos ya que se logró el ajuste de la mejor manera y por ende el error absoluto se aproximó a cero. Se utilizó la herramienta SOLVER la cual se encuentra en Microsoft Excel en el apartado de datos, podemos realizar la medio FOE las variables que se utilizaran para el ajuste será el factor pre-exponencial (A) y la energía de activación (Ea).

Prueba F para varianzas de dos muestras		
	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Media	0,004551725	0,000324933
Varianza	6,48106E-05	7,24017E-07
Observaciones	17	17
Grados de libertad	16	16
F	89,51526755	
P(F<=f) una cola	1,33286E-12	
Valor crítico para F (una cola)	2,333483627	

Ilustración 1-4: FOE

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

4.2. Análisis de resultado FR

A partir de la pendiente y la ordenada se calcularon los parámetros cinéticos para la regresión lineal a la rampa de calentamiento mencionada anteriormente mediante el modelo de FR, como se puede observar en la tabla 1-4.

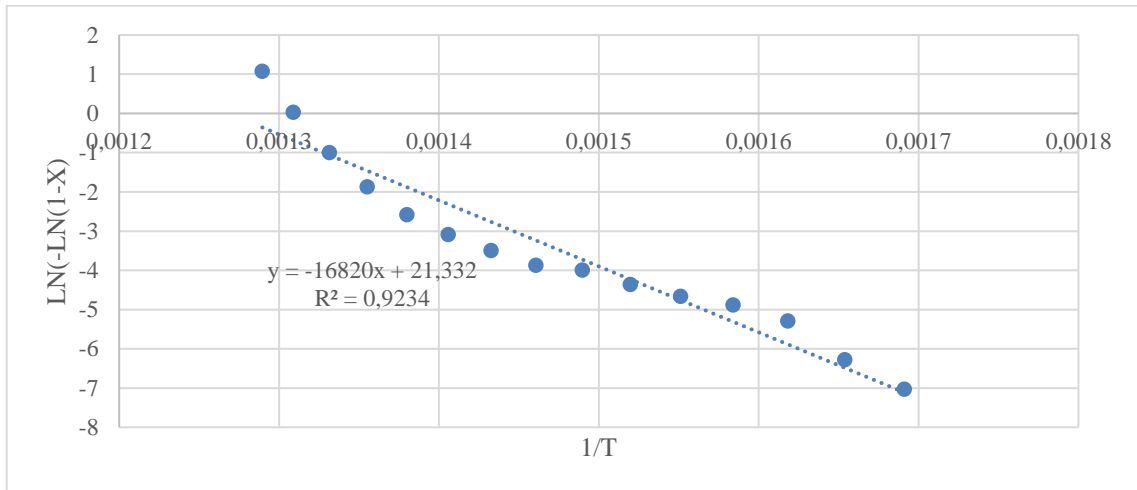


Ilustración 2-4: Modelo de Friedman, regresión lineal de la cinética de degradación a 20 °C/min

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

Tabla 1-4: Parámetros cinéticos calculados a partir de FR

β (°C min ⁻¹)	Regresión lineal	E (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R ²
20	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = a - \frac{b}{T}$	139,8414	1.838X10 ⁹	0.9234

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

4.2.1. Ajuste y validación estadística de Friedman

Después de aplicar SOLVER para ajustar el modelo isoconversional de FR con los datos experimentales se obtuvo los siguientes resultados:

Tabla 2-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir de FR con SOLVER

β (°C min ⁻¹)	Modelo	Regresión lineal	E (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	FOE
20	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = a - \frac{b}{T}$	139,8414	1.8376×10^9	$1.3328e^{-12}$
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = a - \frac{b}{T}$	163,0973	2.6966×10^{10}	

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

Se realizó la comparación entre el DTG experimental y el DTG ajustado del modelo cinético de Friedman, luego de realizar el ajuste de reducción de la media de error absoluto, como se puede apreciar en la ilustración 3-4

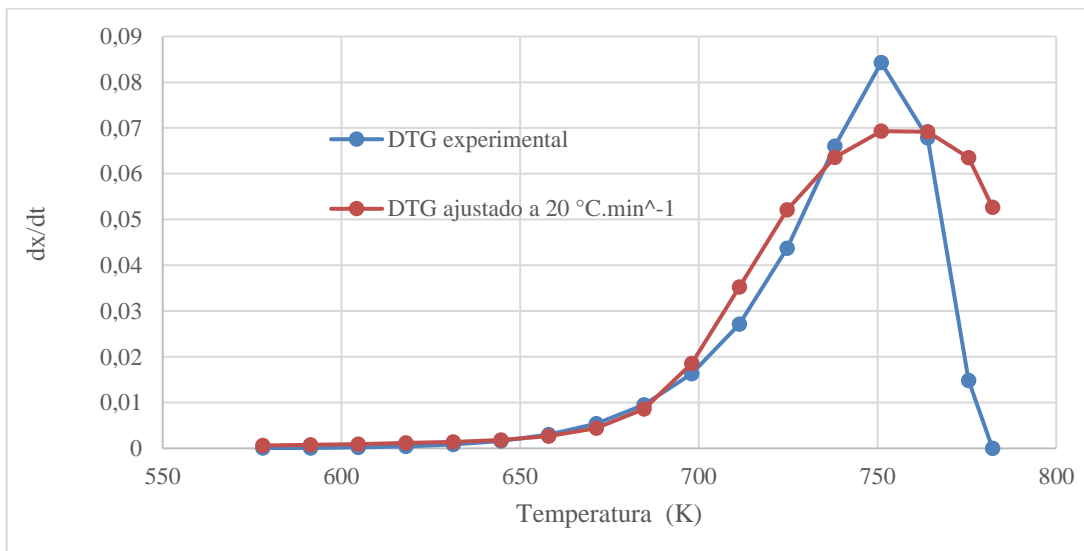


Ilustración 3-4: Ajuste del modelo de Friedman para 20 °C/min

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

4.3. Análisis de resultado de KAS

Podemos observar en la ilustración la regresión lineal de la cinética de degradación térmica del polietileno de alta densidad (HDPE) a una tasa de calentamiento de 20 °C/min

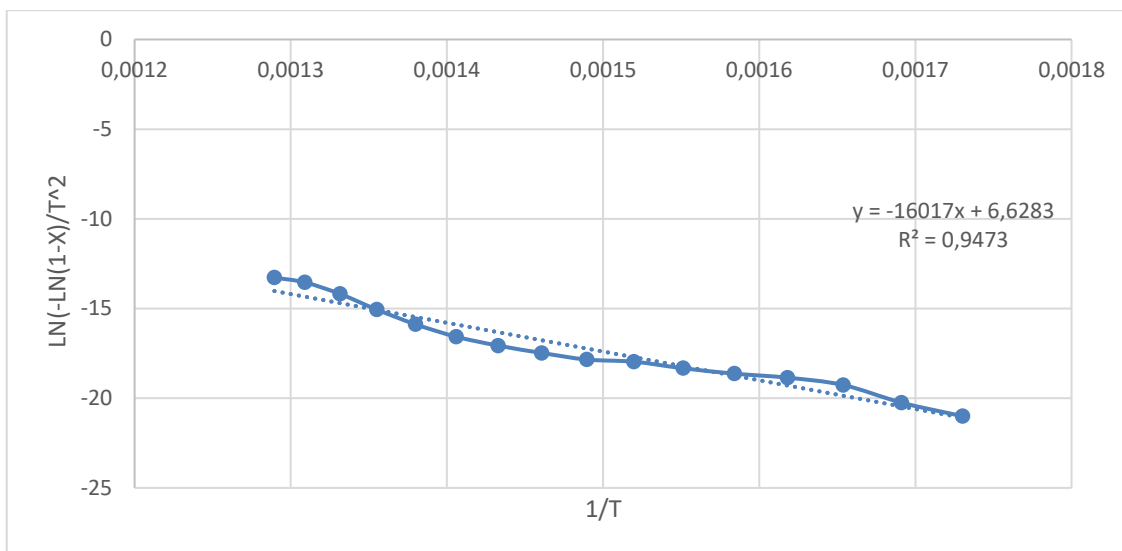


Ilustración 4-4: Modelo de KAS, regresión lineal de la degradación térmica para 20°C/min
Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

A partir de la pendiente y la ordenada se calcularon los parámetros cinéticos para la regresión lineal a la rampa de calentamiento mencionada anteriormente mediante el modelo de KAS, como se puede observar en la tabla 3-4.

Tabla 3-4: Parámetros cinéticos calculados a partir de KAS

β (°C min ⁻¹)	Regresión lineal	E (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R ²
20	$\ln\left(\frac{(1 - (1 - \alpha)^{0.5}}{T_m^2}\right) = a - \frac{b}{T}$	69,9207	2.0382×10^2	0.9473

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

4.3.1. Ajuste y validación estadística de KAS

Los resultados del modelo KAS se muestran después de aplicar SOLVER para modificar el modelo con los datos del experimento, se obtuvo los siguientes resultados:

Tabla 4-4: Parámetros cinéticos ajustados a partir de KAS con SOLVER

β (°C.min-1)	Modelo	Regresión lineal	E (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	FOE
20	Calculado	$\ln\left(\frac{(1 - (1 - \alpha)^{0.5})}{T_m^2}\right)$ $= a - \frac{b}{T}$	69,9207	2.0382×10^2	$1.3328e^{-12}$
	Ajustado	$\ln\left(\frac{(1 - (1 - \alpha)^{0.5})}{T_m^2}\right)$ $= a - \frac{b}{T}$	166,0712	4.3904×10^{10}	

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

La media de error absoluto se acerca más a cero en ambos modelos utilizando. Se realizó la comparación entre el DTG experimental y el DTG ajustado del modelo cinético de KAS, luego de realizar el ajuste de reducción de la media de error absoluto, como se puede apreciar en la ilustración 4-4.

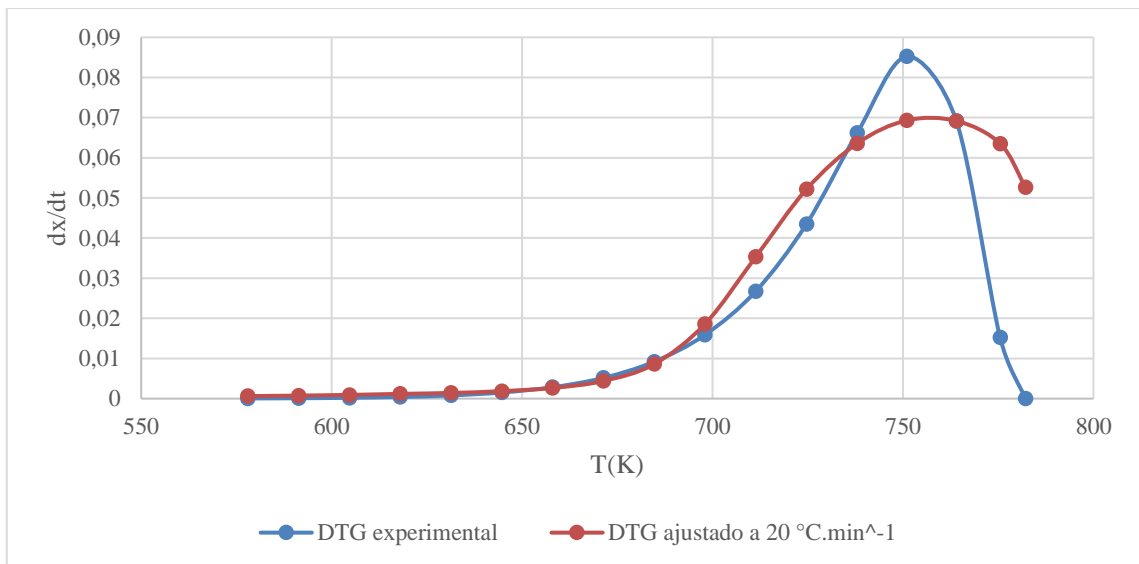


Ilustración 5-4: Ajuste del modelo de KAS para 20°C/min

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

4.4. Comparación de resultados entre los modelos de Friedman (FR) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Tabla 5-4: Parámetros cinéticos de los modelos de FR y KAS

Modelo	Condición experimental	RESULTADOS			
	Tasa de calentamiento β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Tmax (K)	Energía de activación E (kJmol^{-1})	Factor pre exponencial A (s^{-1})	Modelo de Reacción
FR	20	764	163,0973	2.6965×10^{10}	R2
KAS			166,071236	4.3904×10^{10}	R2

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

Tabla 6-4: Parámetros cinéticos de los modelos de FR y KAS para 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Modelo	E (kJmol^{-1})	A (s^{-1})	R^2
FR	163,0973	2.6965×10^{10}	0.9234
KAS	166,071236	4.3906×10^{10}	0.9473

Realizado por: Murillo, Paola, 2024

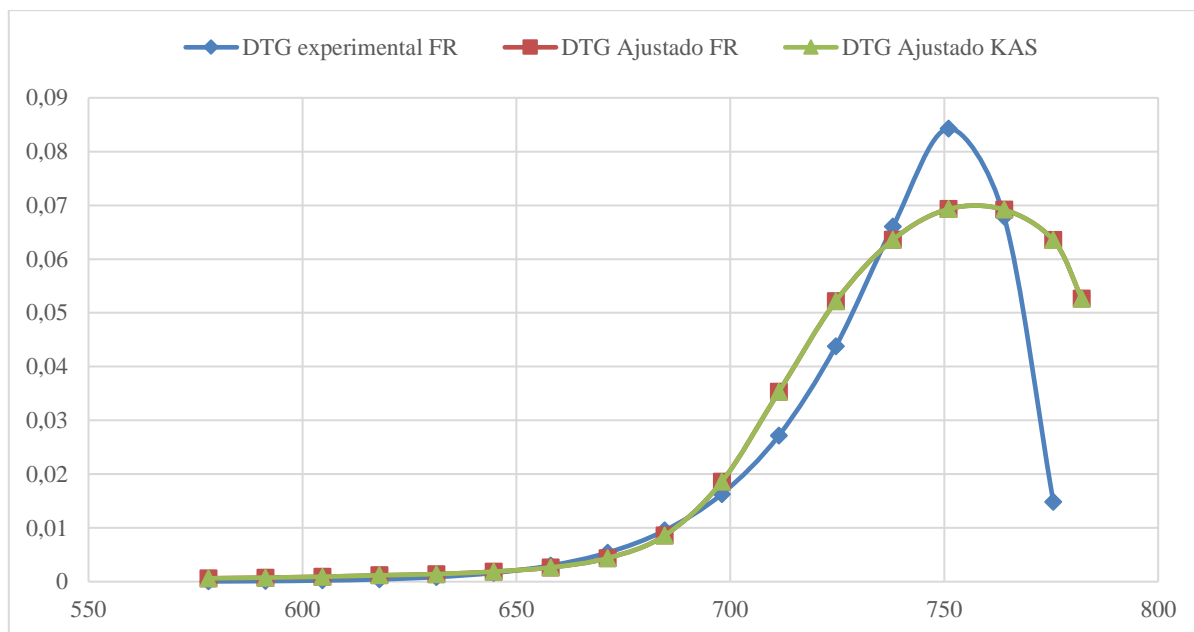


Ilustración 6-4: Comparación de los podemos de FR Y KAS a 20 °C/min

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

4.5. Aceptación de hipótesis.

Los resultados revelan que al haber realizado la degradación térmica de HDPE en condiciones de gasificación mediante termogravimetría se logró calcular los parámetros cinéticos de la degradación térmica aceptando así la hipótesis de la presente investigación de igual manera se realizó la validación estadística la cual nos dice que el valor ajustado debe ser menor al valor calculado es decir si dicho valor es menor a 0.05 se dará por hecho que el modelo es completo, para el cual se obtuvo un valor $1.3328e^{-12}$ para una tasa de calentamiento de 20 °C min^{-1} concluyendo así que los resultados obtenidos son óptimos.

4.6. Análisis Termogravimétrico (TG y DTG)

Para el análisis termogravimétrico se empleó el equipo TGA 1 STAR System de marca METTLER TOLEDO, el cual tiene la capacidad de analizar hasta 20 mg de muestra con una precisión de ± 0.001 mg el mismo que se lo puedo localizar en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador. Se realiza la inyección de Nitrógeno con un flujo de 20 ml/min para la degradación térmica a una tasa de calentamiento de 20 °C/min para una atmósfera inerte, desde la temperatura ambiente hasta 800°C. Como se muestra en la ilustración 7-4, los resultados del análisis termogravimétrico TG muestran la pérdida de masa del polietileno de alta densidad (HDPE) frente al tiempo y la temperatura.

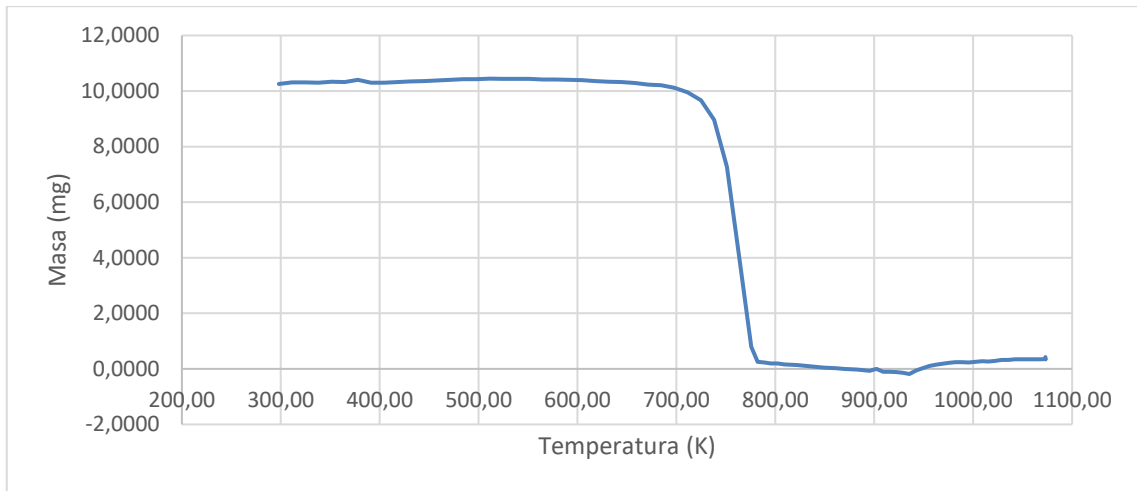


Ilustración 7-4: TG de HDPE a una tasa de calentamiento de 20 °C/min
Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

En base al mismo análisis termogravimétrico podemos observar la derivada de la curva de la pérdida de masa con respecto a la temperatura DTG, podemos apreciar el pico de mayor degradación con la rampa de calentamiento en estudio la cual es de 20 °C min^{-1} , siendo la temperatura como mayor degradación de 764 K o 491 °C, esto lo podemos observar en la ilustración 8-4, se aprecia que se obtuvieron resultados muy similares a los presentados por (Rodríguez Luna, 2019) y (Das, y otros, 2017).

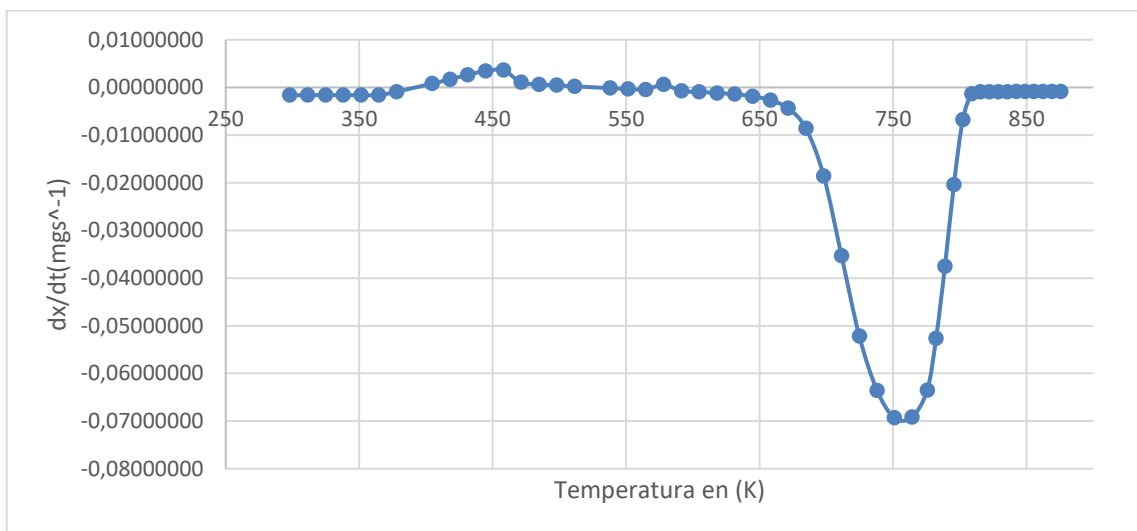


Ilustración 8-4: DTG de HDPE a una tasa de calentamiento de 20 °C/min
Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

En la ilustración 9-4 podemos observar la conversión del polietileno de alta densidad HDPE para una tasa de calentamiento de 20 °C/min con respecto del tiempo. Presentando un tiempo de residencia de 13.4 minutos para una conversión aproximada del 94 %, considerando que la

temperatura máxima son 764 K se realiza el análisis del efecto de la tasa de calentamiento aplicada concluyendo que a mayor tasa de calentamiento el tiempo de residencia será menor y la temperatura máxima de degradación mayor, hasta llegar a una conversión constante.

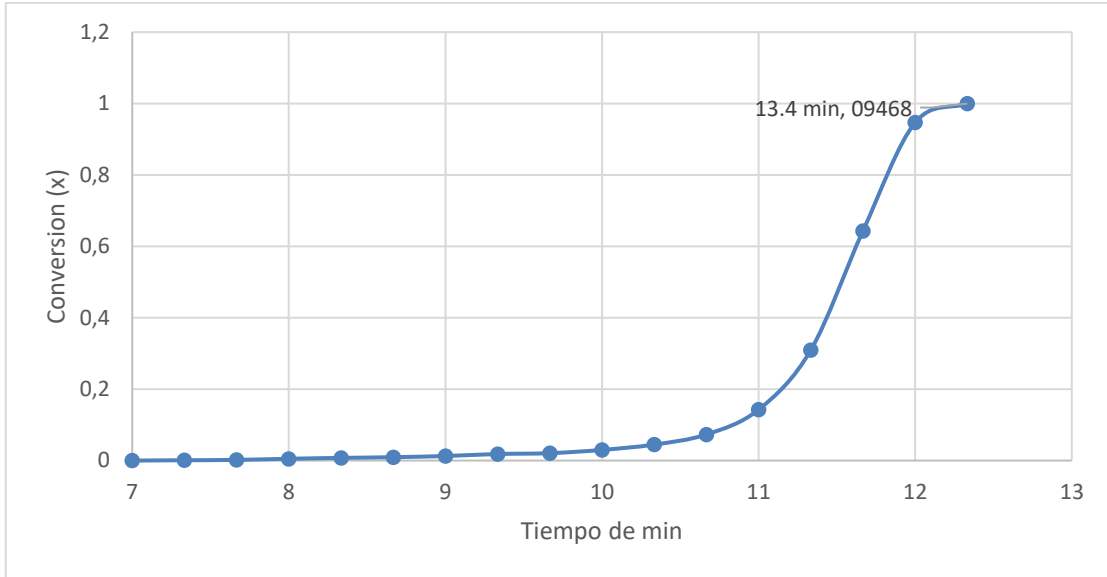


Ilustración 9-4: Conversión del HDPE a una tasa de calentamiento de 20 °C/min
Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

4.7. Productos obtenidos en la pirolisis de HDPE con gasificación

Tabla 7-4: Productos obtenidos de la degradación térmica de HDPE para 20 °C/min

N°	Tr (min)	Molécula identificada	Probabilidad	Porcentaje relativo (%)
1	3.575	Nitrógeno	49.2	19.374
2	4.395	Etileno	55.6	80.413
3	24.147	1-Decene	17.2	0.042
4	24.302	Decane	13.2	0.019
5	27.627	1-Decene	6.41	0.097
6	27.76	Undecane	8.36	0.056

Realizado por: Murillo, Paola, 2024.

4.8. Espectrómetro de masa del producto en abundancia

En la ilustración 10-4 se observa el producto de la degradación térmica del HDPE con una masa en el pico más alto de 28.0313002 g/mol por ende podemos decir el ion de etileno se encuentra en mayor abundancia, para poder determinar que se trata de etileno se realizó un análisis de los picos de fragmentación los cuales nos ayudan a identificar la masa de la molécula en cuestión.

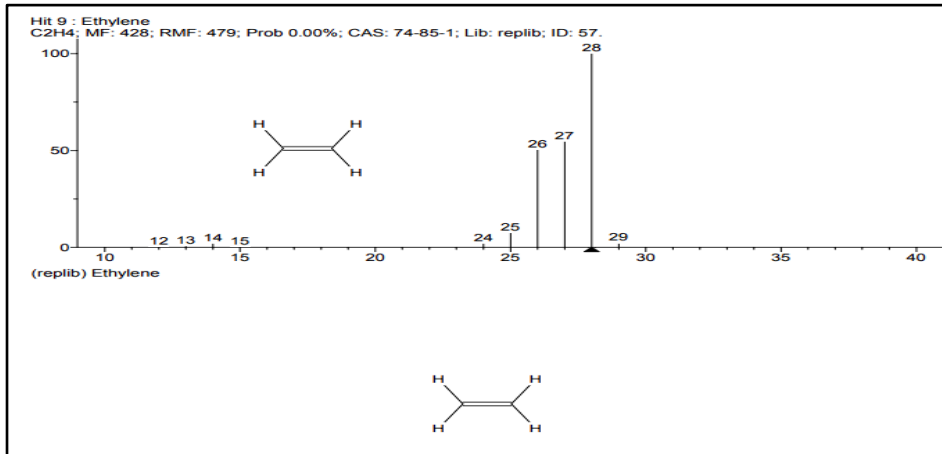


Ilustración 10-4: Espectrómetro de masa de etileno.
Realizado por: Murillo, Paola, 2023.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Se analizó del proceso pirólisis de polietileno de alta densidad (HDPE) en condiciones de gasificación siendo efectivo el mencionado proceso para la conversión el polietileno de alta densidad en una mezcla gaseosa obteniendo el producto con mayor probabilidad el etileno.
- Se determinó mediante revisión bibliográfica las condiciones del proceso de gasificación de polietileno de alta densidad (HDPE) siendo estas cruciales tanto para los resultados esperados como para la comparación con otros estudios realizados a las condiciones estipuladas.
- Se realizó el proceso de pirólisis-gasificación de las muestras obtenidas del polietileno de alta densidad mediante termogravimetría determinando que los factores que influyen directamente en el proceso y en los productos finales son la temperatura (T), rampa de calentamiento (β), el tipo de gasificante, y el tiempo de residencia.
- Se analizó el proceso de pirólisis en condiciones de gasificación con una rampa de calentamiento de $20^{\circ}\text{min}^{-1}$ concluyendo que la tasa de calentamiento va a influir directamente en el análisis termogravimétrico pues mientras mayor sea la tasa de calentamiento menor será la energía de activación (E), el factor pre exponencial (A) y la temperatura máxima de degradación será mayor.
- Se determinó la cinética química del proceso de pírolisis en condiciones de gasificación mediante dos modelos el de FR y KAS siendo ambos isoconversionales el uno diferencial el otro integral respectivamente, los métodos mencionados son muy útiles para calcular la cinética de degradación térmica del material en estudio por ultimo podemos concluir que el modelo más adecuado para el proceso de pirólisis en condiciones de gasificación del HDPE es el modelo de KAS pues tiene mayor aproximación a 1 su R^2 .

- Se concluyó que los dos modelos aplicados para la determinación de la cinética de degradación son aceptables teniendo parámetros cinéticos muy acercados en comparación con la revisión de otros estudios realizados.
- Se realizó el análisis estadístico para la determinación de la variabilidad de dos muestras obteniendo el valor de $P = 1.3328e^{-12}$ lo cual sugiere que existe una evidencia estadística que nos permite rechazar la igualdad de varianzas, es decir la varianzas entre ambas muestras son diferentes.

5.2. Recomendaciones

- Para obtener una correcta muestra de polietileno de alta densidad (HDPE) es necesario desinfectarle el envase del cual se va a obtener la muestra luego de esto utilizar un bisturí de esta manera obtendremos una muestra uniforme.
- Realizar una búsqueda exhaustiva para poder determinar la condiciones de análisis ya que estas son cruciales para los productos finales.
- Utilizar unidades que se manejan en este tipo de estudios para poder hacer una comparación adecuada y evita errores.

BIBLIOGRAFÍA

1. **ABOILKAS, A; ET AL. 2010.** Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. 2010.
2. **AIMPLAS. 2024.** AIMPLAS. [En línea] 14 de 01 de 2024. <https://www.aimplas.es/blog/pirolisis-el-metodo-termoquimico-para-la-transformacion-sostenible-de-los-residuos/>.
3. **ARANZAZUR; ET AL. 2013.** Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión". s.l. : Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 2013. 1692-3324, págs. 112-130.
4. **BEJARANO , CARLOS ALEJANDRO . 2021.** Determinación de la cinética química para la degradación térmica del policloruro de vinilo (pvc) reciclado por medio de un tratamiento dinámico a tres tasas de calentamiento. 2021.
5. **BOCKHORN H; ET AL. 1998.** Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, págs. 5-9.
6. **CARRANZA, R; ET AL.** Nada es para siempre. Química de la degradación de los materiales. 2010.
7. **CARRIER, M; ET AL. 2011.** Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. 2011.
8. **CHHABRA, V; ET AL. 2016.** Kinetics of Pyrolysis of Mixed Municipal Solid Waste- A Review. Diciembre de 2016.
9. **CONDESA F; ET AL. 1996.** Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados. 1996.
10. **CONTRERAS CANTEROS , FRANCISCO EDUARDO . 2014.** ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIETILENO EN UN Reactor semi-batch. 2014.

11. **DAS, P; & TIWARI, P. 2017.** Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. 2017. ISSN 0040-6031.
12. **DONOSO QUIMBITA, CATHERINE ISABEL. 2019.** Evaluación de la reacción de descomposición. Riobamba, ecuador : s.n., 07 de 2019. 15-20, págs. 15-18.
13. **DÍAZ MAEZTU, MARTA. 2016.** *Obtención de combustibles a través de la pirólisis de plásticos de desecho.* 2016.
14. **INGRUP, LATAM. 2023.** Desarrollo sostenible del plástico. [En línea] 20 de 02 de 2023. <https://www.linkedin.com/pulse/desarrollo-sostenible-del-pl%C3%A1stico-ingrup-latam/?originalSubdomain=es>.
15. **JARAMILLO UVIDIA, RENEE NICKOLE. 2020.** Estudio Cinético de la descomposición térmica del polietileno de alta densidad (HDPE) reciclado a diferentes tasas de calentamiento. 2020.
16. **KHEDRI, S; & ELYASI, S. 2016.** Kinetic analysis for thermal cracking of HDPE: A new isoconversional approach. 2016. ISSN 0141-3910.
17. **LERA, SUSANA MARTÍNEZ. 2014.** Modelado y análisis de sistemas de cogasificación de biomasa y residuos plásticos. 2014.
18. **MASTALSKI, ISACC A. 2023.** On the Intrinsic Kinetics of Polyethylene Pyrolysis. 2023.
19. **MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO. 2018.** Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. [En línea] 2018. [Citado el: 17 de 05 de 2023.] <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Pirolisis.aspx>.
20. **OTHMAN, N; & SHAMSUDDIN, A. 2003.** Coal combustion studies using thermogravimetric analysis. 2003.

21. **ROCA GIRÓN , IVÁN. 2005.** Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del polietileno de alta densidad (pead). Guatemala : universidad de san carlos de guatemala, septiembre de 2005.
22. **RODRÍGUEZ LUNA , LUIS ALEJANDRO . 2019.** Producción de combustible por pirólisis de desechos plásticos. 2019.
23. **UNITED NATIONS.** Día Mundial del Medio Ambiente | Naciones Unidas. *United Nations*. [En línea] <https://www.un.org/es/observances/environment-day>.
24. **Wall, A; et al.** *The Depolymerization of Polymethylene and Polyethylene*. 1954.
25. **WIDMANN, G. 2001.** Información TA: Interpretación de curvas TGA . *Polymer Degradation and Stability*. 2001. ISSN 0141-3910. .



ANEXOS

ANEXO A RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DEL HDPE (TGA)

TGA											
N°	ts (°C)	ts (K)	Value (mg)	N°	ts (°C)	ts (K)	Value (mg)	N°	ts (°C)	ts (K)	Value (mg)
1	25,00	298,00	10,2585	33	451,66	724,66	9,6717	65	689,16	962,16	0,1440
2	38,33	311,33	10,3069	34	465,00	738,00	8,9656	66	695,83	968,83	0,1801
3	51,67	324,67	10,3080	35	478,00	751,00	7,2724	67	702,50	975,50	0,2232
4	65,00	338,00	10,2980	36	491,00	764,00	3,8771	68	709,16	982,16	0,2350
5	78,33	351,33	10,3348	37	502,50	775,50	0,7945	69	715,83	988,83	0,2351
6	91,66	364,66	10,3233	38	509,16	782,16	0,2539	70	722,50	995,50	0,2336
7	105,00	378,00	10,3987	39	515,83	788,83	0,2251	71	729,16	1002,16	0,2518
8	118,33	391,33	10,3000	40	522,50	795,50	0,1995	72	735,83	1008,83	0,2760
9	131,67	404,67	10,3000	41	529,16	802,16	0,1890	73	742,50	1015,50	0,2690
10	145,00	418,00	10,3188	42	535,83	808,83	0,1636	74	749,16	1022,16	0,2868
11	158,33	431,33	10,3409	43	542,50	815,50	0,1434	75	755,83	1028,83	0,3171
12	171,67	444,67	10,3561	44	549,16	822,16	0,1337	76	762,50	1035,50	0,3234
13	185,00	458,00	10,3790	45	555,83	828,83	0,1102	77	769,16	1042,16	0,3449
14	198,33	471,33	10,4080	46	562,50	835,50	0,0930	78	775,83	1048,83	0,3469
15	211,67	484,67	10,4250	47	569,16	842,16	0,0726	79	782,50	1055,50	0,3479
16	225,00	498,00	10,4324	48	575,83	848,83	0,0473	80	789,16	1062,16	0,3457
17	238,33	511,33	10,4466	49	582,50	855,50	0,0382	81	795,83	1068,83	0,3469
18	251,66	524,66	10,4423	50	589,16	862,16	0,0257	82	800,00	1073,00	0,3548
19	265,00	538,00	10,4344	51	595,83	868,83	0,0016	83	800,00	1073,00	0,3449
20	278,33	551,33	10,4370	52	602,50	875,50	-0,0075	84	800,00	1073,00	0,3500
21	291,67	564,67	10,4103	53	609,16	882,16	-0,0246	85	800,00	1073,00	0,3422
22	305,00	578,00	10,4140	54	615,83	888,83	-0,0459	86	800,00	1073,00	0,3505
23	318,33	591,33	10,4050	55	622,50	895,50	-0,0663	87	800,00	1073,00	0,3570
24	331,66	604,66	10,3949	56	629,16	902,16	-0,0884	88	800,00	1073,00	0,3660
25	345,00	618,00	10,3630	57	635,83	908,83	-0,1023	89	800,00	1073,00	0,3700
26	358,33	631,33	10,3373	58	642,50	915,50	-0,1059	90	800,00	1073,00	0,3721
27	371,67	644,67	10,3180	59	649,16	922,16	-0,1202	91	800,00	1073,00	0,3895
28	385,00	658,00	10,2844	60	655,83	928,83	-0,1406	92	800,00	1073,00	0,3920
29	398,33	671,33	10,2277	61	662,50	935,50	-0,1857	93	800,00	1073,00	0,4073
30	411,67	684,67	10,2039	62	669,16	942,16	-0,0588	94	800,00	1073,00	0,4240
31	425,00	698,00	10,1106	63	675,83	948,83	0,0194	95	800,00	1073,00	0,4227
32	438,33	711,33	9,9590	64	682,50	955,50	0,1038	96	800,00	1073,00	0,4557

ANEXO B: RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DEL HDPE (DTG)

DTG								
N°	ts (°C)	Value (mg)	N°	ts (°C)	Value (mg)	N°	ts (°C)	Value (mg)
1	25,00	-0,00161908	31	451,66	-0,05215930	61	675,83	0,00240525
2	38,33	-0,00161908	32	465,00	-0,06359550	62	682,50	0,00250879
3	51,67	-0,00161908	33	478,00	-0,06930990	63	689,16	0,00237091
4	65,00	-0,00161908	34	491,00	-0,06918500	64	695,83	0,00187795
5	78,33	-0,00161908	35	502,50	-0,06352190	65	702,50	0,00140019
6	91,66	-0,00161908	36	509,16	-0,05266490	66	709,16	0,00101957
7	105,00	-0,00089634	37	515,83	-0,03750580	67	715,83	0,00073974
8	131,67	0,00081398	38	522,50	-0,02043190	68	722,50	0,00063823
9	145,00	0,00171433	39	529,16	-0,00679528	69	729,16	0,00057631
10	158,33	0,00265894	40	535,83	-0,00136041	70	735,83	0,00059856
11	171,67	0,00345435	41	542,50	-0,00095861	71	742,50	0,00067385
12	185,00	0,00360857	42	549,16	-0,00094077	72	749,16	0,00068803
13	198,33	0,00106273	43	555,83	-0,00092024	73	755,83	0,00064263
14	211,67	0,00064739	44	562,50	-0,00091110	74	762,50	0,00052832
15	225,00	0,00045783	45	569,16	-0,00088875	75	769,16	0,00046109
16	238,33	0,00023356	46	575,83	-0,00087675	76	775,83	0,00035115
17	265,00	-0,00014173	47	582,50	-0,00085500	77	782,50	0,00020445
18	278,33	-0,00029404	48	589,16	-0,00084092	78	789,16	0,00010688
19	291,67	-0,00047669	49	595,83	-0,00085506	79	800,00	0,00012864
20	305,00	0,00062069	50	602,50	-0,00085341	80	800,00	0,00017360
21	318,33	-0,00074944	51	609,16	-0,00083301	81	800,00	0,00024687
22	331,66	-0,00092022	52	615,83	-0,00084263	82	800,00	0,00030228
23	345,00	-0,00117823	53	622,50	-0,00081189	83	800,00	0,00037894
24	358,33	-0,00140840	54	629,16	-0,00087781	84	800,00	0,00041376
25	371,67	-0,00186323	55	635,83	-0,00071118	85	800,00	0,00045708
26	385,00	-0,00265568	56	642,50	-0,00026455	86	800,00	0,00051097
27	398,33	-0,00438454	57	649,16	0,00033090	87	800,00	0,00051097
28	411,67	-0,00859155	58	655,83	0,00099035	88	800,00	0,00051097
29	425,00	-0,01857610	59	662,50	0,00154405	89	800,00	0,00051097
30	438,33	-0,03530000	60	669,16	0,00202937	90	800,00	0,00051097

ANEXO C: AJUSTE DE DATOS PARA EL MODELO DE FR

T	T	TGA	DTG	ABS DTG	ALFA	x	y	DE(K)	
C	K	mg(mgs^-1)	mg(mgs^-1)	mg(mgs^-1)	X	1/T	LN(-LN(1-X))	dx/dt=(1-x).A.exp(-Ea/R.T)	De-Dc^2
305	578	10,414	0,00062069	0,00062069	0	0,001730104		4,90859E-05	3,26731E-07
318,33	591,33	10,405	-0,000749438	0,000749438	0,000885818	0,001691103	-7,028555914	0,000105401	4,14784E-07
331,66	604,66	10,3949	-0,000920216	0,000920216	0,001879903	0,001653822	-6,27559454	0,000218793	4,91995E-07
345	618	10,363	-0,00117823	0,00117823	0,005019636	0,001618123	-5,291882848	0,000439346	5,45949E-07
358,33	631,33	10,3373	-0,0014084	0,0014084	0,007549138	0,001583958	-4,882535359	0,000856599	3,04485E-07
371,67	644,67	10,318	-0,00186323	0,00186323	0,009448726	0,001551181	-4,657132303	0,001626255	5,6157E-08
385	658	10,2844	-0,00265568	0,00265568	0,01275578	0,001519757	-4,35535873	0,003002346	1,20177E-07
398,33	671,33	10,2277	-0,00438454	0,00438454	0,018336434	0,00148958	-3,989626242	0,005396239	1,02353E-06
411,67	684,67	10,2039	-0,00859155	0,00859155	0,02067893	0,001460558	-3,868210282	0,009512984	8,4904E-07
425	698	10,1106	-0,0185761	0,0185761	0,029861911	0,001432665	-3,496051364	0,0162878	5,23632E-06
438,33	711,33	9,959	-0,0353	0,0353	0,044783024	0,001405817	-3,083105227	0,027155742	6,63289E-05
451,66	724,66	9,6717	-0,0521593	0,0521593	0,073060305	0,001379957	-2,578776517	0,043765003	7,04642E-05
465	738	8,9656	-0,0635955	0,0635955	0,142557652	0,001355014	-1,872093543	0,066037974	5,96568E-06
478	751	7,2724	-0,0693099	0,0693099	0,309209555	0,001331558	-0,994471853	0,084288539	0,00022436
491	764	3,8771	-0,069185	0,069185	0,643389337	0,001308901	0,030636543	0,067865539	1,74098E-06
502,5	775,5	0,7945	-0,0635219	0,0635219	0,946791862	0,001289491	1,076211224	0,014818289	0,002372042
509,16	782,16	0,2539	-0,0526649	0,0526649	1	0,001278511		0	0,002773592
									0,000324933
			m	19617,1851	16819,9932	E activacion	163,0972769		
			b	24,01782762	21,33171087	A	26965594527		
			R	0,008314	kJ/mol.K	e	2,718281828		
						Tmax	273	K	

ANEXO D: AJUSTE DE DATOS PARA EL MODELO DE KAS

T	T	TGA	DTG	ABS DTG	ALFA	x	y	DE(K)	
C	K	mg(mgs^-1)	mg(mgs^-1)	mg(mgs^-1)	X	1/T	LN(-LN(1-X)/T^2)	dx/dt=(1-x).A.exp(-Ea/R.T)	De-Dc^2
305	578	10,414	0,00062069	0,00062069	0	0,0017301		4,30413E-05	3,33678E-07
318,33	591,33	10,405	-0,00074944	0,00074944	0,00088582	0,0016911	-20,99906022	9,37198E-05	4,29966E-07
331,66	604,66	10,3949	-0,00092022	0,00092022	0,0018799	0,00165382	-20,24634768	0,000197157	5,22814E-07
345	618	10,363	-0,00117823	0,00117823	0,00501964	0,00161812	-19,26342341	0,000400989	6,04104E-07
358,33	631,33	10,3373	-0,0014084	0,0014084	0,00754914	0,00158396	-18,85471196	0,000791426	3,80657E-07
371,67	644,67	10,318	-0,00186323	0,00186323	0,00944873	0,00155118	-18,62978754	0,001520244	1,1764E-07
385	658	10,2844	-0,00265568	0,00265568	0,01275578	0,00151976	-18,32884923	0,002838357	3,33707E-08
398,33	671,33	10,2277	-0,00438454	0,00438454	0,01833643	0,00148958	-17,96453209	0,005156859	5,96477E-07
411,67	684,67	10,2039	-0,00859155	0,00859155	0,02067893	0,00146056	-17,84371243	0,009185855	3,53198E-07
425	698	10,1106	-0,0185761	0,0185761	0,02986191	0,00143266	-17,47390376	0,015885408	7,23982E-06
438,33	711,33	9,959	-0,0353	0,0353	0,04478302	0,00140582	-17,06482031	0,026740428	7,32663E-05
451,66	724,66	9,6717	-0,0521593	0,0521593	0,0730603	0,00137996	-16,56796601	0,043496163	7,50499E-05
465	738	8,9656	-0,0635955	0,0635955	0,14255765	0,00135501	-15,88058024	0,066220546	6,89087E-06
478	751	7,2724	-0,0693099	0,0693099	0,30920956	0,00133156	-15,05580929	0,085233702	0,000253567
491	764	3,8771	-0,069185	0,069185	0,64338934	0,0013089	-14,18637342	0,069185	6,30338E-22
502,5	775,5	0,7945	-0,0635219	0,0635219	0,94679186	0,00128949	-13,53936941	0,015211639	0,002333881
509,16	782,16	0,2539	-0,0526649	0,0526649	1	0,00127851	-13,27713558	0	0,002773592
								0,020129443	0,000325109
	rampa de calentamiento			20					
			e	2,71828183		R	0,008314	kJ/mol.K	
			m	19974,8901		Ea	166,0712362	kJ/mol	
			b	15,7016646		Tmax	764	K	
		(e^b)(Ea.B)/R	A	4,3905E+10	K^-1	B	0,333333333		



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
CERTIFICADO DE CUMPLIMIENTO DE LA GUÍA PARA
NORMALIZACIÓN DE TRABAJOS DE FIN DE GRADO

Fecha de entrega: 21/ 04 / 2024

INFORMACIÓN DEL AUTOR


Nombres – Apellidos: Paola Gabriela Murillo Barahona

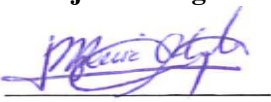
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL

Facultad: Ciencias

Carrera: Ingeniería Química

Título a optar: Ingeniera Química


Ing. Paul Gustavo Palmay Paredes, MSc
Director del Trabajo de Integración Curricular


Ing. Mónica Lilián Andrade Avalos, Mgs
Asesora del Trabajo de Integración Curricular