



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE RESIDUOS DE PLÁSTICO DE POLIPROPILENO

CARLA VIVIANA HARO VELASTEGUÍ

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

MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA APLICADA

RIOBAMBA - ECUADOR

Marzo 2021

© 2021, Carla Viviana Haro Velastegui

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

DERECHOS INTELECTUALES

Yo, CARLA VIVIANA HARO VELASTEGUI, declaro que soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en el Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, y que el patrimonio intelectual generado por la misma pertenece exclusivamente a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

CARLA VIVIANA HARO VELASTEGUÍ

No. Cédula: 060402364-8

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, CARLA VIVIANA HARO VELASTEGUI, declaro que el presente **Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo**, es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este proyecto de investigación de maestría.

Riobamba, Marzo 2021

CARLA VIVIANA HARO VELASTEGUI

C.I. 060402364-8

DEDICATORIA

Con la efusión más sentida en mi vida dedico a mis padres y hermanos, gracias a ustedes que me han apoyado incondicionalmente he logrado concluir un escalón más en mi vida profesional, han sido una pieza fundamental en este trayecto de esfuerzo y constancia.

A mis compañeros y amigos, quienes fueron un apoyo y sin esperar nada a cambio, me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos.

Carla

AGRADECIMIENTO

Que grato es reconocer que venimos de Dios, y que gracias a Él cosechando los triunfos frutos del esfuerzo.

Que importante es reconocer que el Instituto de Posgrados y Educación Continua de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, me ha permitido estudiar para lograr este triunfo. Mi sacrificio y el de mi familia, no tienen precio, como tampoco puede escatimarse valorar este logro que no es solo mío, es de mis padres Juan y Patricia y hermanos Fernando y Paul, que esperaron pacientes y con sacrificio esta conquista.

Gracias por todo y gracias a mis Maestros, quienes fueron los que impulsaron este trabajo, Dra. Carolina Montero por su dirección y guianza desde las aulas por sus recibidas exigencias que mejoran y garantizan científicamente este trabajo; al Ing. Hugo Solis M.Sc. que oportunamente apoyó el emprendimiento que ahora se encuentra reflejado en este trabajo y al Ing. Paul Palmay M.Sc. quién brindando su conocimiento, amistad y apoyo incondicional, me apoyo en cada paso dado desde el inicio de mis estudios hasta alcanzar la meta planteada. Mi reconocimiento a todos.

Carla

TABLA DE CONTENIDOS

	Páginas
RESUMEN	xvi
SUMMARY	xvii
CAPÍTULO I	
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Problema de investigación	1
1.1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.1.2. Formulación del problema	2
1.1.3. Sistematización del problema	2
1.1.4. Justificación de la investigación.....	2
1.1.5. Objetivos.....	4
1.1.5.1. Objetivo general.....	4
1.1.5.2. Objetivos específicos	4
1.1.6. Hipótesis	4
1.1.6.1. Hipótesis general.....	4
1.1.6.2. Hipótesis específicas.....	4
CAPÍTULO II	
2. MARCO DE REFERENCIA.....	5
2.1. Antecedentes del problema	5
2.2. Bases teóricas.....	6
2.2.1. Plásticos	6
2.2.1.1. Clasificación de los plásticos	7
2.2.2. Polipropileno.....	7
2.2.2.1. Estructura del polipropileno.....	8
2.2.2.2. Estructura molecular del polipropileno	9
2.2.3. Residuos plásticos.....	10
2.2.3.1. Gestión de los residuos plásticos.....	10
2.2.4. Pirólisis	11
2.2.4.1. Clasificación de la pirólisis	12

2.2.4.2.	Factores que intervienen en la pirólisis	14
2.2.4.3.	Productos de la pirólisis del plástico	17
2.2.5.	Análisis Termogravimétrico	17
2.2.6.	Catalizador	19
2.2.7.	Zeolita.....	19
2.2.8.	Zeolita ZSM-5	20
2.2.9.	Modelo cinético	20

CAPÍTULO III

3.	METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.....	22
3.1.	Tipo y diseño de investigación.....	22
3.3.1.	Tipo de investigación	22
3.3.2.	Diseño de investigación	22
3.4.	Métodos de investigación.....	22
3.5.	Población de estudio	23
3.6.	Unidad de análisis	23
3.7.	Selección de la muestra.....	23
3.8.	Técnica de recolección de datos primarios y secundarios	23
3.8.1.	Esquema del experimento	24
3.9.	Parte Experimental.....	24
3.9.1.	Análisis termogravimétrico.....	24
3.9.2.	Ensayos de pirólisis	25

CAPÍTULO IV

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
4.1.	Análisis termogravimétrico.....	26
4.1.1.	Porcentaje de pérdida de masa	26
4.1.2.	Modelado Cinético.....	28
4.1.3.	Modelo de Friedman	29
4.1.4.	Modelo Coast y Redfern	31
4.1.5.	Modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	32

4.1.6.	Modelo Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	34
4.1.7.	Modelo Horowitz-Metzger	36
4.2.	Análisis del reactor	37
4.2.1.	Rendimiento de la pirólisis	38
4.2.2.	Modelos	40
4.2.2.1.	Modelo de Friedman	41
4.2.2.2.	Modelo Coast y Redfern	42
4.2.2.3.	Modelo Kissinger–Akahira-Sunose	43
4.2.2.4.	Modelo Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	44
4.2.2.5.	Modelo Horowitz.....	45
4.2.3.	Función objetivo error (FOE).....	45
4.2.3.1.	Determinación función objetivo error al análisis DTG	46
4.2.3.2.	Determinación función objetivo error a datos de productos en el reactor.....	49
	CONCLUSIONES.....	50
	RECOMENDACIONES.....	52
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

	Páginas
Tabla 1-2: Propiedades físicas y químicas del polipropileno.....	8
Tabla 2-2: Temperaturas de descomposición de los plásticos	19
Tabla 3-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Coast y Redfern para TGA	32
Tabla 4-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Kissinger–Akahira–Sunose para TGA	33
Tabla 5-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Flynn - Wall - Ozawa para TGA.....	35
Tabla 6-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Horowitz -Metzger para TGA.....	36
Tabla 7-4: Condiciones de operación de Pirólisis Térmica en Reactor Batch.	38
Tabla 8-4: Rendimiento de la Pirólisis de muestras realizadas en el reactor	39
Tabla 9-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Friedman para datos del reactor a temperatura de 327 °C.....	41
Tabla 10-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Coast y Redfern para datos del reactor a 327°C	42
Tabla 11-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Kissinger–Akahira–Sunose para datos del reactor a 327°C.....	43
Tabla 12-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Flynn-Wall-Ozawa para datos del reactor a 327°C	44
Tabla 13-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Horowitz para datos del reactor	45
Tabla 14-4: Parámetros ajustados del ensayo sin catalizador (SC).....	46
Tabla 15-4: Parámetros ajustados del ensayo con catalizador recuperado (CR).....	47
Tabla 16-4: Parámetros ajustados del ensayo con catalizador comercial (CC).....	47
Tabla 1-2: Propiedades físicas y químicas del polipropileno.....	8
Tabla 2-2: Temperaturas de descomposición de los plásticos	19
Tabla 3-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Coast y Redfern para TGA	32
Tabla 4-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Kissinger–Akahira–Sunose para TGA	33
Tabla 5-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Flynn - Wall - Ozawa para TGA.....	35
Tabla 6-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Horowitz -Metzger para TGA.....	36
Tabla 7-4: Condiciones de operación de Pirólisis Térmica en Reactor Batch.	38
Tabla 8-4: Rendimiento de la Pirólisis de muestras realizadas en el reactor	39
Tabla 9-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Friedman para datos del reactor a temperatura de 327 °C.....	41

Tabla 10-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Coast y Redfern para datos del reactor a 327°C	42
Tabla 11-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Kissinger–Akahira-Sunose para datos del reactor a 327°C.....	43
Tabla 12-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Flynn-Wall-Ozawa para datos del reactor a 327°C	44
Tabla 13-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Horowitz para datos del reactor	45
Tabla 14-4: Parámetros ajustados del ensayo sin catalizador (SC).....	46
Tabla 15-4: Parámetros ajustados del ensayo con catalizador recuperado (CR).....	47
Tabla 16-4: Parámetros ajustados del ensayo con catalizador comercial (CC).....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1-2: Estructura del polipropileno	8
Figura 2-2: Estructura isotáctica del polipropileno	9
Figura 3-2: Estructura atáctica del polipropileno	9
Figura 4-2: Estructura sindiotáctica del polipropileno	9
Figura 5-2: Alternativas de gestión de residuos plásticos.....	10
Figura 6-2: Proceso general de pirólisis	12
Figura 7-2: Análisis termo gravimétrico de plásticos.....	18

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Páginas
Gráfico 1-2: Uso de diversos tipos de plásticos a nivel mundial	7
Gráfico 2-2: Productos resultantes de la pirólisis del polipropileno	14
Gráfico 1-4: Resultados de análisis termogravimétricos de muestras de polipropileno reciclado sin catalizador, catalizador recuperado y catalizador comercial.....	27
Gráfico 2-4: Regresión lineal del Modelo de Friedman para TGA.....	30
Gráfico 3-4: Regresión lineal del Modelo Coast y Redfern para TGA.....	32
Gráfico 4-4: Regresión lineal del Modelo Kissinger – Akahira – Sunose para TGA	34
Gráfico 5-4: Regresión lineal del Modelo Flynn - Wall - Ozawa para TGA.	35
Gráfico 6-4: Regresión lineal del Modelo Horowitz – Metzger para TGA.	37
Gráfico 7-4: Rendimiento del productos de pirólisis con catalizador al 2%	39
Gráfico 8-4: Rendimiento de productos de la pirólisis con catalizador al 5%	40
Gráfico 9-4: Rendimiento del producto de la pirólisis con catalizador al 10 %	40
Gráfico 10-4: Ajuste entre DTG experimental DTG de modelos cinéticos para ensayo sin catalizador (SC)	48
Gráfico 11-4: Ajuste entre DTG experimental DTG de modelos cinéticos para ensayo con catalizador recuperado (CR).....	48
Gráfico 12-4: Ajuste entre DTG experimental DTG de modelos cinéticos para ensayo con catalizador comercial (CC).....	49

ANEXOS

ANEXO A: Análisis termogravimétrico

ANEXO B: Parámetros cinéticos

ANEXO C: Equipo empleado para el proceso de pirólisis

ANEXO D: Tendencia lineal modelo Friedman

ANEXO E: Tendencia lineal modelo Coast and Redfem

ANEXO F: tendencia lineal del modelo Kissinger–Akahira-Sunose (KAS)

ANEXO G: Tendencial lineal modelo Flyn Wall Ozawa (FWO)

ANEXO H: Tendencia lineal modelo HOROWITZ

ANEXO I: Ajuste de parámetros cinéticos

RESUMEN

El objetivo que tuvo este proyecto de investigación fue determinar la cinética de la descomposición catalítica de los residuos de polipropileno. Para la determinación de la cinética del proceso se empleó un catalizador ZSM-5 y un catalizador recuperado de los procesos de refinería de petróleo, mediante análisis termogravimétrico (TGA) bajo las siguientes condiciones de operación: una tasa de calentamiento de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, una concentración de catalizador de 10% p/p y un tamaño de partícula de aproximadamente 1mm, considerando una atmosfera inerte. Los resultados obtenidos de la cinética se encuentran definidos por los modelos de Friedman y Flynn – Wall – Ozawa (FWO) se ajustan a la cinética de descomposición térmica y catalítica de los residuos de polipropileno mediante estudios de TGA, con valores del coeficiente de determinación (R²) 0,9911; 0,9936 y 0,9965 y valores de la Energía de activación de 176,955; 180,771 y 173,555 kJ mol⁻¹ respectivamente. Mediante la comparación de los productos de pirólisis que se obtuvieron utilizando un reactor tipo Batch con una tasa de calentamiento de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, una atmosfera inerte, un sistema de refrigeración para la obtención de los gases condensables y el balance de masa para determinar el rendimiento de los productos pirolíticos, el estudio realizado evidenció que la adición de un catalizador en el proceso de degradación térmica reduce la formación de aceites pirolíticos, residuos sólidos formados con el catalizador desactivado y productos formados de carbón, incrementando la generación de la fracción gaseosa de 17.23% a un 28.24% en el caso del catalizador ZSM-5 y del 17.23% al 24.64% en el caso del catalizador recuperado, por lo cual se debe realizar el análisis de los gases no condensables para garantizar el producto obtenido al emplear un catalizador recuperado el cual mejora el rendimiento de los productos pirolíticos obtenidos.

Palabras claves: INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA, PIRÓLISIS CATALÍTICA, REACTOR BATCH, CATALIZADOR ZSM-5, RENDIMIENTO DE PRODUCTOS PIROLÍTICOS, TRIPLETE CINÉTICO, MODELO CINÉTICO, DEGRADACIÓN TERMOCATALÍTICA.



Firmado electrónicamente por:
**LUIS ALBERTO
CAMINOS
VARGAS**



0023-DBRAI-UPT-IPEC-2021

SUMMARY

The objective of this research project was to determine the kinetics of the catalytic decomposition of polypropylene residues. To determine the kinetics of the process, a ZSM-5 catalyst and a catalyst recovered from the oil refinery processes were used, by thermogravimetric analysis (TGA) under the following operating conditions: a heating rate of 15 °C min⁻¹, a catalyst concentration of 10% w / w and a particle size of approximately 1mm, considering an inert atmosphere. The results obtained from the kinetics are defined by the Friedman and Flynn - Wall - Ozawa (FWO) models and are adjusted to the kinetics of thermal and catalytic decomposition of the polypropylene residues through TGA studies, with values of the coefficient of determination (R²) 0.9911; 0.9936 and 0.9965 and Activation Energy values of 176.955; 180,771 and 173,555 kJ mol⁻¹ respectively. By comparing the pyrolysis products that were obtained using a Batch type reactor with a heating rate of 15 °C min⁻¹, an inert atmosphere, a cooling system was obtained the condensable gases and the mass balance to determine the performance of the pyrolytic products, the study carried out showed that the addition of a catalyst in the thermal degradation process reduces the formation of pyrolytic oils, solid residues formed with the deactivated catalyst and products formed from carbon, increasing the generation of the fraction gaseous from 17.23% to 28.24% in the case of the ZSM-5 catalyst and from 17.23% to 24.64% in the case of the recovered catalyst, for which the analysis of non-condensable gases must be carried out to guarantee the product obtained when using a recovered catalyst which improves the performance of the pyrolytic products obtained.

KEYWORDS: CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY, CATALYTIC PYROLYSIS, BATCH REACTOR, ZSM-5 CATALYST, PYROLYTIC PRODUCTS PERFORMANCE, KINETIC TRIPLET, KINETIC MODEL, THERMOCATALYTIC DEGRADATION.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Problema de investigación

1.1.1. *Planteamiento del problema*

El desarrollo continuo del sector industrial y tecnológico genera enormes cantidades de desechos que son arrojados a los vertederos, causando contaminación ambiental y problemas de salud pública, la mayoría de estos desechos permanecerán en el ambiente durante cientos y miles de años. En el caso de los plásticos, estos se usan en casi todas las áreas de la vida, su uso está creciendo significativamente debido a su versatilidad y bajo costo, se estima que el total de plástico producido en todo el mundo en el año 2014 es de 313 millones de toneladas (Belmokaddem M. et al., 2020). A nivel mundial la demanda de plástico ha incrementado desde su primer uso comercial, es un flujo de residuos significativo y representa hasta el 30-35% del total de residuos sólidos municipales en los países industrializados (Ahamed A. et al., 2019).

Según el Código Orgánico Organizacional Territorial (COOTAD) del Ecuador en el 2017, mencionan que el manejo de los desechos sólidos como el caso de los residuos de los plásticos a cargo de los Gobiernos Descentralizados Municipales, ha tenido una baja calidad y capacidad de gestión, puesto que la mayor parte de municipios tienen una débil imagen institucional y no cuentan con autonomía administrativa ni financiera. Desde el año 2002 hasta el 2010 la situación no varió, debido a que de un total de 221 municipios 160 disponían sus desechos en botaderos a cielo abierto contaminando los recursos suelo, aire y agua, con la consiguiente afectación a la salud de la población y en especial de los grupos de minadores que hasta el día de hoy laboran en condiciones inadecuadas (MAE, 2017).

En el Ecuador, según el Instituto Nacional de Estadística y Censos del Ecuador (INEC), en el año 2017 estimaron que la producción per cápita es de 1,85 kg de residuos por habitante al día, de los cuales el 43% corresponden a residuos inorgánicos, 10,6% a residuos plásticos, 5,8% a residuos de cartón, 4,4% a residuos de papel, 5,1% a residuos no peligrosos y el 16,8% a otros tipos de residuos. Asimismo, en el país 12337,26 toneladas de residuos son recolectados al día y

almacenados en botaderos, celdas y rellenos sanitarios, evidenciando que no existe una reducción de contaminantes sino un incremento notorio de los desechos, provocando con esto un incremento en la contaminación de agua, aire y suelo (INEC, 2017).

Considerando que hasta la actualidad no existen variaciones significativas con respecto al manejo adecuado de desechos sólidos como los plásticos, como lo afirma la Organización de las Naciones Unidas que más de 13 millones de toneladas de plástico ingresan a los océanos y de estos el 99% de las aves habrán ingerido plástico hasta mediados de este siglo, surgió la necesidad de llevar a cabo el proyecto de investigación denominado *Determinación de la cinética para la descomposición catalítica de residuos de plástico de polipropileno*, dado que la problemática desencadenada por los plásticos se puede remediar mediante un reciclaje cuaternario con la aplicación de un proceso termo catalítico que permite la producción de combustibles como una fuente alternativa de producción logrando así disminuir los niveles de contaminación.

1.1.2. Formulación del problema

¿Es factible emplear un catalizador para la descomposición de los residuos de polipropileno y realizar la determinación de la cinética de este proceso?

1.1.3. Sistematización del problema

- ¿Cómo influye el tipo de catalizador y la concentración en el mecanismo de reacción de la descomposición de los residuos plásticos de polipropileno?
- ¿Cómo influye la tasa de calentamiento en la degradación de los residuos plásticos de polipropileno?
- ¿Qué orden de reacción le corresponde a la descomposición catalítica de los residuos plásticos de polipropileno reciclado?

1.1.4. Justificación de la investigación

Debido al incremento en la demanda del plástico por su bajo costo, versatilidad y estabilidad química, ha desembocado en una acumulación de residuos sólidos urbanos como el plástico, siendo el polipropileno (PP) un termoplástico de uso masivo en piezas de automóviles, fibras, artefactos, productos de consumo alimenticio, envases para medicamentos, cosméticos entre otros, que luego de ser usados y convertirse en un desecho sólido, su tiempo de degradación es 500 años en condiciones ambientales (Li X. et al., 2020).

Además de que se conoce que el polipropileno es un compuesto con una gran resistencia al almacenamiento de líquidos calientes sin generar deformación y caracterizado por su alto poder calórico, con una temperatura de degradación de 286°C; surge la necesidad ambiental de implementar y ejecutar procesos que permitan aprovechar las características del poder calorífico del polipropileno categorizado como un desecho sólido, siendo el proceso de pirólisis una alternativa de reciclaje mediante el cual se aprovecha el poder calorífico del plástico para la producción de combustibles o materias primas para otros productos de interés, de esta forma se reduciría los desechos sólidos urbanos generados en una cierta comunidad (Aboulkas A. et al., 2010).

La pirólisis es un proceso termoquímico que ocurre en ausencia de oxígeno, posee tres etapas: la dosificación y alimentación de la materia prima, la transformación de la masa orgánica y la obtención y separación de los productos coque, aceite y gas. Al ser un proceso termoquímico que por efecto de la temperatura descomponen los residuos plásticos en una atmósfera inerte sin la necesidad de emplear reactivos obteniendo una gama de hidrocarburos, resulta ser una técnica que puede producir biocombustibles de segunda generación a partir de los desechos plásticos, lo que responde al reto de la actualidad, de un desarrollo sostenible de bioenergía en el mundo y el Ecuador (Klug M., 2012).

El uso de catalizadores en el proceso de pirólisis ha presentado ventajas frente al proceso normal, permitiendo un menor consumo de energía, selectividad en la producción de productos con un mayor valor agregado y menor tiempo de reacción. Catalizadores como las zeolitas han demostrado tener mayor eficiencia en los procesos de degradación térmica de polímeros, debido a su mayor producción de gases y líquidos con una alta concentración de compuestos aromáticos (López A. et al., 2011).

Por todo lo antes mencionado, el presente trabajo tiene como finalidad determinar la cinética de reacción de la descomposición catalítica de los residuos de polipropileno para la producción de combustibles como fuente alternativa, frente a la necesidad existente de la reducción de desechos sólidos y la implementación de procesos sostenibles que permitan reducir la contaminación que estos producen, mediante el uso de catalizadores de Zeolita ZSM-5 de tipo comercial y regenerada en diferentes concentraciones.

1.1.5. Objetivos

1.1.5.1. Objetivo general

- Determinar la cinética de la descomposición catalítica de los residuos de polipropileno

1.1.5.2. Objetivos específicos

- Estudiar la actividad del catalizador nuevo y regenerado, así como su concentración en el mecanismo de reacción de la descomposición de los residuos plásticos de polipropileno.
- Identificar el efecto de la tasa de calentamiento en el proceso de degradación catalítica de los residuos plásticos de polipropileno
- Establecer el orden de reacción que rige a la reacción de descomposición catalítica de los residuos plásticos de polipropileno.

1.1.6. Hipótesis

1.1.6.1. Hipótesis general

El comportamiento de la descomposición catalítica del polipropileno si se podrá analizar a través de la determinación de la cinética.

1.1.6.2. Hipótesis específicas

- La concentración del catalizador nuevo y regenerado si influye en su actividad en el mecanismo de reacción de la descomposición de los residuos plásticos de polipropileno.
- Si existe un efecto en la tasa de calentamiento en el proceso de degradación catalítica de los residuos plásticos de polipropileno
- Si existe un orden de reacción que rige a la reacción de descomposición catalítica de los residuos plásticos de polipropileno.

CAPÍTULO II

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1. Antecedentes del problema

Investigaciones afines al tema como la de Hu Q. et al. (2020), estudiaron acerca del proceso de co-pirólisis de cuatro tipos de plásticos: polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, poliestireno y polipropileno, mediante un equipo TG-FTIR, donde investigaron el comportamiento de la descomposición térmica, cinética de conversión y propiedades de liberación de gas durante el proceso de co-pirólisis. En la que se encontró que este proceso de co-pirólisis de plástico y neumáticos retrasa el proceso de pirólisis de plástico individual en un rango de temperatura de descomposición amplio. Los resultados del análisis cinético indicaron que el proceso de co-pirólisis podría dividirse en tres etapas por un solo modelo de reacción de primer orden con las energías de activación de 65-87, 34-92 y 138-208 kJ mol⁻¹ respectivamente. Estos resultados con respecto a la co-pirólisis de plásticos y neumáticos proporcionan una idea de tecnología de reciclaje ecológica para desechos poliméricos.

De acuerdo con la investigación de Kasar P. et al. (2020), acerca de la descomposición térmica y catalítica de residuos plásticos mediante el proceso de pirólisis, afirman que es uno de los mejores enfoques para manejar los residuos plásticos y la alternativa más prospectiva de convertir los residuos en riqueza mediante la transformación de los residuos plásticos en aceites combustibles más ligeros que tienen el potencial de al menos reponer los recursos petroleros si no se remplazan. Descubrieron que el producto resultante, especialmente el producto líquido del coprocesamiento de aceite usado con material de desecho de poliolefina, posee un buen valor calorífico en el rango de 44-47 MJ kg⁻¹, un valor de calentamiento del producto gaseoso en el rango de 27-32 MJ Nm⁻³ y otras características similares a las del combustible convencional como el diésel, demostrando un potencial para utilizarse como combustible de transporte y otras materias primas químicas en el refinado posterior, mientras se procesan conjuntamente con otros.

Así también Azizi K. et al. (2017) realizaron un estudio para determinar el comportamiento de la descomposición térmica y cinética del polipropileno mediante análisis termogravimétrico (TGA), los experimentos se llevaron a cabo a velocidades de calentamiento de 10, 20 y 40°C min desde temperatura ambiente hasta los 600°C. Los resultados obtenidos fueron que la pirólisis de

polipropileno ocurre casi totalmente en un solo paso, la cinética del proceso es estudiada por Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Los valores de energía de activación obtenidos fueron de 131,228 y 142,678 kJ mol⁻¹.

De acuerdo con la investigación llevada a cabo por Durmus A. et al. (2005), acerca de la cinética de degradación termo-catalítica de polipropileno sobre zeolitas BEA, ZSM-5 y MOR, mediante análisis termogravimétrico (TGA) empleando cuatro velocidades de calentamiento diferentes, donde las energías de activación aparente de los procesos se determinaron mediante la ecuación de Kissinger. Se encontró que la actividad catalítica de las zeolitas disminuye debido al tamaño de poro y acidez de los catalizadores, la degradación inicial es relativamente más rápida en zeolitas MOR Y BEA. Concluyen que la acidez del catalizador es el parámetro más importante para determinar la actividad para el proceso de degradación del polímero, así como otros parámetros estructurales.

2.2. Bases teóricas

2.2.1. Plásticos

Los plásticos son un residuo sólido que se descarta diariamente a nivel mundial, poseen un alto peso molecular y son materiales compuestos por varios polímeros complejos, lo que dificulta su descomposición de manera natural. (Chai, Gao, Wang, & Wu, 2019)

Los plásticos se producen mediante reacciones de polimerización, es decir, la unión de largas cadenas moleculares fabricadas a partir de subunidades de menor tamaño, las propiedades físicas que estas cadenas poseen otorgan a los plásticos la flexibilidad y resistencia necesarias para ser utilizados en diversos procesos productivos. (Royal Society Te Aparangi, 2019)

Los polímeros que conforman estas estructuras poseen valores caloríficos que van desde los 40kJ/kg hasta los 46kJ/kg, dependiendo del tipo de plástico, valores que se acercan al valor calorífico del petróleo de 48kJ/kg. Los enlaces que conforman estos polímeros pueden romperse para obtener compuesto de bajo peso molecular y un alto valor calórico como combustibles o materias primas industriales. (Jin et al., 2018)

2.2.1.1. Clasificación de los plásticos

Los plásticos se clasifican en dos grupos, los termoestables y los termoendurecidos. Al primer grupo pertenecen plásticos como polipropileno (PP), polietileno (PE), entre otros, estos plásticos se caracterizan por su facilidad para moldearse, y la capacidad que poseen para ser moldeados con calor hasta perder sus propiedades. Los plásticos termoendurecidos se caracterizan porque no permiten un fácil moldeoamiento una vez se haya establecido una forma, es decir, una vez moldeado el plástico retiene su forma y no puede volver a su forma original por su dureza (Ayodeji & Oni, 2019; Freudenrich, 2017)

2.2.2. Polipropileno

Es un polímero perteneciente a las poliolefinas y que proviene del propileno; debido a su gran versatilidad, como resultado de la resistencia química, propiedades mecánicas y baja densidad es uno de los polímeros más utilizados a nivel mundial sea en embalaje, artículos para el hogar e instrumentación clínica. (Czajczynska et al., 2017; Maddah, 2016)

El polipropileno, conocido también como *PP* es un polímero de cadena lineal saturada que posee gran resistencia al calor, como se observa en la figura 2-1 se observa que el polipropileno a nivel mundial es el plástico más utilizado representando un 40% de consumo sobre los diferentes tipos de plásticos alrededor del 24,3% en la producción de residuos sólidos derivados de plásticos. (Anuar et al., 2016,).

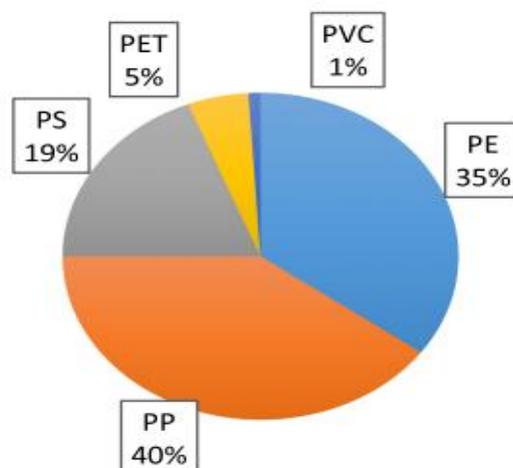


Gráfico 1-2: Uso de diversos tipos de plásticos a nivel mundial
Fuente: Czajczynska et al., 2017

El polipropileno es uno de los plásticos mayor utilizados debido a que no presenta agrietamiento por tensión, lo que le concede una resistencia química y eléctrica muy buena cuando es sometido

a altas temperaturas, además posee un alto punto de transición vítrea, resistencia a la flexión, baja capacidad de absorción de agua, pero ligero y no representa toxicidad; siendo el polímero más utilizado como aislamiento de condensadores de alta tensión (Thabet & Mobarak, 2016; Hindle, 2018; Maddah, 2016). A continuación, se muestra en la tabla 1-2 las propiedades físicas y químicas del polipropileno.

Tabla 1-2: Propiedades físicas y químicas del polipropileno

Propiedad	Rango
Densidad	0,95 g/cm ³
Esfuerzo de rendimiento	32 MPa
Alargamiento al rendimiento	8%
Alargamiento a la rotura	70%
Módulo de elasticidad	1300 MPa
Resistencia al impacto	6 kJ/m ³
Dureza (D)	72
Coefficiente medio de expansión térmica lineal	1,6x10 ⁻⁴
Conductividad térmica	0,22W/m*K
Rigidez dieléctrica	22 kV/mm
Resistividad superficial	1014 Ohm
Temperatura de transición	+100°

Fuente: Thabet & Mobarak, 2016

2.2.2.1. Estructura del polipropileno

El polipropileno presenta en cada átomo de carbono un enlace con un grupo metil, esto se debe a la reacción de polimerización que sufre el propileno, se puede encontrar a este polímero como un material incoloro, maleable y resistente pero estas propiedades dependen de las condiciones del proceso de fabricación (Maddah, 2016). La estructura del polipropileno se muestra en la figura 1-2.

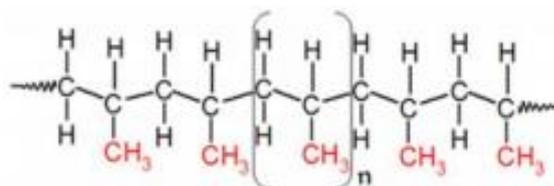


Figura 1-2: Estructura del polipropileno

Fuente: Maddah, 2016

2.2.2.2. Estructura molecular del polipropileno

La estructura del polipropileno permite la formación de diferentes isómeros, esta particularidad proporciona al polipropileno una alta cristalinidad, así como varias propiedades mecánicas. Dentro de las configuraciones se encuentran:

- **Configuración isotáctica:** La figura 2-2 presenta la configuración isotáctica, en la que se observa que el grupo metilo se encuentra dispuesto a un solo lado de la cadena carbonada, debido a esta particularidad, este polímero puede cristalizar en tres formas polimórficas como la monocíclica, hexagonal y la tricíclica (Corso et al., 2016; Hindle, 2018; Morhain, 2001).

El propileno isotáctico es el más utilizado en la industria debido a la alta cristalinidad que posee, la resistencia mecánica y la maleabilidad que presenta.

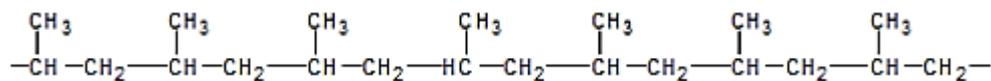


Figura 2-2: Estructura isotáctica del polipropileno
Fuente: Corso et al., 2016

- **Configuración atáctica:** Esta estructura se observa en la figura 3-2, donde la posición de los grupos metilo no poseen un patrón específico, este tipo de polipropileno es usado como una base adhesiva, sin embargo, no es muy utilizado a nivel industrial por la carencia de cristalinidad en su estructura (Corso et al., 2016).

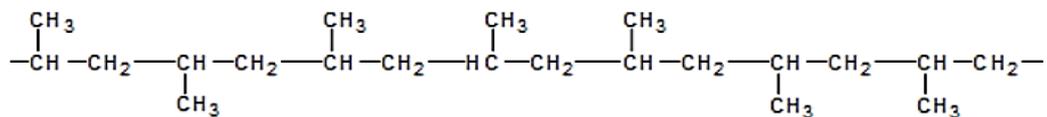


Figura 3-2: Estructura atáctica del polipropileno
Fuente: Corso et al., 2016

- **Configuración sindiotáctica:** Es una configuración menos cristalina que la isotáctica, en la figura 4-2 se aprecia la disposición alternada a ambos lados de la cadena de los grupos metilo, posee mayor elasticidad, pero menor resistencia (Corso et al., 2016).

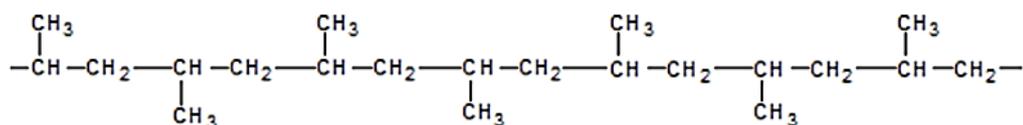


Figura 4-2: Estructura sindiotáctica del polipropileno
Fuente: Corso et al., 2016

2.2.3. Residuos plásticos

El crecimiento en los niveles de vida en la sociedad moderna ha traído consigo el incremento de la producción de varios insumos que indirectamente generan gran cantidad de residuos, siendo los plásticos unos de los materiales con mayor incremento debido a la gran variedad de aplicaciones tanto por su costo y versatilidad, sin embargo, plásticos como fundas o envases por su tiempo corto de uso, se transforman en residuos plásticos que representan un grave problema ambiental (Panda et al., 2010).

El problema de estos residuos radica en su baja capacidad de biodegradabilidad, ya que son una mezcla de varios componentes con una estructura interna que puede cambiar acorde a las condiciones externas a las que son sometidos (Reynolds et al., 2017).

2.2.3.1. Gestión de los residuos plásticos

Debido a la gran cantidad de actividades humanas realizadas, diariamente se generan grandes cantidades de residuos heterogéneos, que dificultan los procesos de identificación de los mismos, por tal razón la gestión de los residuos sólidos es un proceso que busca dar un correcto tratamiento a los residuos generados tanto en los hogares como en el sector industrial (Miezah et al., 2015).

Generalmente la gestión de residuos sólidos alrededor del mundo busca minimizar el impacto económico, social y ambiental mediante procesos de reutilización, reducción, reciclaje, recuperación y disposición final como se muestra en la figura 5-2.

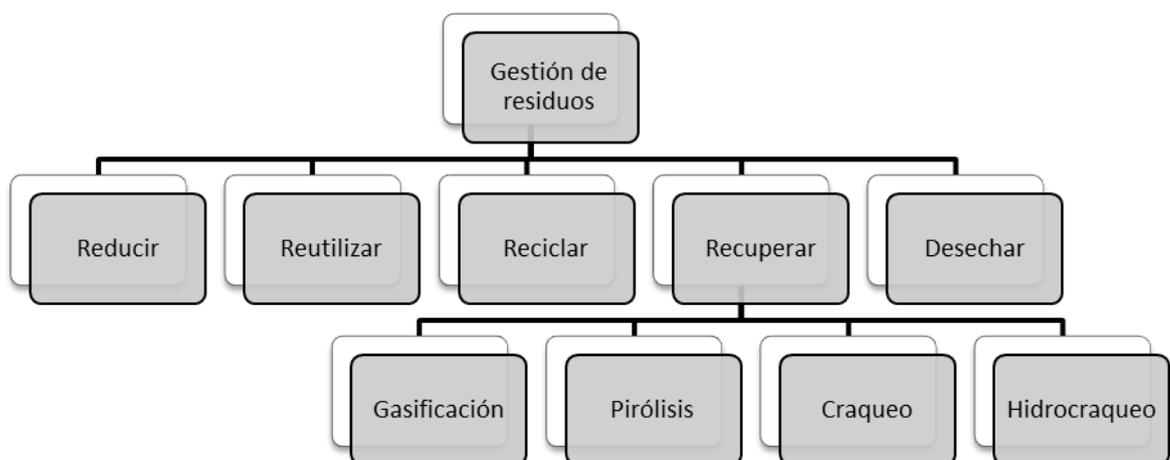


Figura 5-2: Alternativas de gestión de residuos plásticos

Fuente: Fuentes et al., 2012

2.2.4. Pirólisis

Para Priharto et al., (2020), la pirólisis es un proceso de conversión termoquímica que emplea temperaturas moderadas hasta los 500°C con tiempos de residencia de vapor de hasta 2 segundos, la descomposición tiene lugar debido a que los enlaces químicos poseen una estabilidad térmica limitada que facilita su rotura por calor (Moldoveanu, 2019).

Según Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, (2009), la pirólisis es una termólisis utilizada en el tratamiento de polímeros en presencia de temperaturas controladas en ambientes sin oxígeno, esta degradación permite la obtención de un número apreciable de moléculas, gases de combustión y energía con una notable reducción de biomasa.

En la actualidad, la pirólisis es un proceso químico utilizado para eliminar residuos plásticos y aumentar la producción de combustibles fósiles, asegurando la provisión de energía sustentable a un bajo costo y provocando una reducción de los impactos ambientales (Chai et al., 2019).

La pirólisis se puede aplicar a cualquier tipo de molécula, sea polimérica o no polimérica sin considerar el estado en que se encuentren, además, puede efectuarse en compuestos o mezclas y formar fragmentos que pueden reaccionar nuevamente para dar lugar a nuevos compuestos. Es especialmente utilizada para residuos que contengan residuos plásticos, orgánicos o residuos sólidos (Moldoveanu, 2019; Adrados et al., 2012).

El tratamiento termoquímico de la pirólisis ha ganado atención debido a que el tiempo para la reducción de biomasa y producción de energía es menor que los procesos biológicos como la fermentación o digestión anaeróbica realizada por microorganismos (Uzoejinwa et al., 2018).

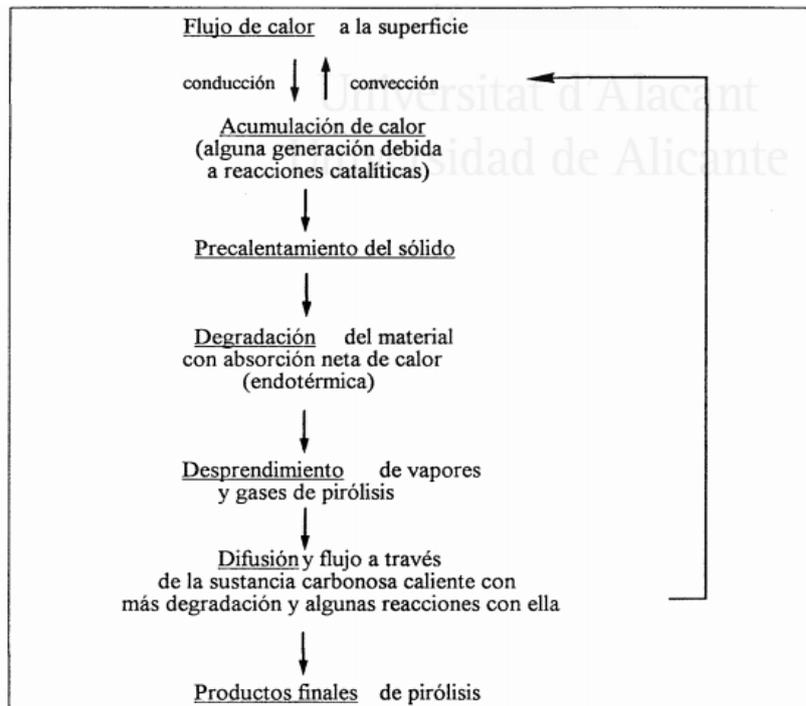


Figura 6-2: Proceso general de pirólisis
Fuente: García, 1993

2.2.4.1. 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, el proceso general que conlleva este tipo de pirólisis se muestra en la figura 6-2 (Mesa & Ortiz, 2016).

La pirólisis térmica es considerada una opción económica y fácil de utilizar en las industrias debido a que no se necesita de catalizadores, pues, permite la obtención de productos limpios que requieren pretratamientos mínimos para ser utilizados, este tipo de pirólisis más utilizada en países donde los plásticos tienen costos mínimos (Al-Salem, 2019; Butler et al., 2011).

La degradación térmica produce una mezcla de hidrocarburos de bajo valor, de cadena corta y que presentan oxígeno en su estructura, el principal factor que influye en la degradación es la temperatura por lo que al aumentarla se produce cantidades pequeñas de combustibles y la producción de gases no condensables incrementa (Hamoodi & Almkhtar, 2019).

Los productos obtenidos son carbón, líquidos y gases, el rendimiento de cada uno de éstos, depende de la materia prima que se utilice y las condiciones que rigen el proceso, pues, de estos factores dependerá los rendimientos de los líquidos, estos productos líquidos o bio combustibles pueden ser utilizados en motores modificados, pero no pueden ser considerados como una alternativa a los combustibles fósiles, debido a las porciones de oxígeno que éstos poseen (Al-Salem, 2019).

- **Pirólisis catalítica**

Desde el año 2006 se ha realizado estudios sobre este tipo de pirólisis, que se basa en el uso de catalizadores para la descomposición del plástico, los catalizadores en este proceso son sólidos, especialmente la zeolita cuya acidez favorece a este tipo de reacción. (Adrados et al., 2012, p.828)

Según Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, (2009), al proceso de pirólisis catalítica se la conoce también como craqueo catalítico, consiste en el uso de catalizadores para llevar a cabo la reacción, la presencia de estos agentes químicos disminuye la temperatura en la que se lleva la reacción y a su vez reduce el tiempo, al producirse la reacción a temperaturas bajas se generan productos con menor número de átomos de carbono.

- **Pirólisis en plásticos**

Este proceso de pirólisis en plásticos, permite la conversión de materiales de alto peso molecular en monómeros que pueden ser aprovechados por las características combustibles que presentan (Buekens & Schoeters, 1998).

Las reacciones de pirólisis involucradas en los plásticos consideran el mecanismo de cadena radical así como reacciones de inicio, transferencia y terminación de cadena (Jin et al., 2018), este proceso es complejo debido a que los plásticos poseen una baja conductividad térmica mientras que la pirólisis necesita grandes cantidades de energía (Yoshioka et. al, 2004).

Las 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 (Yoshioka et. al, 2004).

- **Pirólisis de polipropileno (PP)**

Según Wang et al. (2013), la pirólisis de polipropileno contiene 4 etapas: fusión, dos etapas de descomposición y una de deposición de las cenizas, durante las fases de fusión y descomposición la reacción consume gran parte del tiempo de reacción debido al cambio de fase que el material atraviesa.

Como resultado de la pirólisis del polipropileno, algunos estudios demuestran que este presenta una estructura compleja de la que se pueden obtener algunos compuestos mono y poli aromáticos con presencia de naftalina, como se observa en el gráfico 2-2: α -metilestireno, etilbenceno, benceno, propenilbenceno, xileno, naftaleno, metilnaftaleno, fenilnaftaleno, fenantreno (Miandad et al., 2016, p.6).

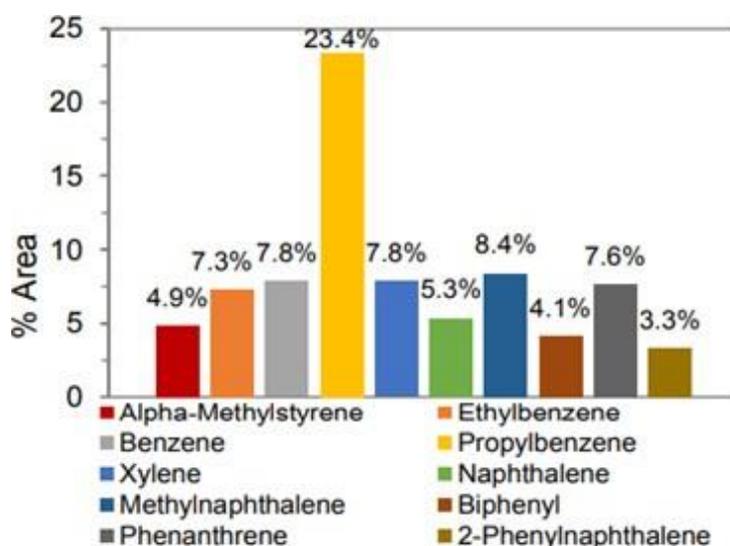


Gráfico 2-2: Productos resultantes de la pirólisis del polipropileno
Fuente: Miandad et al., 2016

2.2.4.2. Factores que intervienen en la pirólisis

Los compuestos obtenidos durante la pirólisis como gases, combustibles o carbón, dependerán de factores como la temperatura, tiempo de reacción, presión, velocidad de calentamiento, diseño del reactor y precursores utilizados para la reacción, el contenido de humedad también juega un papel importante en el proceso termoquímico. (Chowdhury et al., 2017)

Temperatura

La temperatura es un factor de importancia durante la pirólisis, pues, tiene una relación directamente proporcional con el rendimiento del gas que se produce, este efecto ocurre porque el aumento de la temperatura es esencial en las reacciones de descomposición primaria y secundaria que sufre la materia (Aguilar, et al. 2015, p.44, Anuar et al., 2016, p.316).

La temperatura permite determinar si las reacciones se llevarían a cabo, es decir, si la temperatura de reacción es baja, las reacciones de descomposición no se producirían por lo que la obtención de productos será menor, mientras que a temperaturas extremadamente altas, existirán rupturas térmicas y existirá una pequeña producción de líquidos, esto ocurre debido a que la temperatura controla la reacción de craqueo en la cadena del polímero (De Marco et al., 2009, p.386,).

Al aumentar la temperatura de reacción, la vibración de las moléculas en el interior aumenta por lo que las moléculas se evaporan desde la parte superficial de la materia, esto ocurre porque la energía inducida por las fuerzas de Van der Waals en las cadenas es mayor que la entalpía que se encuentra en los enlaces C-C (Anuar et al., 2016, p.316; Sobko, 2015).

De acuerdo con Marco et al. (2009), es necesario considerar que el rango de temperatura es un factor determinante para los líquidos que se generan, los líquidos generados en rangos de temperaturas desde los 460-500°C son similares a la cera y que solidifican a temperatura ambiente mientras que los líquidos obtenidos a temperaturas de 600°C son menos viscosos y no solidifican.

Tiempo de residencia

Según Mastral et al. (2002), define como el tiempo que los gases permanecen dentro del reactor y tiene gran influencia en la distribución del producto y la composición gaseosa, para Castilla (2012) el tiempo de residencia y la temperatura dependerán del tipo de producto a tratar, además, se debe considerar que a mayores tiempos de residencia mejores rendimientos en los productos finales (Al-Salem et al.2017).

Presión

Para Anuar et al. (2016), la presión influye en el producto gaseoso cuando las temperaturas son altas, estos factores afectan en la distribución del número de carbono de los productos líquidos tanto en su peso molecular como en la extensión de la cadena y la formación del doble enlace, es decir, la formación de los dobles enlaces disminuyen cuando la presión aumenta y causa impacto

en el tiempo de residencia de los productos a temperaturas bajas, a temperaturas altas la presión no afecta de manera significativa la residencia de los productos.

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 (Newalkar et al., 2014, p.5155).

Para Newalkar et al. (2014), existe un diferencial de presión entra el interior y exterior de la partícula que actúa como una fuerza impulsora para que los gases atrapados dentro de la partícula puedan escapar, este proceso expande las partículas; a presiones altas los gases quedan atrapados en las partículas lo que aumenta las reacciones de pirólisis y la composición de los gases.

Velocidad de Calentamiento

La velocidad de calentamiento es la cantidad de temperatura necesaria en un tiempo determinado para que las partículas se calienten hasta la temperatura en la que se realiza 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, sin embargo, en lecho fluidizado la pirólisis se llevará a cabo 1000°K s⁻¹ no obstante, este valor dependerá del material de reactor (García, 1993).

En todas las condiciones descritas se genera una alta producción de gases, al entrar en condiciones de pirólisis suaves el rendimiento de los gases y líquidos que se producen es menor y existe incremento en los residuos carbonosos que se generan.

Diseño del reactor

Los reactores son equipos considerados como el corazón del proceso al ser el lugar en el que las reacciones se dan dentro de espacios controlados, su diseño determinará el comportamiento y el rendimiento de las reacciones, favorecimiento del intercambio entre las partículas, buena transmisión de calor y fácil impermeabilización, si los parámetros de diseño no son correctamente definidos, los rendimientos no alcanzarán el punto óptimo (Klug, 2012).

En el caso de la pirólisis de plásticos, el tipo de reactor más utilizado es el de lecho fluidizado debido a que este diseño puede alcanzar temperaturas comprendidas entre 600-800°C, además que, permite la recuperación parcial de los monómeros y un alto rendimiento de en los

compuestos aromáticos producidos combinando la combustión parcial con la recirculación de los gases producidos (Arandes et al., 1997).

2.2.4.3. Productos de la pirólisis del plástico

Los productos obtenidos se pueden descomponer en unidades monoméricas, cadenas de carbono de longitud variable o en cadenas con pérdida de sustituyentes de manera gradual, además los productos líquidos o sólidos poseen la capacidad de sufrir un craqueo que permite la formación de compuestos aromáticos y dependiendo del material y las condiciones de reacción se genera carbón. Los productos obtenidos durante este proceso pueden representar un beneficio económico dependiendo la oferta y la demanda que el mercado presente, pues, debido a las bajas características y valores energéticos que éstos representan no pueden ser considerados como una solución a la alta demanda de combustibles fósiles. (Buekens & Schoeters, 1998, p.78)

El aprovechamiento energético del plástico, mediante el proceso de despolimerización, gasificación y pirólisis, ha hecho que se obtenga componentes más sencillos como monómeros de partida, gas de síntesis o hidrocarburos (Espinoza, 2009). En Ecuador, experimentos realizados por Proaño y Crespo (2009), mediante el proceso de pirólisis se obtiene diésel, kerosene y gasolina contenida en fracción líquida.

2.2.5. Análisis Termogravimétrico

La Termogravimetría o Análisis Termogravimétrico se define como una técnica en la que la masa de una sustancia determinada se mide como función de la temperatura, mientras dicha sustancia se somete a un programa controlado de temperaturas. Esta técnica de análisis permite estudiar la descomposición térmica de los polímeros, la velocidad de descomposición, el orden de reacción, la energía de activación e incluso la determinación de aditivos y cargas en formulaciones complejas. Cuando la Termogravimetría lleva acoplada otra técnica de análisis complementaria, suministra información sobre la naturaleza del cambio de masa, siendo posible de esta forma llegar hasta el mecanismo del proceso de degradación o de adquirir información fundamental sobre el propio material (Ribes G. et al., 2008).

Los elementos fundamentales en esta técnica son el control del peso del plástico sometido al ensayo y el control riguroso de temperaturas. Algunos autores mencionan que mayores tasas de calentamiento aceleran la pérdida de peso y por consecuencia aumentan la velocidad de reacción, sin embargo, es necesario considerar que a mayor temperatura la pérdida de peso se vuelve insignificante, por lo que han concluido que el establecimiento de una temperatura óptima en el

proceso de pirólisis juega un rol fundamental para obtener productos líquidos con buenos rendimientos (Anuar et al., 2016, p.313).

El resultado del análisis termogravimétrico muestra un simple paso en la descomposición de los plásticos, un ejemplo se observa en la figura 7-2 la descomposición empieza a los 400°C y alcanza el punto máximo de descomposición a los 450°C llegando a un 91% del total, sin embargo, al aumentar a temperatura hasta los 600°C solo se observa una disminución del 4% del peso total del plástico generando también residuos de carbono (Miandad et al., 2016).

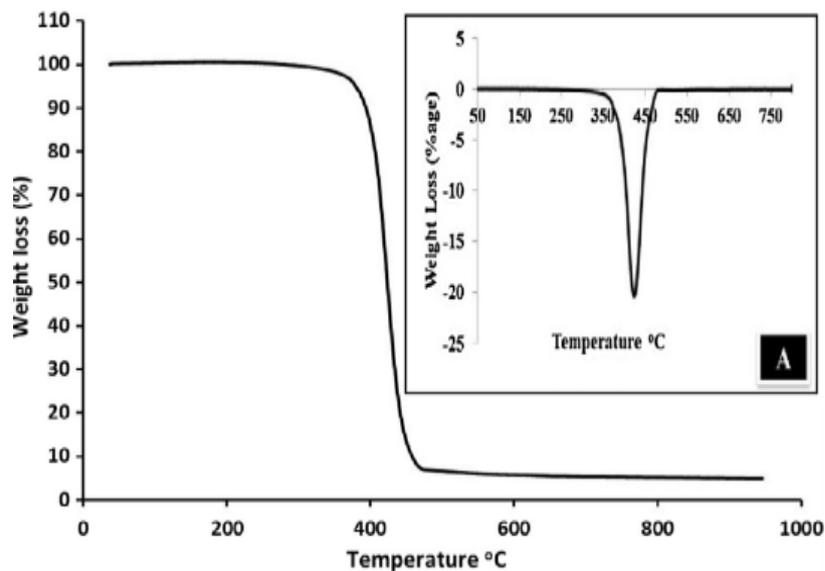


Figura 7-2: Análisis termo gravimétrico de plásticos
Fuente: Miandad et al., 2016

Díaz & Phan (2016), mencionan que todos los residuos sólidos plásticos siguen un mismo patrón en su descomposición, es decir, primero se descomponen el poliestireno, seguido del polietileno, polipropileno, plásticos de baja densidad y plásticos de alta densidad debido a que la descomposición de éstos últimos requiere de temperaturas más altas, característica que se encuentra reflejada en la tabla 2-2.

Tabla 2-2: Temperaturas de descomposición de los plásticos

Tipo de plástico	Abreviatura	Rango temperatura de descomposición (°C)	de de
Poliestireno	PS	372-452	
Polietileno	PET	395-520	
Polipropileno	PP	415-540	
Plásticos de baja densidad	LDPE	443-535	
Plásticos de alta densidad	HDPE	425-565	

Fuente: Díaz & Phan, 2016

Realizado por: Carla Haro, 2020

2.2.6. *Catalizador*

Son sustancias químicas que mejoran las condiciones en las que se desarrolla la reacción sin alterar a los reactivos que intervienen, estos compuestos tienen la capacidad de controlar la distribución y el rendimiento de los productos que se generan de la degradación del polímero, un catalizador adecuado reduce de forma significativa la temperatura de reacción lo que a su vez disminuye los costos de operación (Lin & Yang, 2007, p.145).

Los catalizadores son utilizados a nivel industrial en la degradación de polímeros debido a sus bajos costos respecto a los beneficios económicos de los productos; a cambio de mejorar las reacciones y la calidad de los productos obtenidos con energías de activación menores, su principal característica es la alta selectividad que presentan en sus centros activos donde se realizan intercambios electrónicos que mejoran las velocidades de reacción.

De acuerdo con Chan-Gi (2003), un catalizador mejora el rendimiento y la velocidad de reacción cuando el tamaño de la partícula es pequeño, pues permite el aumento en la velocidad de degradación incrementando la fracción de hidrocarburos mientras que se presenciaba una menor actividad cuando la partícula es de mayor tamaño.

2.2.7. *Zeolita*

Son cristales minerales de aluminosilicatos hidratados con cationes alcalinos, son utilizados como intercambiadores de iones a nivel industrial y en el tratamiento de residuos, su estructura porosa que presenta canales internos son características que les permite cumplir diversas funciones de acuerdo con el campo de aplicación (Melesio & Gómez, 2013; Epke, 2018).

2.2.8. Zeolita ZSM-5

Es un catalizador muy activo en la degradación de residuos plásticos, debido a que promueve a la producción de gases y líquidos debido a la conversión completa de los polímeros a temperaturas de 440°C, obteniendo la conversión total de residuo provocando la reducción de costos de operación (López et al., 2011, p.215).

2.2.9. Modelo cinético

Un modelo cinético permite la determinación de la velocidad de reacción mediante la determinación del triplete cinético, es decir, energía de activación, factor pre-exponencial y el modelo cinético, 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 (Díaz & Phan, 2016, p.16354; Miskolczi & Nagy, 2012).

Los modelos cinéticos han permitido determinar que los enlaces C-C se rompen con mayor facilidad en las estructuras ramificadas, es decir en carbonos terciarios debido a que la estabilidad térmica es menor, además se ha identificado que la principal causa en la tasa de degradación de los contaminantes se debe a la distorsión en la densidad electrónica en los polímeros degradantes, por su estabilidad dependiente de los grupos que se encuentra a su alrededor (Miskolczi & Nagy, 2012).

Durante el proceso de pirólisis se efectúa una conversión de material sólido a gas mediante la temperatura que se proporciona en el sistema, lo que permite la evaluación del cambio de conversión en función de la temperatura, esto ocurre por que el calor permite la formación de compuestos que regeneran por la descomposición de un sólido y determinar las características de degradación basadas en el rendimiento para lo que se utiliza la ecuación de Arrhenius (Davi et al., 2019).

Los modelos cinéticos para la descomposición de polímeros son de primer orden y sus coeficientes de reacción son derivados de:

$$-\frac{dW}{dt} = k \times W^n$$

(Ec. 1-2)

Dónde:

n: Es el orden de reacción

W: Peso de la muestra

k: Constante cinética de reacción

La energía de activación es calculada usando la ecuación de Arrhenius.

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E}{Rt}\right)$$

(Ec 2-2)

Dónde:

A₀: Constante pre-exponencial

E: Energía de activación

Este modelo considera la intervención de 2 fracciones una sólida y otra volátil que incluye líquidos y gases, en algunos casos, el uso de termobalanza dificulta la identificación de las diferentes fases que intervienen por lo que las fracciones se agrupan en una sola.

Según Sterling et al. (2001), describen el cálculo de la constante cinética de reacción mediante la teoría continua de distribución, que se basa principalmente en el polímero como una mezcla de diferentes moléculas con tamaños distintos (Miskolczi & Nagy, 2012).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

3.1. Tipo y diseño de investigación

3.3.1. *Tipo de investigación*

En el desarrollo de esta investigación se utilizará un análisis documental y experimental. El análisis documental permite la determinación del estado del arte y a su vez la identificación de los modelos para el proceso de degradación térmica catalítica de polipropileno que más se ajuste al proceso de estudio, y a su vez el establecimiento de las condiciones de operación (tasa de calentamiento, rango de temperatura, relación catalizador/muestra, tipo de catalizador) adecuadas o específicas las cuales permitirán aplicar la investigación experimental mediante la manipulación de equipos dentro de un laboratorio

3.3.2. *Diseño de investigación*

El presente trabajo se basa en un diseño de investigación experimental por el establecimiento de la cinética de la descomposición catalítica de los residuos de polipropileno, mediante análisis termogravimétrico (TGA) para determinar las condiciones adecuadas para el proceso, donde se llevaron a cabo ensayos con 2 tipos de catalizadores (comercial ZSM-5 y recuperado) con una tasa de calentamiento de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y donde se identificaron la temperatura de degradación y el porcentaje de pérdida de masa. Posteriormente se desarrollaron ensayos en un reactor de pirólisis térmica de tipo Batch variando la concentración de los catalizadores.

3.4. Métodos de investigación

La presente investigación tiene un enfoque cuantitativo debido a que recoge y analiza datos sobre variables para representarlos de forma numérica.

3.5. Población de estudio

La población para la cual fueron válidas las conclusiones que se obtuvieron del presente trabajo de investigación es el polipropileno reciclado que es almacenado en bodegas de material reciclado dentro de la ciudad.

3.6. Unidad de análisis

Se aplicó el análisis termogravimétrico (TGA), empleando PP reciclado y el uso de catalizador comercial (CC) y catalizador reciclado (CR) con una relación entre componentes de 10% peso/peso. Para la identificar la influencia del catalizador en el porcentaje de pérdida de masa y a su vez la determinación de la cinética para la descomposición catalítica de los residuos de plástico de polipropileno, considerando las condiciones de operación para establecer el rendimiento de productos a partir de la variación de los porcentajes obtenidos en un reactor tipo Batch variando la concentración de los catalizadores empleados.

3.7. Selección de la muestra

Considerando que la muestra a emplearse para la presente investigación se encuentra almacenada en bodegas donde se realiza la clasificación de los diferentes tipos de plásticos presentes en los residuos sólidos se tomó una muestra representativa a partir de un saco de 50 kg de polipropileno, considerando el siguiente protocolo:

- Tomar 10 muestras de 100g de diferentes zonas del saco de material.
- Aplicar técnica de cuarteo para reducir el tamaño de muestra.

Los valores establecidos de muestra varían debido a que para los análisis de termogravimetría se requieren muestras de 0.11 – 0.15 mg por ensayo, mientras que para el reactor se emplean muestras de 200g por ensayo.

3.8. Técnica de recolección de datos primarios y secundarios

Considerándose de un proyecto de tipo experimental, para la recolección de datos primarios se realizó análisis de laboratorio, entre ellos:

- Análisis termogravimétrico TGA

Para los datos secundarios, estos se recolectaron mediante revisión bibliográfica en libros, revistas científicas, artículos científicos y bases de datos.

3.8.1. Esquema del experimento

Se realizaron 3 ensayos en el equipo TGA trabajando con una muestra sin catalizador y 2 muestras con catalizador al 10% con relación a la muestra, empleando como catalizadores ZSM-5 y un catalizador recuperado del proceso de refinación del petróleo crudo; tasa de calentamiento de 15°C/min, rango de temperatura de 25-600°C y atmósfera de nitrógeno, y Posteriormente se llevaron a cabo 7 ensayos variando las concentraciones de los catalizadores en un reactor de pirólisis térmica diseñado y construido para el efecto, de tipo Batch con capacidad de 3.9L, calentamiento por resistencias eléctricas y un sistema de válvulas para purgar con un flujo continuo de nitrógeno, con una tasa de calentamiento de 15°C/min y un rango de temperatura de 25 – 400°C, como se muestra en la Tabla 1-3.

Tabla 1-3: Esquema del experimento en el reactor tipo Batch.

Ensayo	Catalizador	Cantidad de catalizador (%)
1	Sin Catalizador	0
2	Catalizador ZSM-5	2
3		5
4		10
5	Catalizador recuperado	2
6		5
7		10

Elaborado por: Carla Haro 2020

3.9. Parte Experimental

3.9.1. Análisis termogravimétrico

Para el análisis termogravimétrico se empleó el equipo TGA 1 STAR System de marca METTLER TOLEDO, en este equipo se puede analizar hasta 20 mg de muestra con una precisión de ± 0.001 mg. Este ensayo fue realizado en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador y se utilizaron procesos propios del Laboratorio.

3.9.2. *Ensayos de pirólisis*

Los ensayos se realizaron en un reactor Batch ubicado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, el cual cuenta con un sistema de calentamiento por resistencia eléctrica y un sistema de válvulas para purga con un flujo constante de nitrógeno que garantiza la atmósfera inerte dentro del reactor, posee un sistema de control de temperatura con una tasa de calentamiento de 15°C/min y se encuentra conectado a un sistema de refrigeración con una temperatura de 10°C para efectuar la condensación de los gases que salen del reactor como producto del proceso de degradación, a su vez se encuentra conectado a un Manómetro Digital el cual detecta la presión dentro del reactor mediante una placa de Arduino versión 1.8.8, que registra valores de presión en unidades de psi y kPa con un intervalo de tiempo de 5 segundos, el procedimiento desarrollado se detalla a continuación:

- Selección y homogenización de la muestra.
- Eliminación de impurezas presentes en la muestra seleccionada.
- Reducción de tamaño del material a tamaño de 1cm x 1cm.
- Pesaje de la muestra 200g de PP reciclado por ensayo
- Pesaje del catalizador en función al diseño del ensayo.
- Homogenización de la muestra con el catalizador, previo a la colocación en el reactor.
- Colocar la muestra dentro del reactor, sellar completamente verificando que las válvulas de purga se encuentren completamente selladas para evitar la generación de fugas o el ingreso de aire.
- Conectar el sistema de enfriamiento y el inyector de nitrógeno.
- Encender el equipo y controlar la variación de la temperatura hasta la temperatura deseada.
- Controlar la presión considerando que la presión máxima del equipo es 80 psi, para proceder a la liberación de presión mediante las válvulas de desfogue y la recolección de los aceites pirolíticos.
- Una vez terminado el proceso de pirólisis, dejar enfriar el reactor y proceder a la recolección del sólido (conocido como coque) que se encuentra en la base del reactor.
- Registrar los pesos de los productos recolectados y mediante un balance de masa se determina la cantidad de gas producido, para de esta forma determinar el rendimiento de los productos generados.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis termogravimétrico

4.1.1. *Porcentaje de pérdida de masa*

La temperatura óptima de pirólisis depende de la estructura química que presentan los diferentes plásticos, así como de los parámetros del proceso como tipo de catalizador utilizado y la relación polímero / catalizador. Estudios científicos afines al tema como la de Miandad R. et al (2017); Lovás P. et al. (2017) & Kasar P. et al. (2020), determinaron que la temperatura óptima para obtener el máximo rendimiento de productos para un proceso de pirólisis térmica de polipropileno está entre 430-600°C, misma que pudo reducirse a 40°C en la presente investigación al emplear el catalizador como la zeolita ZSM-5. Esto demostró que el uso del catalizador en el proceso ayudó a mejorar la calidad de los productos incrementando la formación de gases condensables y no condensables, reduciendo la producción de coque o residuos sólidos; así como la relación de polímero - catalizador que no debe superar el 30%, dado que se genera una aglomeración del material perdiendo el contacto efectivo con las cadenas poliméricas del polipropileno.

Comparando los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico se mostró que la degradación del polipropileno, con una tasa de calentamiento de 15°C min⁻¹ y variando el tipo de catalizador sin catalizador (SC), catalizador comercial (CC) y catalizador recuperado (CR)), con una concentración de 10% p/p en relación del polipropileno, que el proceso de pirólisis catalítica presentó mayor porcentaje de pérdida de peso y degradación del polipropileno con el catalizador ZSM-5 y catalizador recuperado. El proceso sin catalizador obtuvo una degradación del 63.51%. Todo esto se puede apreciar en el gráfico 1-4 y de forma resumida en la TABLA 1-4.

La pirolisis catalítica mejora la selectividad de los productos y reduce la cantidad de energía requerida para el proceso, el uso de catalizadores comerciales representa un alto costo en la producción, es por ello que al comparar el porcentaje de pérdida de masa entre el catalizador comercial y el recuperado, existe una variación del 2.01% entre los dos, lo cual no es representativo, por lo que, proporciona una reducción en el gasto requerido por el proceso y una mejora en la pirólisis térmica al emplear un catalizador recuperado, con lo que se logró un

incremento del 28.61% en el porcentaje de pérdida de masa, además que, se debe considerar que el catalizador recuperado proviene de un proceso de refinería y puede ser reutilizado al aplicar proceso de recuperación basado en un tratamiento químico y físico de bajo costo, convirtiéndose en un alternativa rentable en el proceso de reciclaje.

Tabla 1-4: Porcentaje de pérdida de masa

Muestra	% Pérdida	T (°C)
Sin Catalizador	63,51	443,5
Catalizador Recuperado	92,12	443,5
Catalizador ZSM-5	94,13	443,5

Elaborado por: Carla Haro, 2020

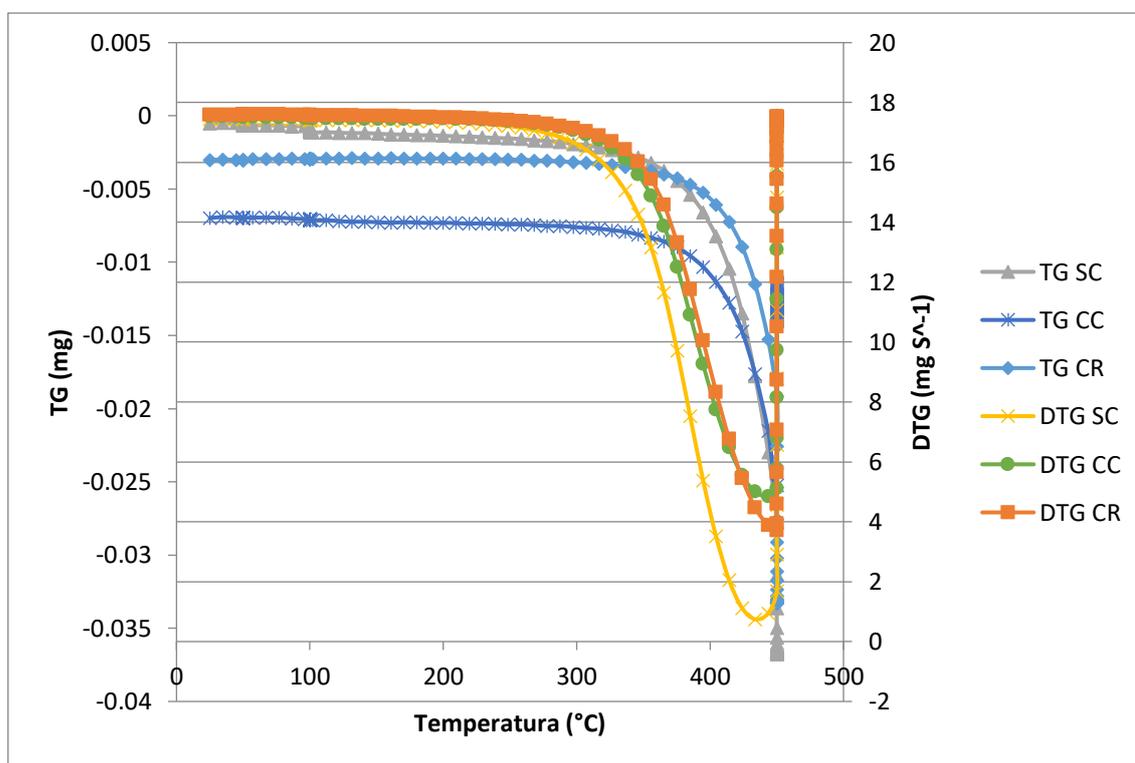


Gráfico 1-4: Resultados de análisis termogravimétricos de muestras de polipropileno reciclado sin catalizador, catalizador recuperado y catalizador comercial.

Elaborado por: Carla Haro, 2020

Las curvas de pérdida de peso tienen una tendencia similar, lo que indica el mismo comportamiento de pirólisis, respecto a la pérdida de peso se tiene que la degradación del plástico ocurre casi en su totalidad en un solo paso debido a la presencia de un solo pico en el DTG. La degradación térmica y catalítica del plástico inicia a una temperatura de 336.25°C y ésta casi

completa a 443,5°C, resultados similares han sido reportados por López & Ariza (2017) quienes, mediante su análisis de polímeros reciclados mediante termogravimetría, observaron que el polipropileno exhibe una descomposición térmica denotada por un solo pico de temperatura de 460°C y la mayor parte de pérdida de masa al alcanzar una temperatura de 484°C, justificando así que los procesos de pirólisis térmica y catalítica cumplen un mecanismo de reacción de primer orden.

En el Anexo A se puede apreciar las gráficas del análisis termogravimétrico (TG y DTG) de las muestras analizadas de forma independiente.

4.1.2. Modelado Cinético

Según Aranzazu et al., (2013), el análisis matemático de los datos obtenidos como resultado de la termogravimetría tiene como finalidad la determinación del triplete cinético: la energía de activación (E), constante cinética (k), y el factor pre-exponencial (A). La termogravimetría se determina en función de la pérdida de masa con relación del tiempo de degradación o a su vez conocido como conversión la cual está definida por:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (\text{Ec.1-4})$$

Dónde:

w_0 = masa inicial.

w_t = masa a un tiempo determinado de degradación.

w_∞ = masa residual al finalizar la degradación.

La conversión en función del tiempo y a su vez de la temperatura en un proceso isotérmico, está relacionado con la velocidad de calentamiento B, es decir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = B \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (\text{Ec.2-4})$$

La variación de la conversión en función equivale al producto de dos funciones, y considerando la ecuación de Arrhenius, se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Ec.3-4})$$

$$k(T) = Ae^{(-E/RT)} \quad (\text{Ec.4-4})$$

Dónde:

$k(T)$ = constante cinética

E = Energía de activación.

A = Factor preexponencial

R = Constante universal de los gases 0.008314 kJ/mol.K

La función de la conversión depende del orden de reacción n :

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad \text{(Ec.5-4)}$$

Considerando los datos isotérmicos, y al reemplazar la ecuación 2, 3 y 4, y en el caso de degradación de polímero $n \approx 1$ la ecuación queda expresada:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B} e^{(-E/RT)} dT \quad \text{(Ec.6-4)}$$

Al integrar la ecuación 6-4 desde la temperatura inicial y la temperatura final:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = F(\alpha) = \frac{A}{B} \int_{T_0}^T e^{(-E/RT)} dT \quad \text{(Ec.7-4)}$$

El término $\int_{T_0}^T e^{(-E/RT)} dT$ conocido como la integral de Arrhenius no es factible determinar mediante métodos numéricos, por lo cual se determina mediante aproximaciones exponenciales (Aranzazu et al., 2013).

4.1.3. Modelo de Friedman

La propuesta realizada por Friedman en 1964 se basa en la comparación de la velocidad de pérdida para la conversión considerando la velocidad de calentamiento, el cual es expresado por la ecuación: (Fiacco J., 2014)

$$-\ln(1-\alpha) = \left(\frac{ART^2}{BE}\right) \left(e^{\frac{-E}{RT}}\right) \quad \text{(Ec.8-4)}$$

Al linealizar la ecuación 8 se define:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{ART^2}{BE}\right) \quad \text{(Ec.9-4)}$$

Donde la determinación de la Energía de Activación y el Factor pre exponencial resulta de la representación gráfica de los valores de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en función de $1/T$, con la gráfica del valor de la pendiente se obtiene la Energía de Activación (E) y de la ordenada en el origen se obtiene el factor pre exponencial (A) (Arango, Castiblanco, & Correa, 2016).

En la TABLA 2-4 se aprecia los parámetros cinéticos encontrados a temperatura de 443,5°C obtenidos a partir de la regresión lineal, donde el coeficiente de determinación (R^2) de las tres muestras presenta valores que varían entre 0,9911 – 0,9965, indicando que los datos obtenidos con las diferentes muestras son los que más se ajustan a la cinética de reacción de pirólisis térmica y catalítica.

Tabla 2-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo de Friedman para TGA

Muestra	Regresión Lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	k (s^{-1})
SC	$\ln(-\ln(1-x)) = -21284(1/T) + 30.358$	0.9911	176.955	$3.25E+11$	0.030
CR	$\ln(-\ln(1-x)) = -21743(1/T) + 30.778$	0.9936	180.771	$4.98E+11$	0.028
CC	$\ln(-\ln(1-x)) = -20875(1/T) + 29.645$	0.9965	173.555	$1.54E+11$	0.030

Elaborado por: Carla Haro, 2020

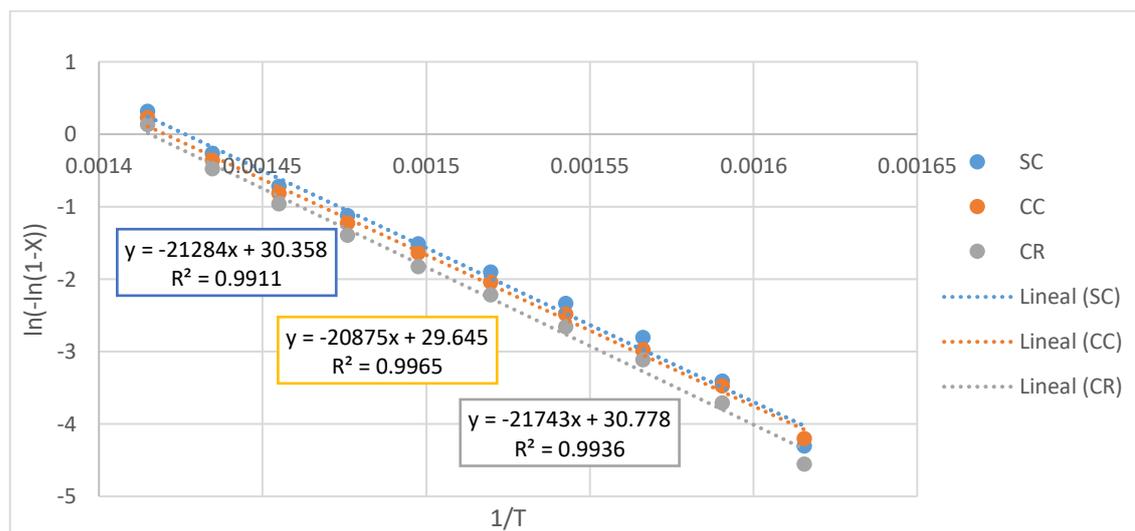


Gráfico 2-4: Regresión lineal del Modelo de Friedman para TGA

Elaborado por: Carla Haro, 2020

El modelo de Friedman es considerado uno de los más directos en la determinación de los parámetros cinéticos ya que no incluye aproximaciones o simplificaciones empíricas sobre la ecuación general que expresa la evolución de la cinética del proceso, y debido a la versatilidad que este presenta es posible determinar todos los parámetros cinéticos que definen la cinética de la reacción.

La energía de activación obtenida para la muestra SC de 177 kJ mol⁻¹, valor que se asemeja al reportado por Garrido & Font (2015), dónde al aplicar el método isoconvencional de Friedman en plástico virgen de polipropileno, la energía de activación presenta valores de 188 kJ mol⁻¹; la diferencia indica la presencia de impurezas en la muestra proveniente de un proceso de reciclaje. Según Lee H. & Park Y. (2018), la pirólisis catalítica tiende a disminuir la energía de activación global requerida para la descomposición de los plásticos, lo que concuerda con los datos obtenidos referentes a la muestra CC con un valor de 173.55 kJ mol⁻¹, presenta una reducción en comparación con la muestra SC; mientras que en la muestra CR la energía de activación tiende a incrementar debido a que el catalizador en el proceso de recuperación las impurezas no se han eliminado totalmente, su pureza y estructura cristalina se ven afectadas, por lo que, requiere más energía para su activación.

4.1.4. Modelo Coast y Redfern

Coast and Redfern propone en 1965 un modelo a partir de la integración del término dependiente de la temperatura de la ecuación 7 considerando n=1, y a su vez trabajar con logaritmos decimales (Fiaco J., 2014).

El modelo está definido por la expresión siguiente:

$$\log\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \log\left(\frac{AR}{BE}\right) - \frac{E}{2.3RT} \quad (\text{Ec.10-4})$$

Esta expresión sugiere la representación gráfica de $\log\left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right)$ frente a la inversa de la temperatura (1/T), lo cual dará una recta donde el valor de la pendiente se obtiene en valor de la Energía de Activación (E) y de la ordenada en el origen se obtiene el valor del factor pre exponencial (A). La TABLA 3-4 exhibe un resumen de los parámetros del modelo Coast y Redfern para el análisis termogravimétrico.

El valor del coeficiente de determinación (R²) disminuye en las tres muestras en relación al modelo de Friedman, siendo más notorio en las muestras SC y CR, la muestra que presenta un mayor ajuste es la CC con un valor de 0.996, y una disminución en el valor de la Energía de activación en comparación con las otras muestras. En el gráfico 3-4 muestra la tendencia lineal del modelo.

Tabla 3-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Coast y Redfern para TGA

Muestra	Regresión Lineal	R ²	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
SC	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = 8669.4(1/T) + 6.6745$	0.9898	165.778	4.71E+E10	0.029
CR	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = 8868.6(1/T) + 6.857$	0.9927	169.587	7.34E+10	0.028
CC	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = 8491.5(1/T) + 6.3648$	0.996	162.376	2.26E+10	0.029

Elaborado por: Carla Haro, 2020

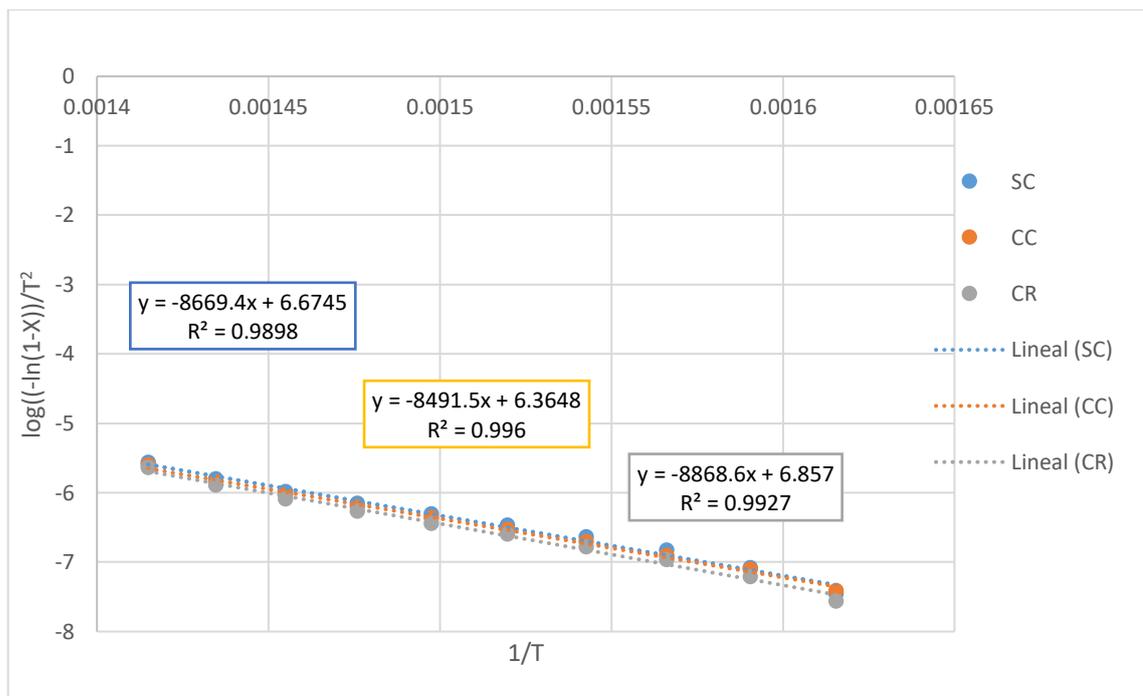


Gráfico 3-4: Regresión lineal del Modelo Coast y Redfern para TGA

Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.1.5. Modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

El método KAS es un método diferencial que no requiere el conocimiento exacto del mecanismo de degradación térmica, este se obtiene a partir de la derivación de la ecuación 7 considerando como condiciones iniciales $\alpha = 0$ y $T = T_0$ dando la siguiente expresión:

$$g(\alpha) \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{B} \int_{T_0}^T e^{(-E/RT)} dT \cong \frac{AE}{BR} p \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (\text{Ec.11-4})$$

Al integrar la ecuación 11 se tiene:

$$\ln g(\alpha) = \ln \left(\frac{AE}{R} \right) - \ln B + \ln p \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (\text{Ec.12-4})$$

El método KAS está basado en la aproximación de Coast y Redfern por lo cual se sabe que:

$$p\left(\frac{E}{RT}\right) \cong \frac{e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2} \quad (\text{Ec.13-4})$$

Al reemplazar la ecuación 13 en la 12 se tiene la expresión:

$$\ln \frac{g(\infty)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{AB}\right) - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Ec.14-4})$$

La representación gráfica para determinar los parámetros cinéticos se obtiene al graficar $\ln \frac{g(\infty)}{T^2}$ frente a la inversa de la temperatura (1/T), lo cual dará una recta donde el valor de la pendiente corresponde a la Energía de Activación (E) y de la ordenada en el origen se obtiene el factor pre exponencial (A). El término $g(\infty)$ equivale a $-\ln(1-\alpha)$. A continuación, en la TABLA 4-4 se expone un resumen de los parámetros cinéticos encontrados para el modelo Kissinger – Akahira – Sunose para TGA.

El valor del coeficiente de determinación (R^2) disminuye en las tres muestras en relación al modelo de Friedman, siendo la más pronunciada la muestra SC, las muestras que presenta un mayor ajuste fueron CR y CC con valores superiores a 0.99.

La energía de activación de una muestra de polipropileno virgen reportada por Aboulkas & El Bouadili (2010), fue 179 kJ min^{-1} , valor que al comparar con la energía de activación calculada para la muestra SC fue de $165.96 \text{ kJ min}^{-1}$, lo que sugiere que el modelo cinético de Friedman explica con mayor confiabilidad la cinética.

Tabla 4-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Kissinger–Akahira–Sunose para TGA

Muestra	Regresión Lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	k (s^{-1})
SC	$\ln((-\ln(1-x))/T^2)=$ $19962(1/T)+15.369$	- 0.9898	165.964	4.72E+10	0.028
CR	$\ln((-\ln(1-x))/T^2)=$ $20421(1/T)+15.789$	- 0.9927	169.780	7.90E+10	0.029
CC	$\ln((-\ln(1-x))/T^2)=$ $19552(1/T)+14.656$	- 0.996	162.555	2.27E+10	0.028

Elaborado por: Carla Haro, 2020

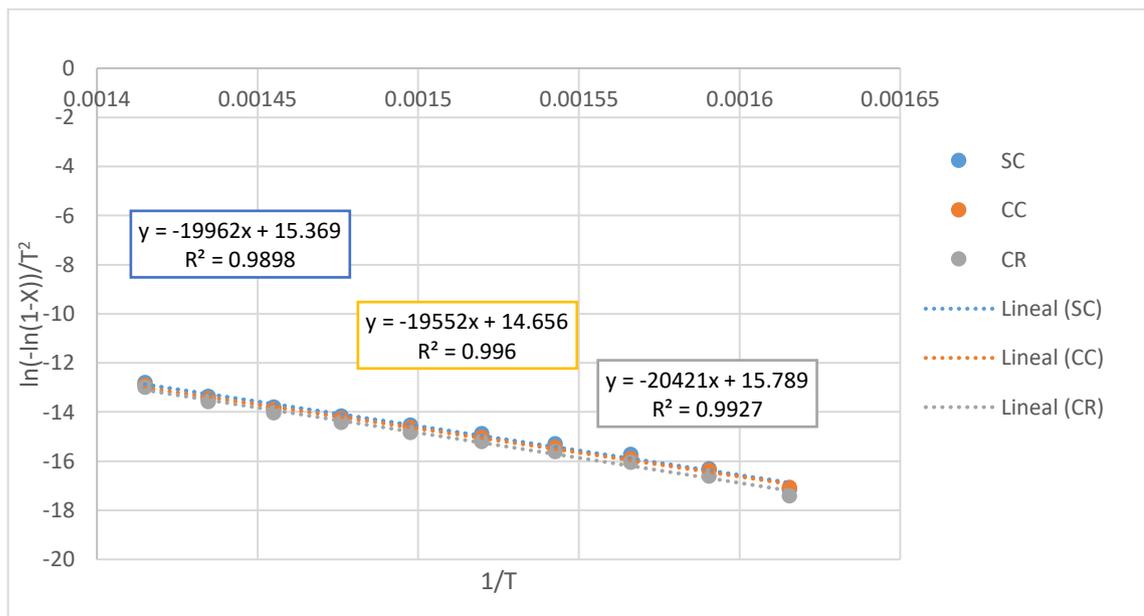


Gráfico 4-4: Regresión lineal del Modelo Kissinger – Akahira – Sunose para TGA
 Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.1.6. Modelo Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Este modelo al igual que los anteriores es un modelo integral el cual establece una aproximación de Doyle que considera: (Donoso, 2019)

$$p \left(\frac{E}{RT} \right) \cong -5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (\text{Ec.15-4})$$

Al reemplazar la ecuación 15 en la ecuación 12 la ecuación queda expresada como:

$$\ln(\alpha) = \ln \left(\frac{AE}{BR} \right) - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (\text{Ec.16-4})$$

La representación gráfica para determinar los parámetros cinéticos se obtiene al graficar $\ln(\alpha)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$), lo cual dará una recta donde de la pendiente se obtiene en valor de la Energía de Activación (E) y de la ordenada en el origen se obtiene el factor pre exponencial (A). El término $g(\alpha)$ equivale a $-\ln(1-\alpha)$. En la TABLA 5-4 se expone un resumen de los parámetros cinéticos encontrados al aplicar el modelo Flynn - Wall - Ozawa, el coeficiente de determinación (R^2) presenta valores que varían con valores de 0,9911 – 0,9965, iguales a los determinados al aplicar el método de Friedman, los cual indica que este modelo de ajusta a la cinética de los tres análisis.

Tabla 5-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Flynn - Wall - Ozawa para TGA

Muestra	Regresión Lineal	R ²	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
SC	$\ln(-\ln(1-x)) = -21284(1/T) + 30.358$	0.9911	168.208	7.81E+10	0.032
CR	$\ln(-\ln(1-x)) = -21743(1/T) + 30.778$	0.9936	171.836	1.16E+11	0.030
CC	$\ln(-\ln(1-x)) = -20875(1/T) + 29.645$	0.9965	164.976	3.90E+10	0.032

Elaborado por: Carla Haro, 2020

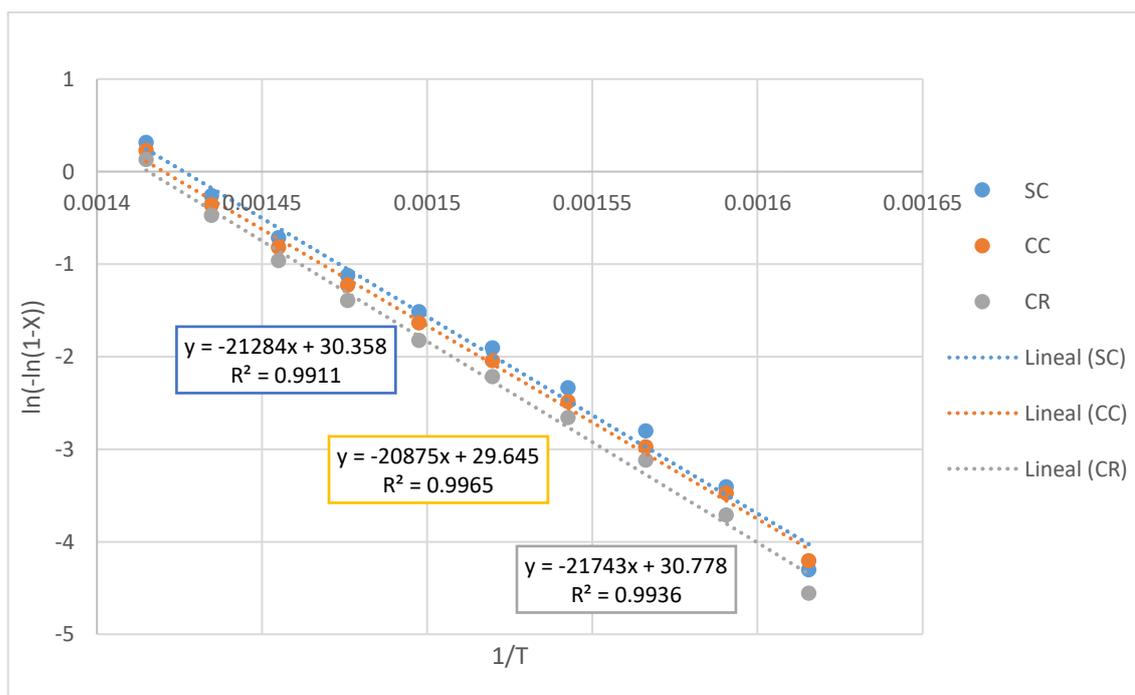


Gráfico 5-4: Regresión lineal del Modelo Flynn - Wall - Ozawa para TGA.

Elaborado por: Carla Haro, 2020

Según Aboulkas & El Bouadili (2010), los valores medios obtenidos para de energía de activación de polipropileno virgen fueron de 183 kJ mol^{-1} , y al comparar con los resultados obtenidos en este estudio existe una gran variación, lo que conlleva al considerar que este modelo al ser un método integral independiente del mecanismo de degradación, se consideró que el modelo que más se ajusta a la cinética es el modelo de Friedman.

4.1.7. Modelo Horowitz-Metzger

Según Fiaco J. (2014), fue en 1963 que Horowitz y Metzger propone otro modelo integral que permite determinar de forma sencilla los parámetros de la cinética, la cual permite obtener un ajuste lineal en un amplio rango del porcentaje de degradación del material:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = \frac{E \cdot \theta}{R \cdot T_m^2} \quad (\text{Ec.17-4})$$

Dónde:

T_m =temperatura en la que la degradación es completa o equivale a 1

$\Theta = T - T_m$

De acuerdo con lo anterior, la TABLA 6-4 presenta los resultados de los parámetros cinéticos del modelo Horowitz -Metzger, en la que se observa que las tres muestras el coeficiente de determinación (R^2) poseen valores que varían con valores de 0,9868 – 0,9948, mismos que indican que los datos obtenidos con las diferentes muestras se ajustan a este modelo. Se destaca que la muestra que presenta un mayor ajuste a este modelo la muestra CC con un valor de 0.9948, y una disminución en el valor de le Energía de activación en comparación con las otras muestras. En el gráfico 5-4 muestra la tendencia lineal del modelo.

Tabla 6-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Horowitz -Metzger para TGA

Muestra	Regresión Lineal	R^2	E (kJ/mol)
SC	$\ln(-\ln(1-x)) = 0.0485 \cdot \Theta + 0.7935$	0.9868	207.007
CR	$\ln(-\ln(1-x)) = 0.0496 \cdot \Theta + 0.579$	0.9911	211.702
CC	$\ln(-\ln(1-x)) = 0.0477 \cdot \Theta + 0.653$	0.9948	203.592

Elaborado por: Carla Haro, 2020

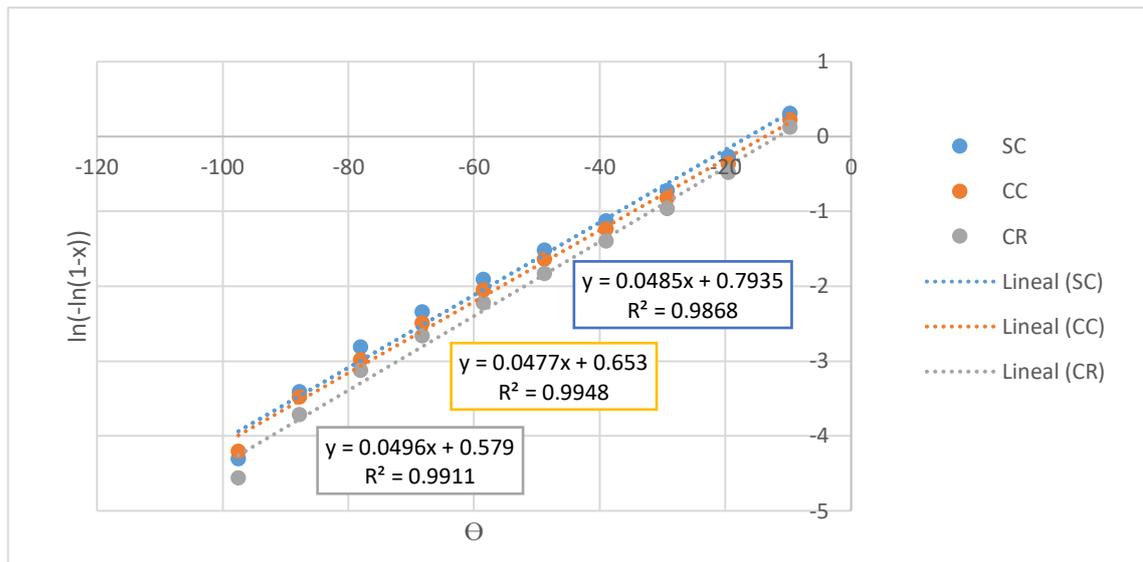


Gráfico 6-4: Regresión lineal del Modelo Horowitz – Metzger para TGA.
 Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2. Análisis del reactor

El reactor utilizado de tipo Batch de longitud de 50 cm, diámetro de 5 cm y capacidad de 3,9 L, (Anexo C), con calentamiento por resistencia eléctrica y un sistema de válvulas de purga con un flujo continuo de nitrógeno, una tasa de calentamiento $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, controlada a través del sistema de control de temperatura, conectado a un medidor de presión Arduino Versión 8.1., el que mide la presión de las gases condensables y no condensables que se forman como producto del proceso de pirólisis, y son trasladados a la unidad de condensación que se encuentra conectado de forma continuo al proceso con una temperatura de enfriamiento de 10°C . El sistema puede funcionar para un proceso de pirólisis térmica y catalítica, donde el catalizador es homogenizado con la materia prima, misma que se coloca en el equipo para estudiar su efecto sobre el rendimiento de los productos finales.

La alimentación de la materia prima (polipropileno reciclado) se realizó en una proporción de 200g, y la relación de catalizador en una proporción de 2, 5, 10% en función de investigaciones referentes de Rehan et al. (2017) & Lee (2012), quienes establecen que el aumento excesivo del catalizador al no existir un sistema de agitación genera la aglomeración del material, perdiendo el contacto efectivo de la cadena polimérica de polipropileno.

La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de pirólisis térmica fue de 440°C y un tiempo de retención de 90min y catalítica en una relación del 2, 5, 10 % de los catalizadores comercial y recuperado respectivamente, como se muestra en la TABLA 7-4., en la que se verificó la

disminución de temperatura y del tiempo de descomposición al emplear los catalizadores tanto comercial como recuperado, según Kasar et al. (2020) la adición de un catalizador en el proceso de pirólisis ayuda a reducir la temperatura de descomposición y reduce el contenido de agua en el producto líquido mejorando así la calidad de los mismos.

Tabla 7-4: Condiciones de operación de Pirólisis Térmica en Reactor Batch.

	Relación 2%		Relación 5%		Relación 10%	
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
CC	437	100	433	100	436	83
CR	421	98	422	100	419	81

Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2.1. Rendimiento de la pirólisis

El rendimiento de la pirólisis fue determinado en porcentaje de peso (%p) considerando que la cantidad de gas generado se obtuvo mediante balance de masa a partir de la masa total que ingresa al reactor, la tendencia de la producción de líquidos en la pirólisis como se ve en la TABLA 4-7, alcanza un rendimiento del 56,36% seguido de una producción de residuo sólido del 26,42% y como consecuencia una baja cantidad de gas producido del 17,23%, lo que no sucede al momento de comparar con la pirólisis catalítica donde la alta porosidad y fuerte acidez que presenta el catalizador comercial ZSM-5 hace que la tendencia de la producción de gas incremente notoriamente, cumpliendo lo que menciona López et al., (2011), a medida que varía la concentración del catalizador del 2, 5 y 10% ,en relación a la masa total de la muestra, se produce el incremento de la producción del gas que va de 22,29; 23,54 al 28,24% de rendimiento respectivamente, y a su vez se produce una reducción parcial en los residuos sólidos como se muestra en el gráfico 4-8, al emplear una concentración del 10% donde el residuo es del 17.60%. Sin embargo, al observar los gráficos 4-6, 4-7 y 4-8 se diferencia que al emplear el catalizador recuperado se cumple con la misma tendencia en la reducción de aceites pirolíticos y la generación de residuos sólidos con un incremento en la generación de gases, al igual que el Catalizador Comercial (CC) a medida que varía su concentración la producción de la fracción gaseosa como se observa en la TABLA 7-4, donde la producción del gas va de 22.08, 22.36 a 24.64% considerando las concentraciones de 2, 5 y 10% respectivamente.

Considerando lo establecido por López et al. (2011), al adicionar el catalizador se estaría cubriendo una mayor tasa de craqueo, que involucra un incremento en la producción de fracción gaseosa y una reducción en la producción de aceites pirolíticos, permitiendo comparar los dos tipos de catalizador cuya tendencia de productos no varía de forma notoria debido a que mantiene

la línea de producción que es la producción de aceites pirolíticos, fracción gaseosa y los residuos o coque, lo que conlleva a una reducción de gastos al momento de aplicar un proceso de pirólisis catalítica frente al alto costo que representa el uso de un catalizador comercial.

Tabla 8-4: Rendimiento de la Pirólisis de muestras realizadas en el reactor

MUESTRA	Sólido (g)	Sólido (%)	Líquido (g)	Líquido (%)	Gas (g)	Gas (%)
SC	112,7089	56,35	52,8355	26,42	34,4556	17,23
CR 2%	108,778	53,32	44,1889	21,66	45,0331	22,08
CC 2%	116,0685	56,90	39,4538	19,34	45,4777	22,29
CR 5%	109,6167	52,20	53,4358	25,45	46,9475	22,36
CC 5%	112,3723	53,51	48,197	22,95	49,4307	23,54
CR10%	137,6666	62,58	36,1236	16,42	54,2098	24,64
CC 10%	106,1468	48,25	48,7182	22,14	62,135	28,24

Elaborado por: Carla Haro, 2020

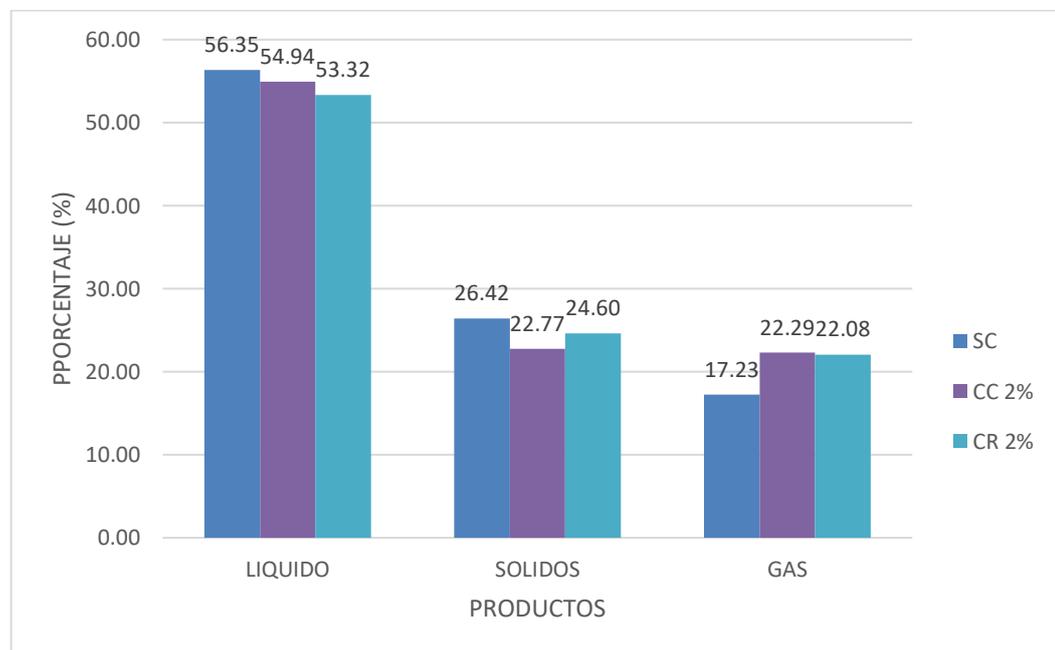


Gráfico 7-4: Rendimiento de los productos de pirólisis con catalizador al 2%

Elaborado por: Carla Haro, 2020

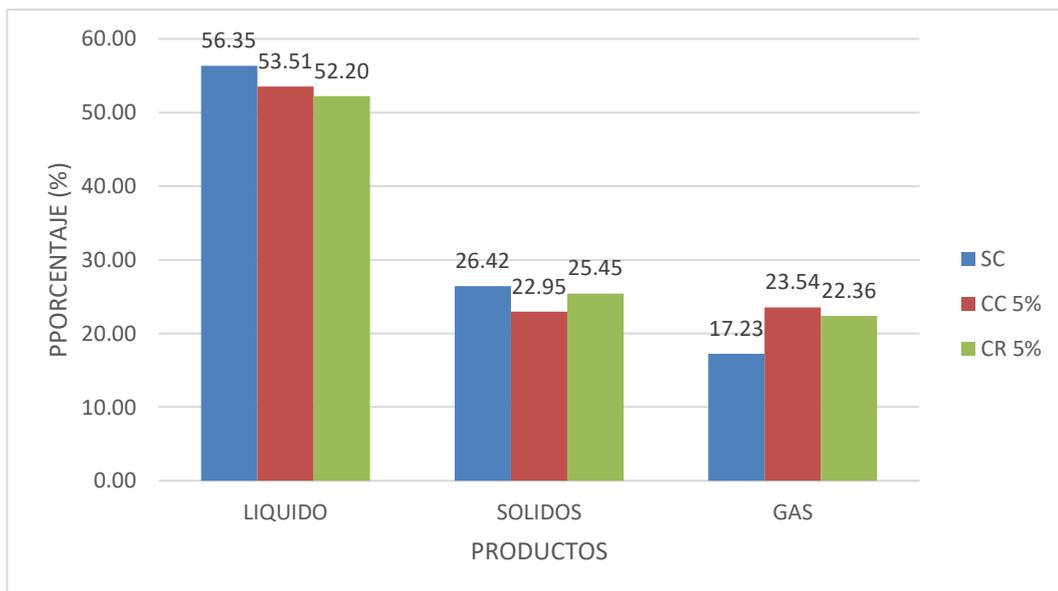


Gráfico 8-4: Rendimiento de productos de la pirólisis con catalizador al 5%
 Elaborado por: Carla Haro, 2020

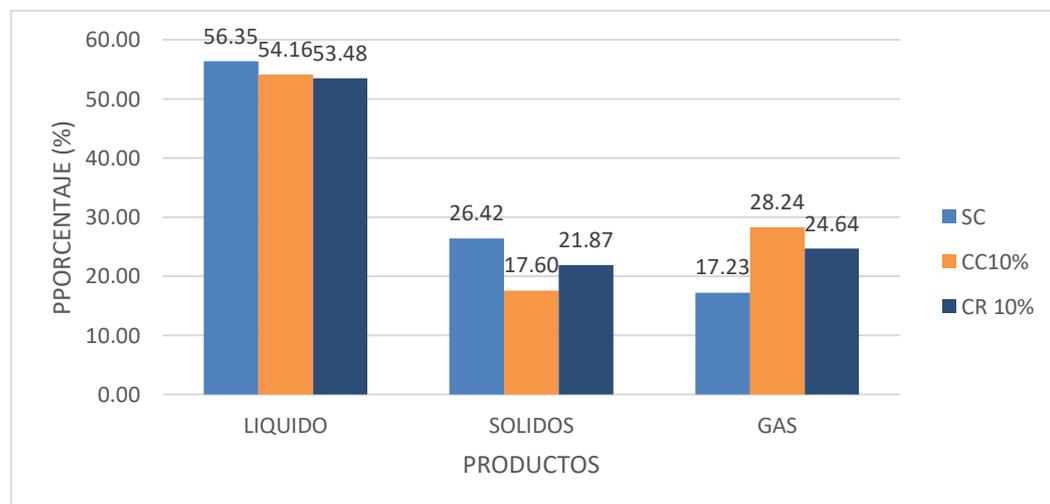


Gráfico 9-4: Rendimiento del producto de la pirólisis con catalizador al 10 %
 Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2.2. Modelos

Al momento de emplear el reactor tipo batch la variable respuesta obtenida del proceso de pirólisis es la presión de gases condensables y no condensables, por lo que, se considera la variación de presión dentro del reactor por el proceso de degradación y formación de productos, a una temperatura de 327°C donde se genera un incremento en la producción. La función $f(\alpha)$ de la ecuación 7 es reemplazada por la $f(PA)^n$ considerando un orden de reacción (n) igual a 1, y PA

que es la presión de gases condensables y no condensables. Tomando en cuenta lo establecido por Miskolczi & Nagy, (2012) para determinar los parámetros cinéticos en el caso de polímeros.

$$\frac{dPA}{f(PA)} = \frac{A}{B} e^{(-E/RT)} dT \quad (\text{Ec.18-4})$$

4.2.2.1. Modelo de Friedman

La representación gráfica para determinar los parámetros cinéticos se obtiene al graficar $\ln(\ln PA)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$); se tendrá una recta donde el valor de la pendiente es el valor de la Energía de Activación (E) y de la ordenada en el origen se obtiene el factor pre exponencial (A), mediante la expresión de la ec.19. En el Anexo D se muestra la tendencia lineal del modelo de forma individual para cada ensayo.

$$\ln(\ln PA) = -\frac{E}{RT} + \left(\frac{ART^2}{BE}\right) \quad (\text{Ec.19-4})$$

La TABLA 9-4 presenta un resumen de parámetros cinéticos del modelo Friedman, las tres muestras presentan valores del coeficiente de determinación (R^2) que varían entre 0,87-0,94, estos valores al ser menores a 0.99 es un indicativo de que este modelo no se ajusta a la cinética de reacción. La disminución de la energía de activación al emplear un catalizador concuerda con varios autores de estudios afines.

Tabla 9-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Friedman para datos del reactor a temperatura de 327 °C

Muestra	Regresión Lineal	R ²	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
SC	$\ln(\ln PA) = -715.78*(1/T)+2.6116$	0.9202	5.951	0.014	0.004
CR 2%	$\ln(\ln PA) = -490.43*(1/T)+2.3176$	0.9066	3.284	0.005	0.002
CC 2%	$\ln(\ln PA) = -559.01*(1/T)+2.3194$	0.8796	4.648	0.008	0.003
CR 5%	$\ln(\ln PA) = -490.43*(1/T)+2.3176$	0.9491	4.077	0.007	0.003
CC 5%	$\ln(\ln PA) = -502.11*(1/T)+2.2473$	0.9092	4.175	0.007	0.003
CR 10%	$\ln(\ln PA) = -587*(1/T)+2.5181$	0.8875	4.88	0.010	0.004
CC 10%	$\ln(\ln PA) = -563.55*(1/T)+2.3896$	0.9147	4.685	0.009	0.003

Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2.2.2. Modelo Coast y Redfern

Considerando la ecuación 10 y reemplazando la $f(\alpha)$ en función de las presiones parciales se tiene:

$$\log\left(\frac{\ln PA}{T^2}\right) = \log\left(\frac{AR}{BE}\right) - \frac{E}{2.3RT} \quad (\text{Ec.20-4})$$

Esta expresión sugiere la representación gráfica de $\log\left(\frac{\ln PA}{T^2}\right)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$), dando una recta como resultado donde el valor de la pendiente es la Energía de Activación (E) y de la ordenada en el origen se tiene el valor del factor pre exponencial (A). En el Anexo E se muestra la tendencia lineal del modelo de forma individual para cada ensayo.

La TABLA 10-4 presenta el resumen de parámetros Cinéticos del modelo Coast y Redfern, en la que se tiene que los ensayos SC y CC a diferentes concentraciones, el coeficiente de determinación (R^2) presenta valores entre 0,93- 0,98, estadígrafo que indica que este modelo se ajusta a la cinética de reacción de pirólisis catalítica tanto con el catalizador comercial como catalizador recuperado. Los valores de la energía de activación del ensayo de CC es menor en relación a la del ensayo de pirólisis térmica, cumpliendo así lo verificado por diferentes autores en los que se considera la disminución de la energía requerida para el proceso, en este sentido la tendencia de la energía de activación de los ensayos es $CC < CR < SC$.

Tabla 10-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Coast y Redfern para datos del reactor a 327°C

Muestra	Regresión Lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	k (s^{-1})
SC	$\log(\ln PA/T^2) = 228.75*(1/T) - 5.324$	0.8974	-4.374	-0.001	-0.003
CR 2%	$\log(\ln PA/T^2) = 362.14*(1/T) - 5.5066$	0.9899	-6.925	-0.001	-0.005
CC 2%	$\log(\ln PA/T^2) = 296.16*(1/T) - 5.4495$	0.9487	-5.472	-0.001	-0.004
CR 5%	$\log(\ln PA/T^2) = 317.33*(1/T) - 5.4362$	0.9889	-6.068	-0.001	-0.005
CC 5%	$\log(\ln PA/T^2) = 386.29*(1/T) - 6.0533$	0.971	-7.387	-3.93E-4	-0.002
CR 10%	$\log(\ln PA/T^2) = 273.31*(1/T) - 5.3452$	0.9339	-5.226	-0.001	-0.004
CC 10%	$\log(\ln PA/T^2) = 294.62*(1/T) - 5.4199$	0.96	-5.634	-0.001	-0.004

Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2.2.3. Modelo Kissinger–Akahira–Sunose

Considerando la ecuación 14 para este modelo, el análisis de los productos obtenidos del proceso de pirólisis al emplear un reactor el término $g(\infty)$ equivale a $\ln(PA)$, dando como resultado la siguiente expresión:

$$\ln \frac{\ln PA}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{AB} \right) - \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (\text{Ec.21-4})$$

La representación gráfica para determinar los parámetros cinéticos se obtiene al graficar $\ln \frac{\ln PA}{T^2}$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$), donde el valor de la pendiente se obtiene en valor de la Energía de Activación (E) y de la ordenada en el origen se obtiene el valor del factor pre exponencial (A). En el Anexo F se muestra la tendencia lineal del modelo de forma individual para cada ensayo.

La TABLA 11-4 presenta el resumen de parámetros Cinéticos del modelo Kissinger–Akahira–Sunose, al igual que el modelo Coast y Redfern los ensayos SC y CC a diferentes concentraciones, el coeficiente de determinación (R^2) presenta valores entre 0,93- 0,98, por lo que, este modelo también se ajusta a la cinética de reacción de pirólisis catalítica tanto con catalizador comercial como catalizador recuperado. Los valores de la energía de activación del ensayo de CC es menor a la del ensayo de pirólisis térmica; resultados similares a los obtenidos por varios investigadores, en los que se considera la disminución de la energía requerida para el proceso, en este sentido la tendencia de la energía de activación de los ensayos es $CC < CR < SC$, mismos que no varían entre modelo y modelo.

Tabla 11-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Kissinger–Akahira–Sunose para datos del reactor a 327°C

Muestra	Regresión Lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	k (s^{-1})
SC	$\ln(\ln PA)/T^2 = 526.71*(1/T)+12.259$	0.8974	-4.379	-0.001	-0.003
CR 2%	$\ln(\ln PA)/T^2 = 833.85*(1/T)+12.679$	0.9899	-6.933	-0.001	-0.005
CC 2%	$\ln(\ln PA)/T^2 = 681.93*(1/T)-12.548$	0.9487	-5.670	-0.001	-0.004
CR 5%	$\ln(\ln PA)/T^2 = 730.68*(1/T)-12.517$	0.9889	-6.075	-0.001	-0.005
CC 5%	$\ln(\ln PA)/T^2 = 740.66*(1/T)-12.623$	0.9347	-6.158	-0.001	-0.004
CR 10%	$\ln(\ln PA)/T^2 = 629.33*(1/T)-12.308$	0.9339	-5.232	-0.001	-0.004
CC 10%	$\ln(\ln PA)/T^2 = 678.39*(1/T)-12.48$	0.96	-5.64	-0.001	-0.003

Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2.2.4. Modelo Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Tomando como referencia para este modelo la ecuación 16 y reemplazando el término $g(\alpha)$ equivale a $\ln PA$, se tiene:

$$\ln(\ln PA) = \ln\left(\frac{AE}{BR}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Ec.22-4})$$

La representación gráfica para determinar los parámetros cinéticos se obtiene al graficar $\ln(\ln PA)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$), del valor de la pendiente se obtiene el valor de la Energía de Activación (E) y de la ordenada en el origen se obtiene el valor del factor pre exponencial (A). En el Anexo G se muestra la tendencia lineal del modelo de forma individual para cada ensayo.

La TABLA 12-4 presenta un resumen de parámetros cinéticos del modelo Flynn-Wall-Ozawa, dónde el coeficiente de determinación (R^2) presenta valores que varían entre 0,87-0,94, al ser inferiores a 0,99, este modelo no se ajusta a la cinética de reacción. La disminución de la energía de activación al emplear un catalizador se confirma con estudios referentes, identificando dicha tendencia en las diferentes concentraciones y tipo de catalizador empleado en relación al ensayo sin catalizador.

Tabla 12-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Flynn-Wall-Ozawa para datos del reactor a 327°C

Muestra	Regresión Lineal	R^2	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	k (s^{-1})
SC	$\ln(\ln PA) = -715.78*(1/T)+2.6116$	0.9202	5.657	2.068	0.665
CR 2%	$\ln(\ln PA) = -394.96*(1/T)+2.1675$	0.9066	3.121	2.404	1.286
CC 2%	$\ln(\ln PA) = -559.01*(1/T)+2.3194$	0.8796	4.418	1.977	0.816
CR 5%	$\ln(\ln PA) = -490.43*(1/T)+2.3176$	0.9491	3.876	2.250	1.034
CC 5%	$\ln(\ln PA) = -502.11*(1/T)+2.2473$	0.9092	3.968	2.048	0.925
CR 10%	$\ln(\ln PA) = -587*(1/T)+2.5181$	0.8875	4.639	2.297	0.906
CC 10%	$\ln(\ln PA) = -563.55*(1/T)+2.3896$	0.9147	4.454	2.104	0.862

Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2.2.5. Modelo Horowitz

Considerando la ecuación 17 y el modelo establecido, al reemplazar los valores de $f(\alpha)$ para dejar en condiciones de la presión parcial se tiene:

$$\ln[\ln PA] = \frac{E \cdot \Theta}{R \cdot T_m^2} \quad (\text{Ec.23-4})$$

Dónde:

T_m =temperatura en la que se identifica la mayor degradación térmica.

$\Theta = T - T_m$

En el Anexo H se muestra la tendencia lineal del modelo de forma individual para cada ensayo. La TABLA 12-4 presenta un resumen de parámetros cinéticos del modelo Horowitz, donde el coeficiente de determinación (R^2) presentó un valor de 0,94 lo que indica que este modelo se ajusta a la cinética de reacción de pirólisis térmica, con un valor de energía de activación de $8.053 \text{ kJ mol}^{-1}$, que en comparación a los ensayos que emplean catalizadores es mucho más alta como los de Coast y Redfern y Kissinger-Akahira-Sunose, que son los modelos que más se ajustan a la cinética de pirólisis catalítica, esto se puede observar en el Anexo I.

Tabla 13-4: Resumen de parámetros Cinéticos del modelo Horowitz para datos del reactor

Muestra	Regresión Lineal	R^2	E (kJ/mol)	T_m (°C)
SC	$\ln(\ln PA) = 0.0011 \cdot \Theta + 1.6054$	0.9452	8.053	441
CR 2%	$\ln(\ln PA) = 0.0011 \cdot \Theta + 1.6054$	0.9432	4.405	421
CC 2%	$\ln(\ln PA) = 0.0015 \cdot \Theta + 1.545$	0.9253	6.287	437
CR 5%	$\ln(\ln PA) = 0.0013 \cdot \Theta + 1.6211$	0.972	5.221	422
CC 5%	$\ln(\ln PA) = 0.0015 \cdot \Theta + 1.545$	0.8725	5.387	433
CR 10%	$\ln(\ln PA) = 0.0016 \cdot \Theta + 1.683$	0.9269	6.37	419
CC 10%	$\ln(\ln PA) = 0.0016 \cdot \Theta + 1.683$	0.9422	6.269	436

Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2.3. Función objetivo error (FOE)

Al mejorar el ajuste existente entre los datos experimentales y los establecidos por el modelo de estudio, se considera el método de mínimos cuadrados, mismo se fundamenta en estimar los parámetros de un modelo de regresión que minimiza los errores de ajuste del modelo (Gutiérrez, H. & De la Vara, R., 2008).

La función objetivo error está definido por la siguiente expresión:

$$FOE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{dX_{iexp}}{dt} - \frac{dX_{icalc}}{dt} \right)^2}{N} \quad (\text{Ec.24-4})$$

La media del error absoluto se utiliza para estimar la varianza del error de ajuste del modelo, donde el valor del residuo o la diferencia entre los datos experimental y los establecidos por el modelo mientras más se acercan al valor de cero, permiten analizar el mejor ajuste del modelo.

4.2.3.1. Determinación función objetivo error al análisis DTG

La minimización de la función objetivo error, determinada mediante la herramienta de análisis SOLVER, donde se estableció como objetivo la media del error absoluto para un valor de 0, las variables manipuladas son: la energía de activación y el factor pre exponencial, considerados para todos los análisis, las TABLAS 14-4, 15-4 y 16-4 y presentan el ajuste de los parámetros de los modelos aplicados en función a los ensayos establecidos.

Tabla 14-4: Parámetros ajustados del ensayo sin catalizador (SC)

Modelo	Regresión Lineal	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	FOE	
Friedman para TGA	Modelo	$\ln(-\ln(1-x)) = -21284(1/T) + 30.358$	176.955	3.25E+11	0.030	2.04E-04
	Ajuste	$\ln(-\ln(1-x)) = -14573.38(1/T) + 21.89$	121,163	1,63E-07	0,061	1.04E-04
Coast y Redfern para TGA	Modelo	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -8669.4(1/T) + 6.6745$	165.778	4.71E+E10	0.029	2.79E-04
	Ajuste	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -6328.562(1/T) + 3.797$	121.016	4.56E-07	0.055	1.04E-04
Kissinger–Akahira–Sunose para TGA	Modelo	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -19962(1/T) + 15.369$	165.964	4.72E+10	0.028	2.86E-04
	Ajuste	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -14563.674(1/T) + 8.754$	121.082	4.61E+07	0.055	1.04E-04
Flynn - Wall - Ozawa para TGA	Modelo	$\ln(-\ln(1-x)) = -21284(1/T) + 30.358$	168.208	7.81E+10	0.032	2.62E-04
	Ajuste	$\ln(-\ln(1-x)) = -15339.558(1/T) + 22.623$	121.229	4.73E-07	0.055	1.04E-04

Elaborado por: Carla Haro, 2020

Tabla 15-4: Parámetros ajustados del ensayo con catalizador recuperado (CR)

Modelo		Regresión Lineal	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	FOE
Friedman para TGA	Modelo	$\ln(-\ln(1-x)) = -21743(1/T) + 30.778$	180.771	4.98E+11	0.028	1.22E-05
	Ajuste	$\ln(-\ln(1-x)) = -2174.944(1/T) + 331.421$	180.771	9.46E+11	0.054	7.29E-05
Coast y Redfern para TGA	Modelo	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -8868.6(1/T) + 6.857$	169.587	7.34E+10	0.028	1.17E-04
	Ajuste	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -7273.171(1/T) + 4.900$	139.079	6.65E+08	0.043	6.80E-05
Kissinger-Akahira-Sunose para TGA	Modelo	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -20421(1/T) + 15.789$	169.780	7.90E+10	0.029	1.13E-04
	Ajuste	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -16720.064(1/T) + 11.183$	139.011	6.57E+08	0.043	6.80E-05
Flynn - Wall - Ozawa para TGA	Modelo	$\ln(-\ln(1-x)) = -21743(1/T) + 30.778$	171.836	1.16E+11	0.030	1.10E-04
	Ajuste	$\ln(-\ln(1-x)) = -17585.950(1/T) + 25.385$	138.983	6.54E+08	0.043	6.80E-05

Elaborado por: Carla Haro, 2020

Tabla 16-4: Parámetros ajustados del ensayo con catalizador comercial (CC)

Modelo		Regresión Lineal	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	FOE
Friedman para TGA	Modelo	$\ln(-\ln(1-x)) = -20875(1/T) + 29.645$	173.555	1.54E+11	0.030	1.22E-04
	Ajuste	$\ln(-\ln(1-x)) = -21742.944(1/T) + 31.421$	180.771,000	9.46E-11	0.054	7.29E-05
Coast y Redfern para TGA	Modelo	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -8491.5(1/T) + 6.3648$	162.376	2.26E+10	0.029	1.15E-04
	Ajuste	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -6677.7701(1/T) + 4.111$	127.694	9.92E+07	0.044	5.965E-05
Kissinger-Akahira-Sunose para TGA	Modelo	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -19552(1/T) + 14.656$	162.555	2.27E+10	0.028	1.19E-04
	Ajuste	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -15381.006(1/T) + 9.497$	127.878	1.02E-08	0.044	5.97E-05
Flynn - Wall - Ozawa para TGA	Modelo	$\ln(-\ln(1-x)) = -20875(1/T) + 29.645$	164.976	3.90E+10	0.032	1.05E-04
	Ajuste	$\ln(-\ln(1-x)) = -16191.399(1/T) + 23.463$	127.961	1.04E+08	0.044	5.97E-05

Elaborado por: Carla Haro, 2020

Los ajustes realizados mediante Solver, para los 4 modelos con diferentes condiciones de operación de los ensayos, el rango de la función objetivo error (FOE) se encuentra en un valor de 10^{-5} . En los gráficos 9-4, 10-4 y 11-4 se observa el ajuste entre el DTG experimental y el DTG del modelo cinético, los modelos de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa (FWO) describen aceptablemente la cinética de degradación térmica y catalítica, debido a que el valor de la media del error absoluto es más cercano a cero.

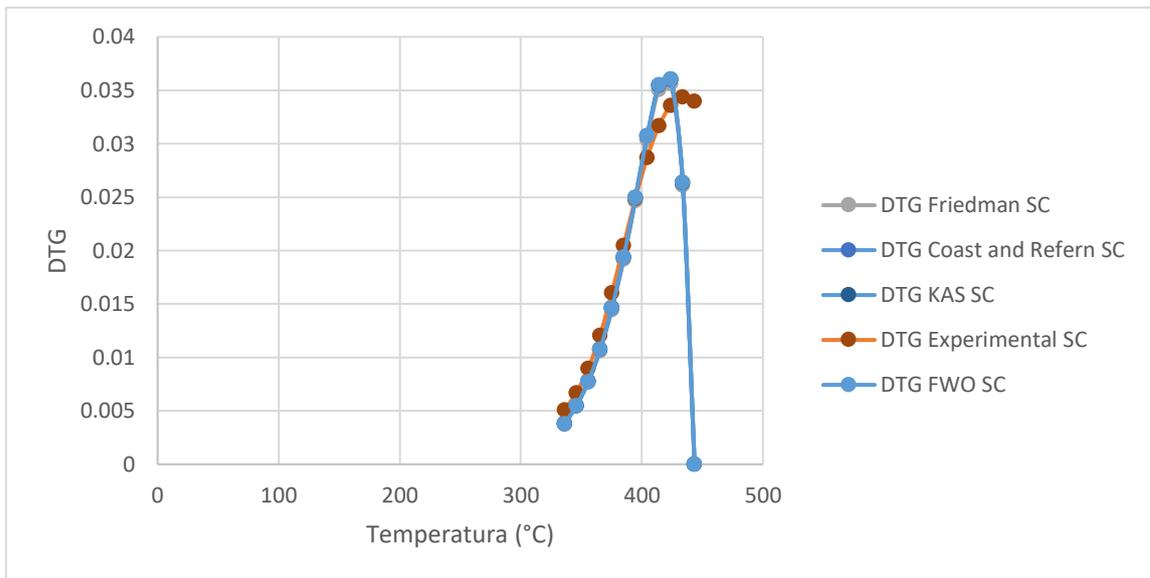


Gráfico 10-4: Ajuste entre DTG experimental DTG de modelos cinéticos para ensayo sin catalizador (SC)

Elaborado por: Carla Haro, 2020

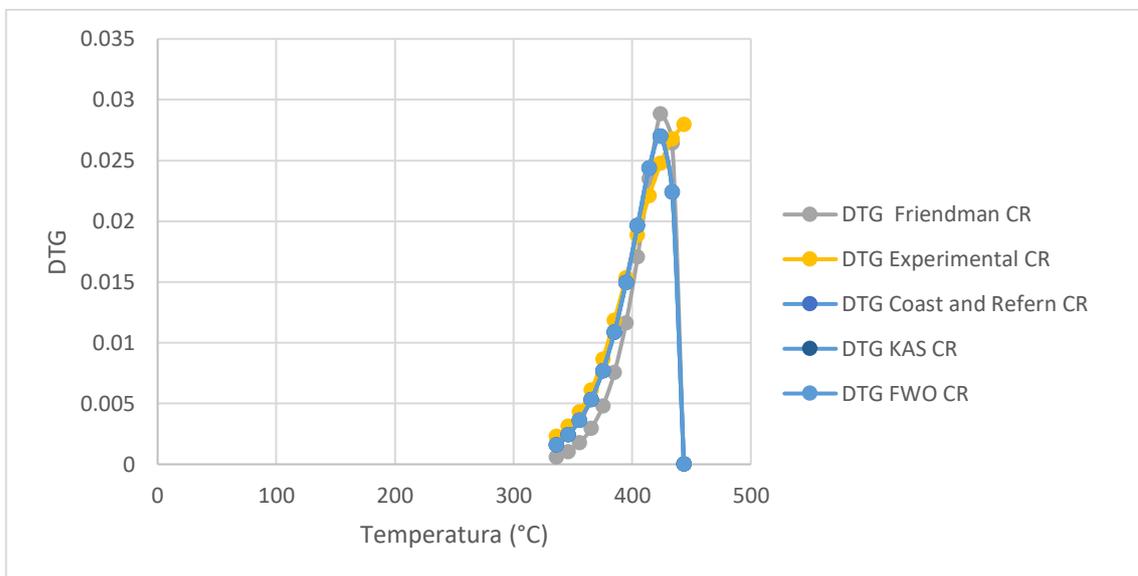


Gráfico 11-4: Ajuste entre DTG experimental DTG de modelos cinéticos para ensayo con catalizador recuperado (CR)

Elaborado por: Carla Haro, 2020

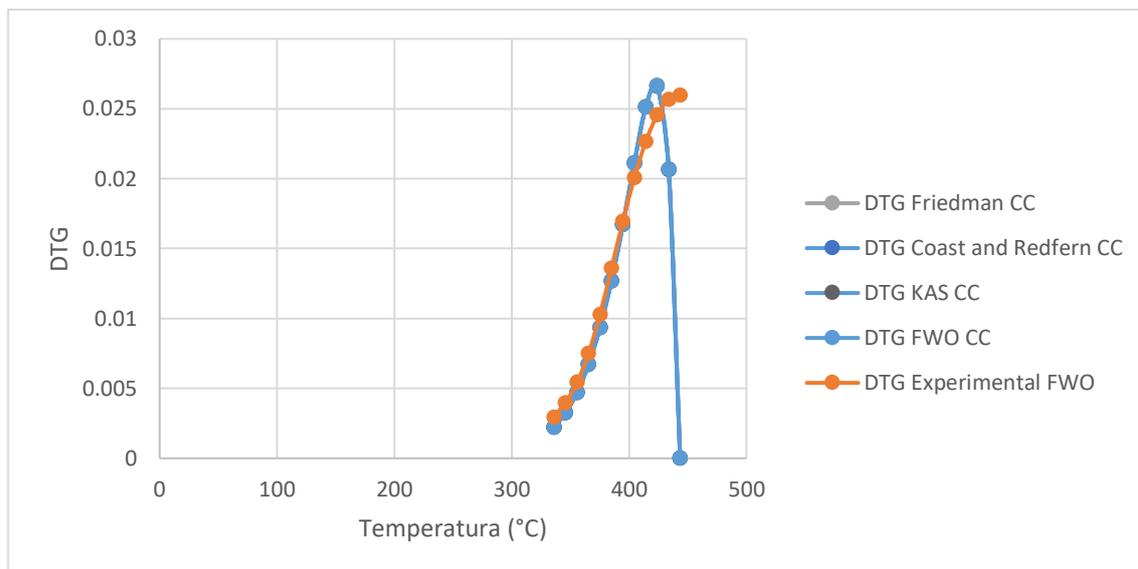


Gráfico 12-4: Ajuste entre DTG experimental DTG de modelos cinéticos para ensayo con catalizador comercial (CC)

Elaborado por: Carla Haro, 2020

4.2.3.2. Determinación función objetivo error a datos de productos en el reactor

La minimización de la función objetivo error, determinada mediante la herramienta de análisis SOLVER, donde se estableció como objetivo la media del error absoluto para un valor de 0, las variables manipuladas son: la energía de activación y el factor pre exponencial, considerados para todos los análisis (Anexo I), donde se presenta el ajuste de los parámetros cinéticos de los modelo aplicados en función a los ensayos establecidos SC, CR Y CC a una concentración del 2, 5, 10% de catalizador respectivamente.

Los ajustes realizados mediante Solver de los parámetros cinéticos obtenidos en los ensayos en función de la presión de los gases condensables y no condensables generados como producto del proceso de pirólisis térmica y catalítica, la función objetivo error (FOE) se encuentra en un rango entre 10^{-4} - 10^{-5} . En el ajuste entre la presión experimental y la presión definida por el modelo cinético, los modelos Coast and Redfern y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) encajan para los datos del proceso de pirólisis catalítica mientras que para la pirólisis térmica el modelo de Horowitz, describen aceptablemente la cinética de degradación térmica y catalítica, debido a que el valor de la media del error absoluto es más cercano a cero.

CONCLUSIONES

- Los modelos de Friedman y Flynn – Wall – Ozawa (FWO) se ajustaron a la cinética de descomposición térmica y catalítica de los residuos de polipropileno mediante estudios de TGA, mediante la comparación de los valores del coeficiente de determinación (R^2), la energía de activación obtenida para la muestra SC de 177 kJ mol^{-1} , valor que se asemejó al reportado por Garrido & Font (2015), dónde al aplicar el método isoconvencional de Friedman en plástico virgen de polipropileno, la energía de activación presenta valores de 188 kJ mol^{-1} ; la diferencia indicó la presencia de impurezas en la muestra proveniente de un proceso de reciclaje. Según Lee H. & Park Y. (2018), la pirólisis catalítica tiende a disminuir la energía de activación global requerida para la descomposición de los plásticos, lo que concuerda con los datos obtenidos referentes a la muestra CC con un valor de $173.55 \text{ kJ mol}^{-1}$, presentó una reducción en comparación con la muestra SC; mientras que en la muestra CR la energía de activación incrementó debido a que el catalizador en el proceso de recuperación las impurezas no se han eliminado totalmente, su pureza y estructura cristalina se vieron afectadas, por lo que, requiere más energía para su activación.
- El porcentaje de pérdida de masa en el análisis TGA a $443,5^\circ\text{C}$ fue del 94,13% en el caso del catalizador HZM-5 mientras que para el catalizador recuperado presentó un porcentaje de pérdida de masa del 92,12%. Al emplear catalizadores se identificó el incremento de la producción de gas y la reducción en la producción de sólidos y de líquidos (aceites pirolíticos). Sin embargo, considerando que el rendimiento en relación al peso no varió de manera muy notoria entre los dos catalizadores, lo que dio lugar a considerar un proceso de pirólisis catalítica accesible y económico, considerando que entre 60 y 70% de residuos municipales corresponden a polímeros como PE y PP, en el presente estudio se confirmó que el uso de un catalizador recuperado en el proceso de pirólisis, reduce el costo del proceso de pirólisis catalítica e incrementa la selectividad de los productos, demostrando así la factibilidad de aplicar el proceso de pirólisis catalítica como un proceso de reciclaje económico y rentable.
- Considerando una tasa de calentamiento constante de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ en el proceso de degradación catalítica de los residuos plásticos de polipropileno en el análisis TGA como en la formación de productos en el reactor, los rangos de temperatura empleados van de 400 a 600°C , destacando que según Lee H. & Park Y. (2018), la pirólisis catalítica tiende a disminuir la energía de activación global requerida para la descomposición de los plásticos, en los ensayos de la muestra CC presentaron una reducción en comparación con la muestra SC; mientras

que en la muestra CR la energía de activación tendió a incrementar debido a que el catalizador en el proceso de recuperación las impurezas no se han eliminado totalmente, su pureza y estructura cristalina se ven afectadas, por lo que, se requirió mayor energía para su activación

- La pirólisis catalítica del polipropileno genera aceites pirolíticos de baja calidad los cuales requieren procesos adicionales de destilación para mejorar la misma, mientras que un proceso de pirólisis catalítica genera una disminución de la temperatura de reacción y por ende de la energía de activación, e incrementa la calidad de los productos; donde se pudo observar que al adicionar el catalizador comercial ZSM-5 y catalizador recuperado en relación al 10% (%p/p) en comparación de la muestra sin catalizador, se identificó de forma notoria: el incremento en el rendimiento de productos gaseoso no condensables del 28,24, 24,64, 17,23%, una reducción en la producción de la fracción líquida correspondiente a gases condensables del 54,16, 53,48, 26,35%, y una disminución en la producción de residuos sólidos del: 17,60, 21,87, 26,42% respectivamente.

RECOMENDACIONES

- Durante el desarrollo de este estudio se pudo verificar que la presencia de los catalizadores ZSM-5 y el catalizador recuperado, influyen en el rendimiento de la generación de productos e incrementa la producción de gas, considerando estudios referentes, se recomienda recolectar los gases no condensados del proceso de pirólisis en bolsas Tedlar para que se pueda analizar su composición mediante cromatografía de gases, así como realizar el análisis de la composición de los aceites pirolíticos y de los residuos.
- Implementar en el reactor tipo batch un sistema de agitación para lograr la homogenización de la mezcla de polímero – catalizador y así obtener un mejor resultado en la selectividad, rendimiento y calidad de los productos, aprovechando de esta manera la transferencia de calor en toda la mezcla.
- Realizar un análisis mediante cromatografía de masa de los aceites pirolíticos para identificar y comparar la diferencia que existe en la selectividad del catalizador comercial y recuperado, y así garantizar la calidad de los productos obtenidos para su posterior uso como fuentes alternativas de combustibles, debido a que tanto en los análisis de rendimiento de los productos como en el porcentaje de pérdida de masa (TGA), no existe una fluctuación notoria en sus valores.

BIBLIOGRAFÍA

- Aboulkas, A., & El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1363-1369.
- Adrados, A., Marco, I. De, Caballero, B. M., López, A., Laresgoiti, M. F., & Torres, A. (2012). Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Management*, 32(5), 826–832. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.06.016>
- Aguiar, L., Ramos, B., Márquez, F., Callejo, A. G., & Arauzo, J. (2015). Proceso de Pirólisis Rápida e los Residuos Sólidos de Naranja. Influencia e Factores en el Proceso. *Revista Centro Azúcar*, 42, 39–47.
- Ahamed, A., Veksha, A., Yin, K., Weerachanchai, P., Giannis, A., & Lisak, G. (2019). Environmental impact assessment of converting flexible packaging plastic waste to pyrolysis oil and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, 121449.
- Al-Salem, S. (2019). Thermal pyrolysis of high density polyethylene (HDPE) in a novel fixed bed reactor system for the production of high value gasoline range hydrocarbons (HC). *Process Safety and Environmental Protection*, 127, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.05.008>
- Al-Salem, S., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A Review on Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Solid Waste (PSW), (1408), 1–52.
- Al-Salem, S., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29(10), 2625–2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>
- Anuar, S., Abnisa, F., Wan Daud, W., & Aroua, M. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 115, 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
- Arandes, J., Abajo, I., López, D., Fernández, I., Azkoiti, M., Olazar, Ma., & Bilbao, J. (1997). Transformation of Several Plastic Wastes into Fuels by Catalytic. *American Chemical Society*, 5885(97), 4523–4529.
- Arango, M., Castiblanco, A., & Correa, C. (2016). Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula. In *Carbón y Biomasa, Precursores de Riqueza para Colombia*.
- Aranzazu, L., Cárdenas, P., Cárdenas, J., Gaviria, G., Rojas, F., & Carrero, J. (2013). MODELOS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE POLÍMEROS : KINETIC MODELS OF POLYMER THERMAL DECOMPOSITION : *Revista de Ingenierías Universidad de Medellín*, 12(23), 113–129.
- Ayodeji, S. O., & Oni, T. (2019). Thermal pyrolysis production of liquid fuel from a mixture of polyethylene terephthalate and polystyrene. *Wiley*, (December 2018), 1648–1662. <https://doi.org/10.1002/htj.21450>
- Azizi, K., Moraveji, M. K., & Najafabadi, H. A. (2017). Characteristics and kinetics study of simultaneous pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*, wood and polypropylene through

TGA. *Bioresource technology*, 243, 481-491.

- Belmokaddem, M., Mahi, A., Senhadji, Y., & Pekmezci, B. Y. (2020). Mechanical and physical properties and morphology of concrete containing plastic waste as aggregate. *Construction and Building Materials*, 257, 119559.
- Buekens, A. G., & Schoeters, J. G. (1998). *Technical Methods in Plastics Pyrolysis*, 81, 63–81.
- Butler, E., Devlin, G., Meier, D., & McDonnell, K. (2011). A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4171–4186. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>
- Chai, Y., Gao, N., Wang, M., & Wu, C. (2019). H₂ Production from Co-pyrolysis/gasification of Waste Plastics and Biomass under Novel Catalyst Ni-CaO-C. *Chemical Engineering Journal*, 122947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122947>
- Chowdhury, Z., Kaushik, P., Wageeh, Y., Suresh, S., Syed, T., Ganiyu, A., ... Rafie, B. (2017). Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste. In *Pyrolysis*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69036>.
- Corso, P., López, A., Caleffi, C., Domínguez, N., & Díaz, G. (2016). *Polipropileno*.
- Czajczynska, C., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyzyska, R., Reynolds, A. ., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*, 3, 171–197. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2017.06.003>
- Davi, L., Francisco, J., De Sena, R., Marangoni, C., Francisco, R., & Bolzán, A. (2019). 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 cl. *Energy Conversion and Management*, 200(September), 112031. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112031>
- De Marco, I., Caballero, B. ., López, A., Laresgoiti, M., Torres, A., & Chomón, M. (2009). Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.002>
- Durmuş, A., Koç, S. N., Pozan, G. S., & Kaşgöz, A. (2005). Thermal-catalytic degradation kinetics of polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61(3-4), 316-322.
- Díaz, L. ., & Phan, A. (2016). ScienceDirect Kinetic study of municipal plastic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37), 16352–16364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.202>
- Donoso, I. (2019). *Evaluación de la reacción de descomposición de plásticos de polipropileno reciclado como fuente alternativa de combustibles*. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Retrieved from <http://dspace.espace.edu.ec/bitstream/123456789/12387/1/20T01232.pdf>
- Ekpe, I. (2018). Zeolite Synthesis, Characterisation and Application Areas: A Review, (February).
- Emmanuel, A. H., García, J., & Carrillo, G. (2019). *Obtención de gas combustible a partir de la pirólisis catalítica de plásticos reciclados* .

- Espinoza, E. (2009). Modelo de gestión de residuos plásticos. In Mensoza-Argentina: II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos.
- Fiacco, J. F. (2014). *Evaluación de modelos de degradación de polímeros basados en la lignina*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Freudenrich, C. (2017). How plastics work. Retrieved from <https://science.howstuffworks.com/plastic4.htm>
- Fuentes, E., González, M., López, R., Guitérrez, J., & González, J. (2012). Mecanismos de degradación térmica y catalítica de poliestireno bajo condiciones de hidrocraqueo. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 3(3), 69–81.
- García, A. (1993). *Estudio termoquímico y cinético de la pirólisis de residuos sólidos urbanos*.
- Garrido, M. A., & Font, R. (2015). Pyrolysis and combustion study of flexible polyurethane foam. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 113, 202-215.
- Gutiérrez, H. & De la Vara, R. (2008). Análisis y diseño de experimentos. Guanajuato, México. *Editorial Mc Graw Hill*.
- Hamoodi, S., & Almukhtar, R. (2019). Thermal Pyrolysis of Municipal Solid Waste (MSW) Thermal Pyrolysis of Municipal Solid Waste (MSW). In *First International Conference on Petroleum Technology and Petrochemicals* (pp. 1–9). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/579/1/012018>
- Hindle, C. (2018). Polypropylene. Retrieved from <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx>
- Hu, Q., Tang, Z., Yao, D., Yang, H., Shao, J., & Chen, H. (2020). Thermal behavior, kinetics and gas evolution characteristics for the co-pyrolysis of real-world plastic and tyre wastes. *Journal of Cleaner Production*, 121102.
- Instituto Nacional de Estadística y Censos del Ecuador (INEC). (2017)
- Jin, Z., Yin, L., Chen, D., Jia, Y., Yuan, J., & Hu, Y. (2018). Chinese Journal of Chemical Engineering Co-pyrolysis characteristics of typical components of waste plastics in a falling film pyrolysis reactor ☆. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(10), 2176–2184. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.005>
- Kasar, P., Sharma, D. K., & Ahmaruzzaman, M. (2020). Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process. *Journal of Cleaner Production*, 121639.
- Klug, M. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista de Química*, 26(1-2), 37-40.
- Klug, M. (2012). Biomasa. *Revista de Química PUCP*, pp. 1–4.
- Kumar, S., & Singh, R. K. (2011). Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis, 28(04), 659–667.
- Lee, K. H. (2012). Effects of the types of zeolites on catalytic upgrading of pyrolysis wax oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 209-214.
- Lee, H. W., & Park, Y. K. (2018). Catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over desilicated beta and Al-MSU-F. *Catalysts*, 8(11), 501.

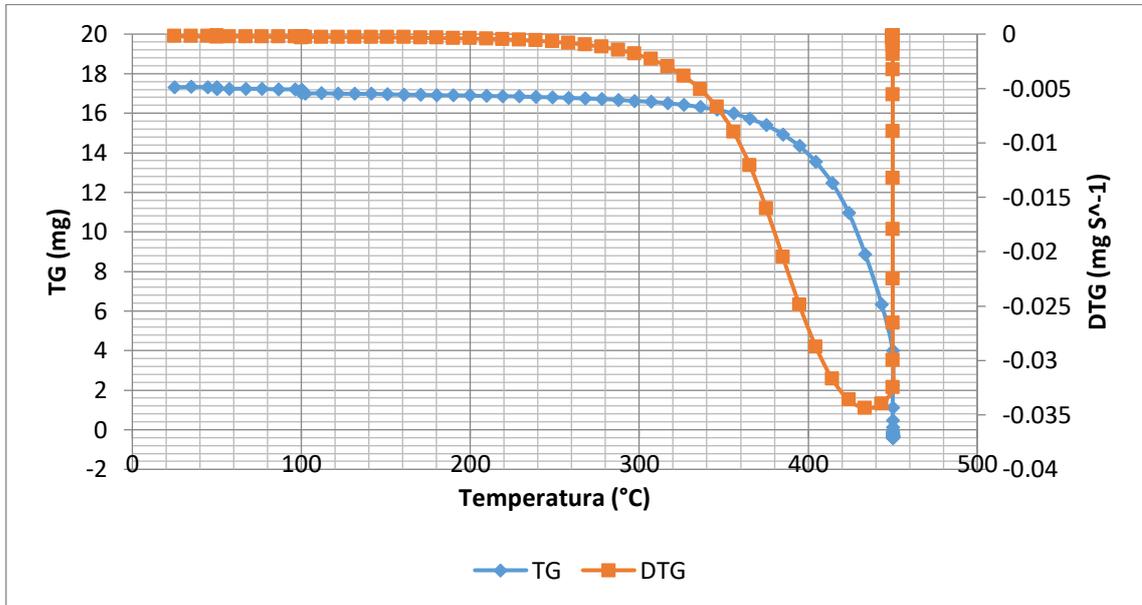
- Lin, Y., & Yang, M. (2007). Catalytic conversion of commingled polymer waste into chemicals and fuels over spent FCC commercial catalyst in a fluidised-bed reactor, *69*, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.005>
- Li, X., Ling, T. C., & Mo, K. H. (2020). Functions and impacts of plastic/rubber wastes as eco-friendly aggregate in concrete—A review. *Construction and Building Materials*, *240*, 117869.
- López-Bedoya, J. D., & Ariza-Calderón, G. F. H. (2017). análisis de polímeros reciclados mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. Instituto Interdisciplinario de las Ciencias.
- López, A., Marco, I. De, Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., & Aranzabal, A. (2011). Applied Catalysis B : Environmental Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud, *104*, 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.030>
- Lovás, P., Hudec, P., Jambor, B., Hájeková, E., & Horňáček, M. (2017). Catalytic cracking of heavy fractions from the pyrolysis of waste HDPE and PP. *Fuel*, *203*, 244-252.
- Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic : A Review Polypropylene as a Promising Plastic : A Review. *American Journal of Polymer Science*, (January). <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>
- Mastral, F., Esperanza, E., García, P., & Juste, M. (2002). Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor . Influence of the temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *63*, 1–15.
- Mesa, M. P., & Ortiz, I. (2016). *EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PIROLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE DIESEL A NIVEL LABORATORIO A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS DE INDUSTRIAS DE ALIMENTOS*. Fundación Universidad de las Américas. Retrieved from <http://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/477/1/6111667-2016-2-IQ.pdf>
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M. I., & Nizami, A. S. (2016). Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil Kingdom of Saudi Arabia. *International Biodeterioration & Biodegradation*. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M. I., & Nizami, A. S. (2017). Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International biodeterioration & biodegradation*, *119*, 239-252.
- Miezah, K., Obiri-danso, K., Kádár, Z., Fei-baffoe, B., & Mensah, M. Y. (2015). Municipal solid waste characterization and quantification as a measure towards effective waste management in Ghana. *Waste Management*, *46*, 15–27. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.009>
- Ministerio del Ambiente y Agua (MAE). (2017). Programa Nacional para la gestión Integral de Desechos Sólidos.
- Miskolczi, N., & Nagy, R. (2012). Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis : Comparative analysis of decomposition described by different kinetic models. *Fuel Processing Technology*, *104*, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.031>
- Moldoveanu, S. (2019). Pyrolysis of Organic Molecules. In *Pyrolysis* (Segunda, pp. 1–33). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64000-0.00001-9>
- Morhain, C. (2001). *Microestructura y propiedades del PP con Mg(OH)2 y Al(OH)3*. Univesitat Politècnica de Catalunya.

- Newalkar, G., Iisa, K., Amico, A. D. D., Sievers, C., & Agrawal, P. (2014). Effect of Temperature, Pressure, and Residence Time on Pyrolysis of Pine in an Entrained Flow Reactor.
- Panda, A. K., Singh, R. K., & Mishra, D. K. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products — A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *14*, 233–248. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005>
- Priharto, N., Ronsse, F., Yildiz, G., Jan, H., Deuss, P. J., & Prins, W. (2020). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Fast pyrolysis with fractional condensation of lignin-rich digested stillage from second-generation bioethanol production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *145*(November 2019), 104756. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104756>
- Proaño, O., & Crespo, S. (2009). Obtención de combustibles a partir de residuos plásticos.
- Rehan, M., Miandad, R., Barakat, M. A., Ismail, I. M. I., Almeelbi, T., Gardy, J., ... & Nizami, A. S. (2017). Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *119*, 162-175.
- Ribes Greus, A., Vilaplana Domingo, F., & Contat Rodrigo, L. (2008). Introducción a los procesos de degradación. Caracterización mediante análisis térmico: degradación y reciclaje de plásticos. Cuaderno guía (España).
- Royal Society Te Aparangi. (2019). *Plastics in the Environment*.
- Sobko, A. A. (2015). Generalized van der Waals-Berthelot equation of state, (April). <https://doi.org/10.1134/S1028335808080028>
- Thabet, A., & Mobarak, Y. (2016). Predictable Models and Experimental Measurements for Electric Properties of Polypropylene Nanocomposite Films. *International Journal of Electrical and Computer Engineering*, *6*(1). <https://doi.org/10.11591/ijece.v6i1.9108>
- The World Bank. (2019). Tackling Increasing Plastic Waste. Retrieved from http://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/tackling_increasing_plastic_waste.html
- Uzoejinwa, B., He, X., Wang, S., Abomohra, A. E.-F., Hu, Y., & Wang, Q. (2018). Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. *Energy Conversion and Management*, *163*(January), 468–492. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>
- Wang, H., Chen, D., Yuan, G., Ma, X., & Dai, X. (2013). Morphological characteristics of waste polyethylene / polypropylene plastics during pyrolysis and representative morphological signal characterizing pyrolysis stages, *33*, 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.013>
- Yoshioka, T., Grause, G., Eger, C., Kaminsky, W., & Okuwaki, A. (2004). Pyrolysis of poly (ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant, *86*, 499–504. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.06.001>

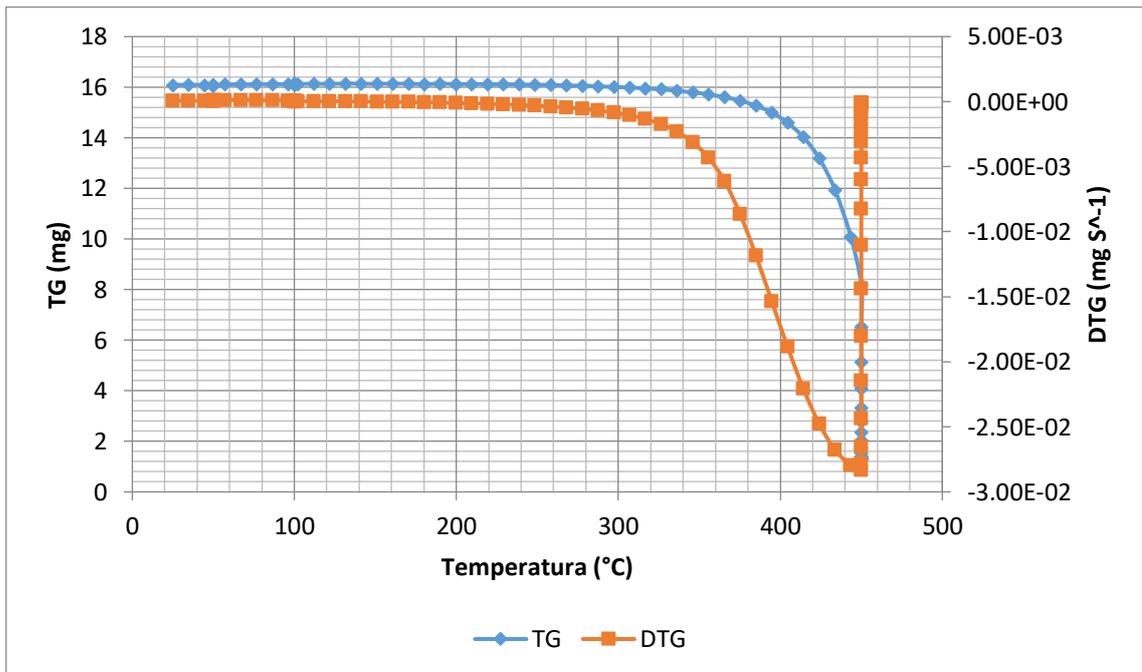
ANEXOS

ANEXO A: Análisis termogravimétrico

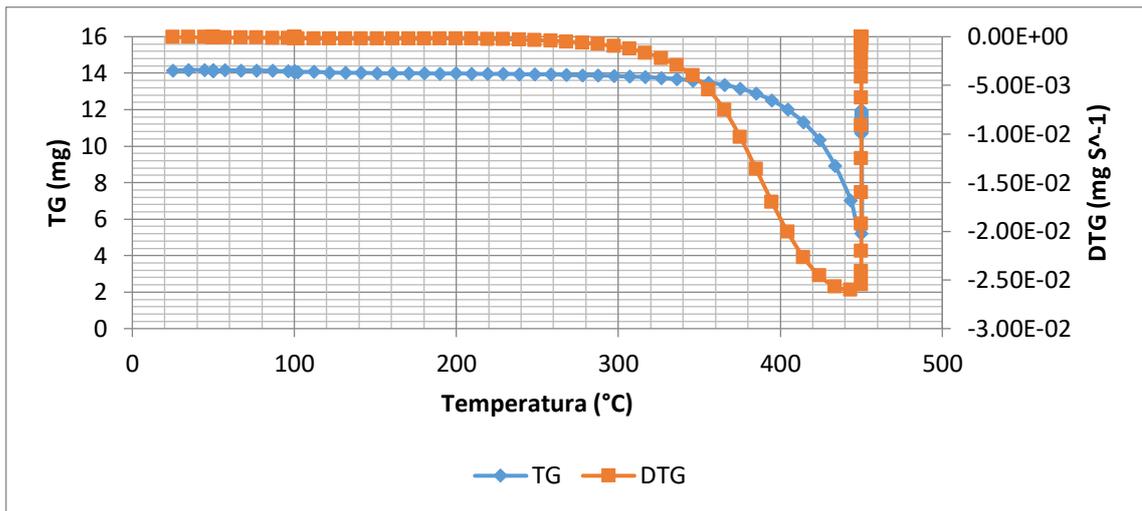
Análisis Termogravimétrico muestra sin catalizador



Análisis Termogravimétrico catalizador recuperado



Análisis Termogravimétrico catalizador comercial



ANEXO B: Parámetros cinéticos

Parámetros cinéticos de análisis Termogravimétrico determinados mediante Modelos propuestos.

Modelo	Muestra	Regresión Lineal	R ²	E (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
Friedman para TGA	SC	$\ln(-\ln(1-x)) = -21284(1/T) + 30.358$	0.9911	176.955	3.25E+11	0.030
	CR	$\ln(-\ln(1-x)) = -21743(1/T) + 30.778$	0.9936	180.771	4.98E+11	0.028
	CC	$\ln(-\ln(1-x)) = -20875(1/T) + 29.645$	0.9965	173.555	1.54E+11	0.030
Coast y Redfern para TGA	SC	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -8669.4(1/T) + 6.6745$	0.9898	165778	4.71E+10	0.029
	CR	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -8868.6(1/T) + 6.857$	0.9927	169587	7.34E+10	0.028
	CC	$\log((-\ln(1-x))/T^2) = -8491.5(1/T) + 6.3648$	0.996	162376	2.26E+10	0.029
Kissinger- Akahira- Sunose para TGA	SC	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -19962(1/T) + 15.369$	0.9898	165.964	4.72E+10	0.028
	CR	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -20421(1/T) + 15.789$	0.9927	169.780	7.90E+10	0.029
	CC	$\ln((-\ln(1-x))/T^2) = -19552(1/T) + 14.656$	0.996	162.555	2.27E+10	0.028
Flynn - Wall - Ozawa para TGA	SC	$\ln(-\ln(1-x)) = -21284(1/T) + 30.358$	0.9911	168.208	7.81E+10	0.032
	CR	$\ln(-\ln(1-x)) = -21743(1/T) + 30.778$	0.9936	171.836	1.16E+11	0.030
	CC	$\ln(-\ln(1-x)) = -20875(1/T) + 29.645$	0.9965	164.976	3.90E+10	0.032
Horowitz - Metzger para TGA	SC	$\ln(-\ln(1-x)) = 0.0485*\Theta + 0.7935$	0.9868	207.007	-	-
	CR	$\ln(-\ln(1-x)) = 0.0496*\Theta + 0.579$	0.9911	211.702	-	-
	CC	$\ln(-\ln(1-x)) = 0.0477*\Theta + 0.653$	0.9948	203.592	-	-

ANEXO C: Equipo empleado para el proceso de pirólisis

Reactor Back Mix

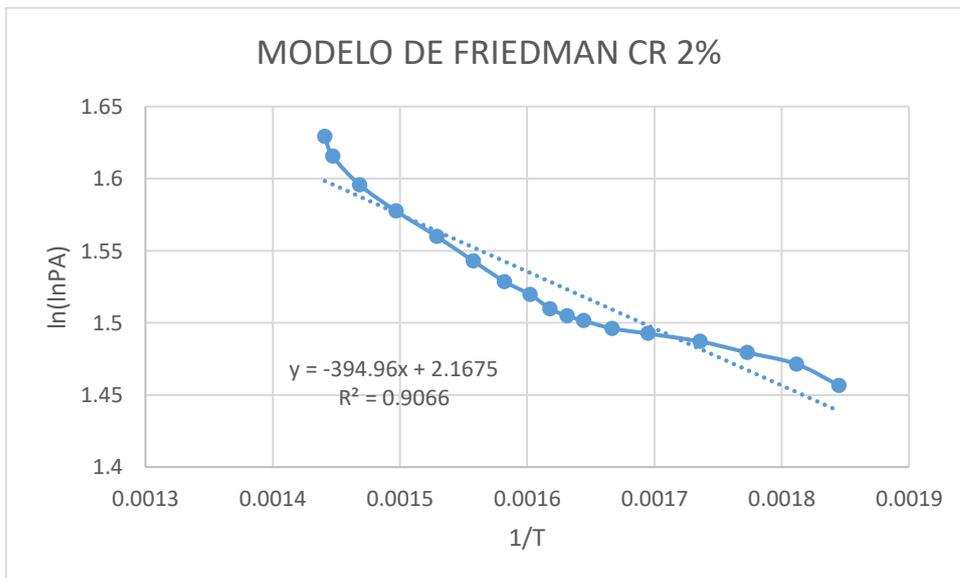
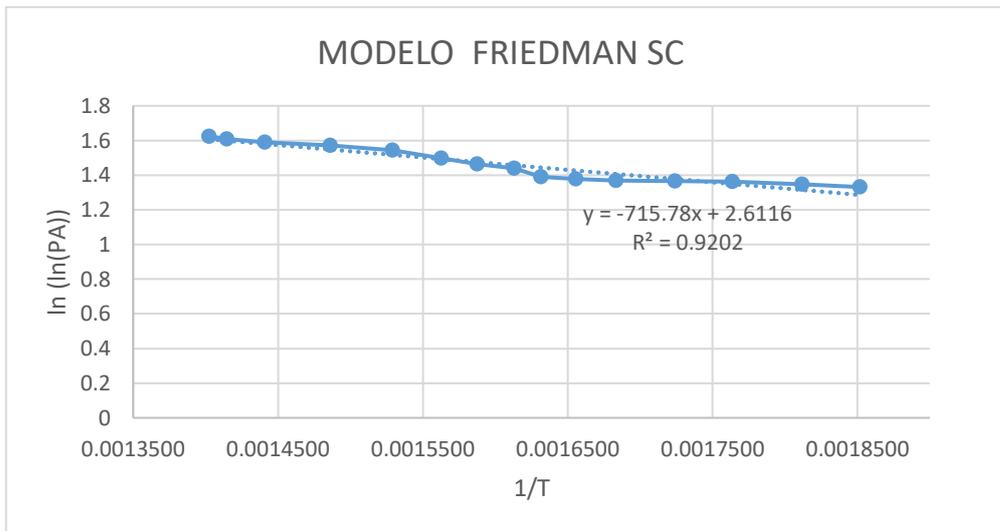


Sistema de condensación de gases

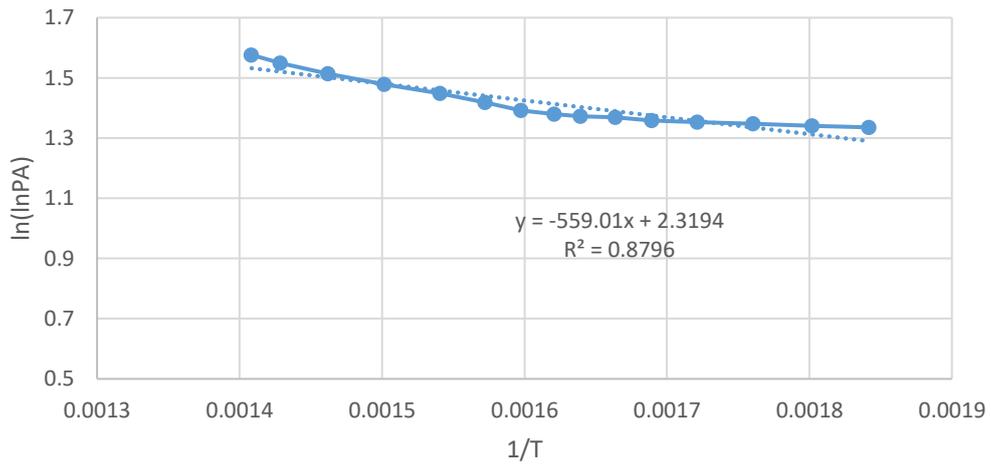


ANEXO D: Tendencia lineal modelo FRIEDMAN

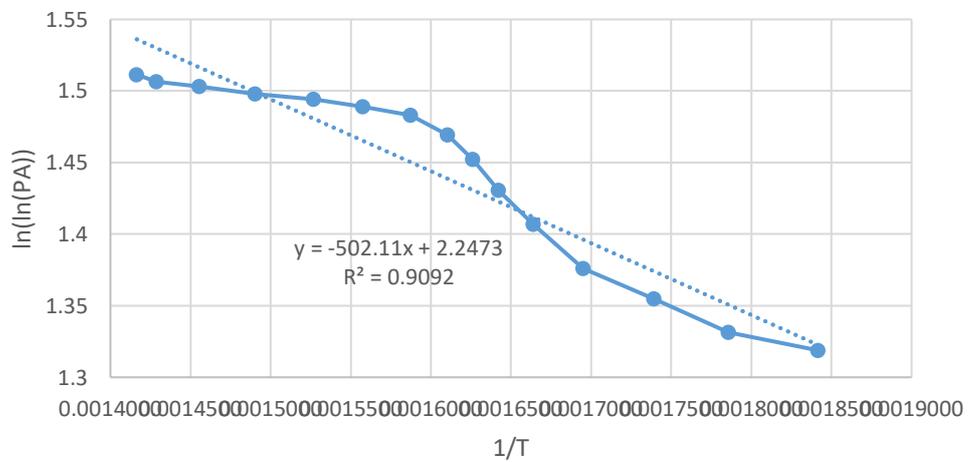
Tendencia lineal del modelo Friedman para el análisis de los productos obtenidos en el reactor.



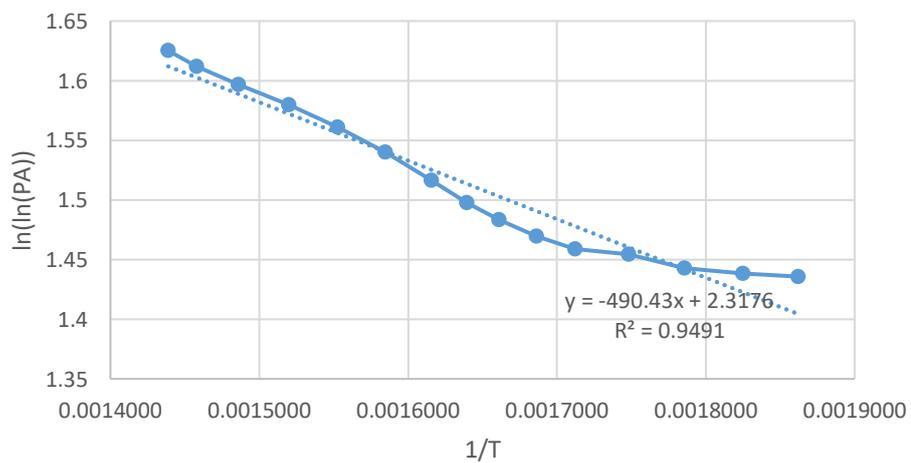
MODELO DE FRIEDMAN CC 2%



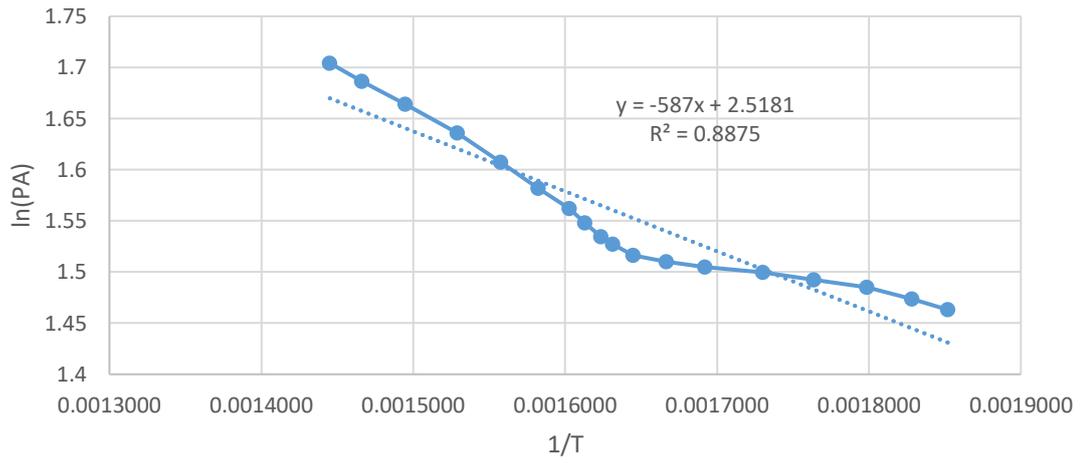
MODELO FRIEDMAN CC 5%



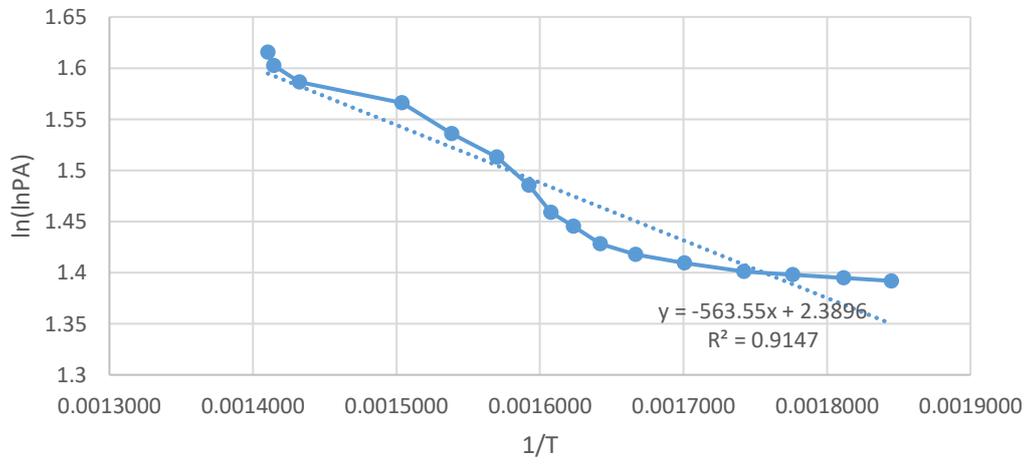
MODELO FRIEDMAN CR 5%



MODELO FRIEDMAN CR 10%

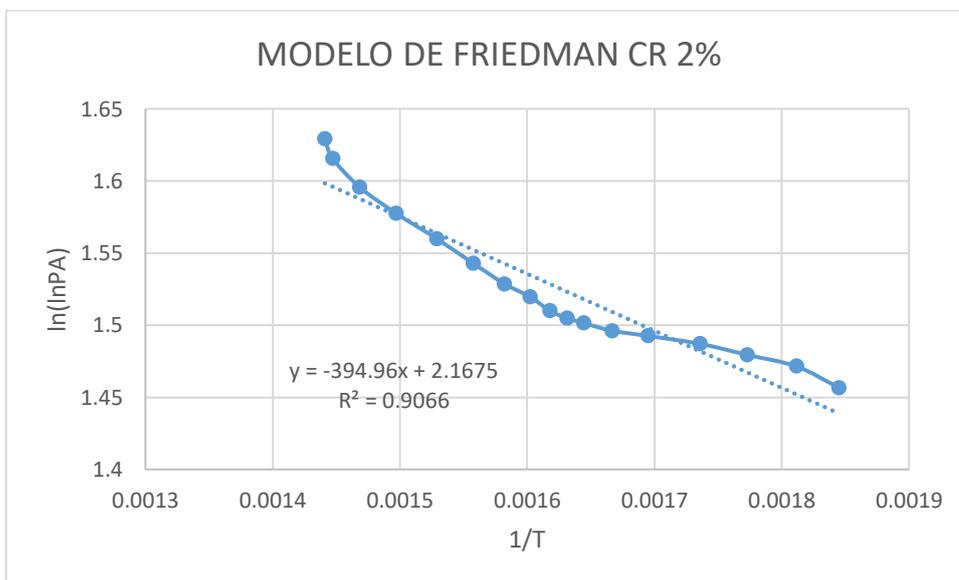
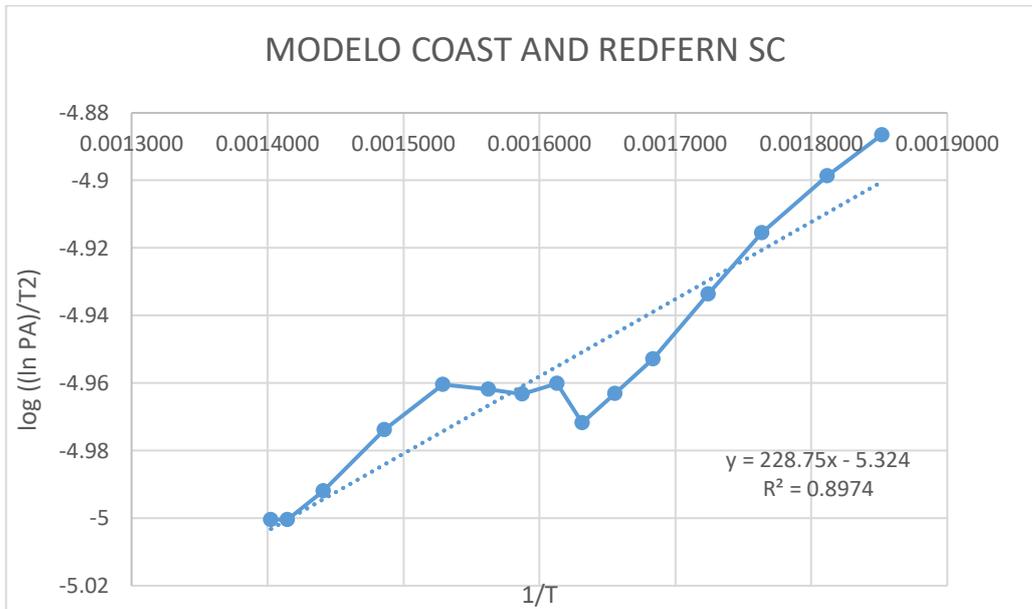


MODELO FRIEDMAN CC 10%

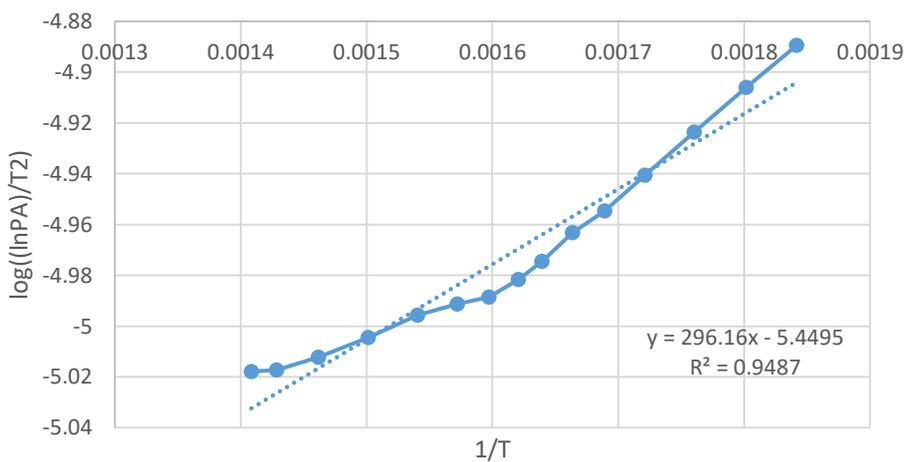


ANEXO E: Tendencia lineal modelo COAST AND REDFEM

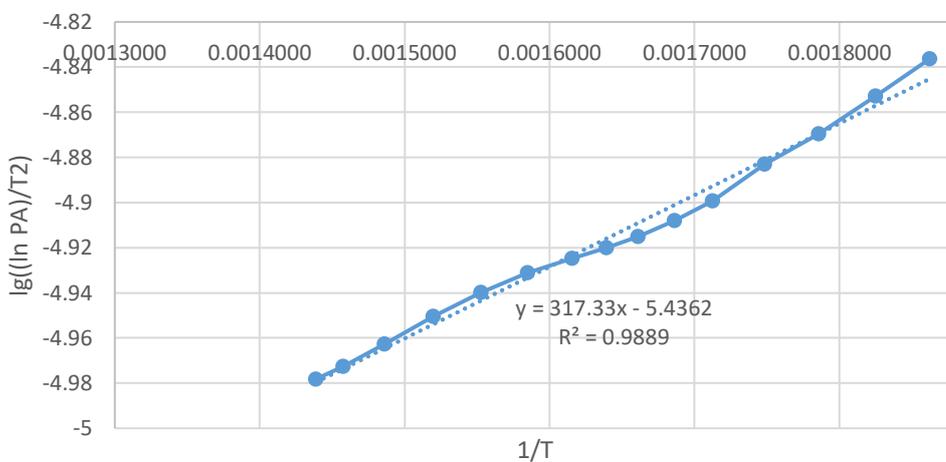
Tendencia lineal del modelo Coast and Redfern para el análisis de los productos obtenidos en el reactor.



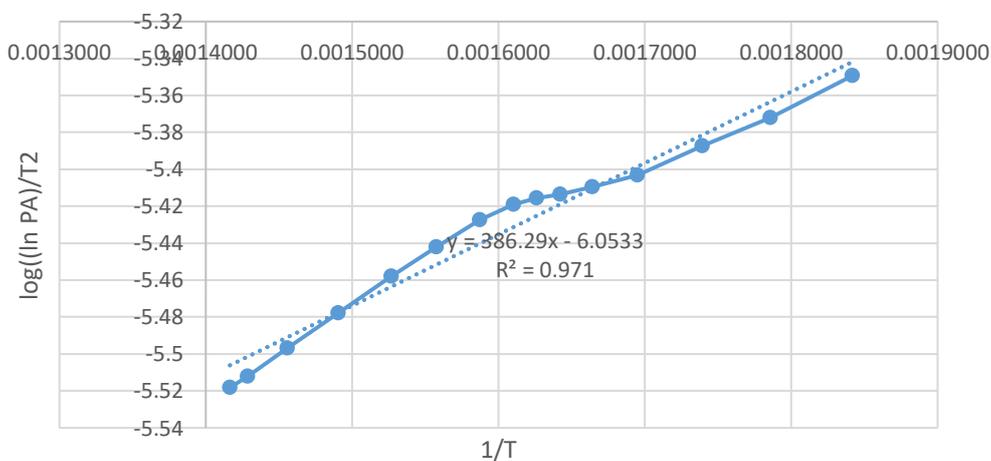
MODELO COAST AND REDFERN CC 2%



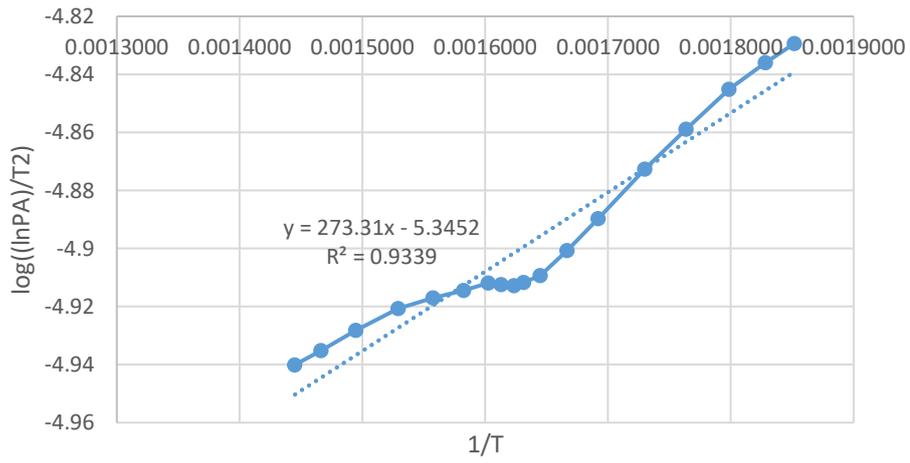
MODELO COAST AND REDFERN CR 5%



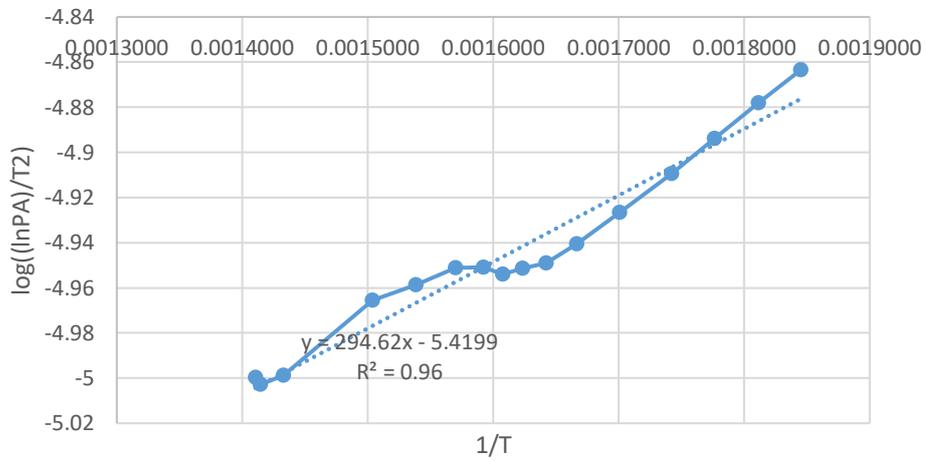
MODELO COAST AND REDFERN CC 5%



MODELO COAST AND REDFERN CR 10%

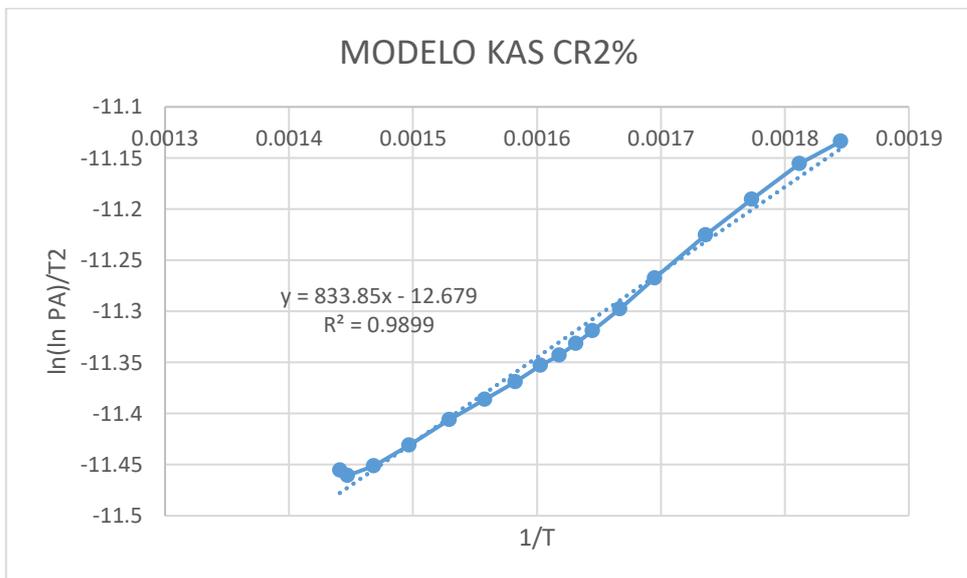
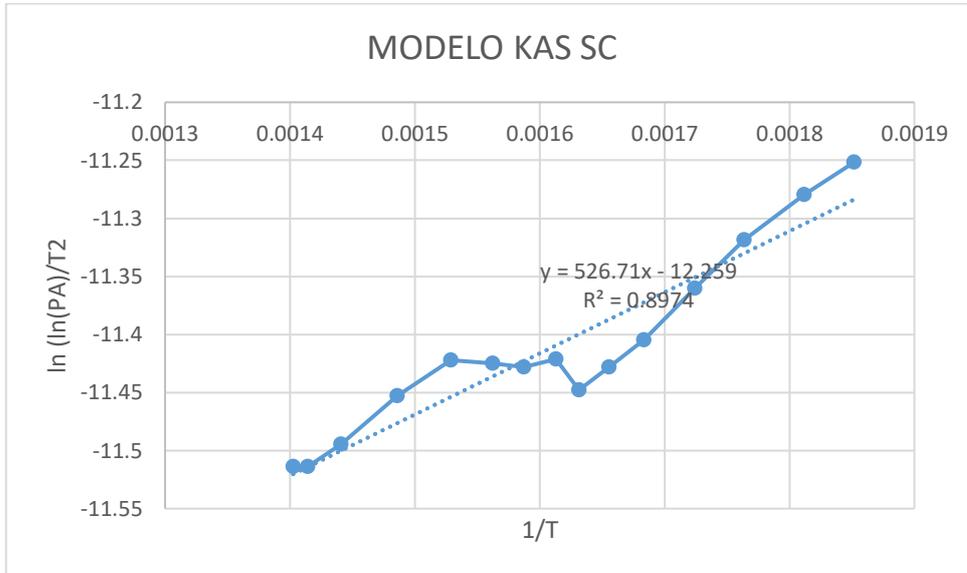


MODELO COAST AND REDFERN CC 10%

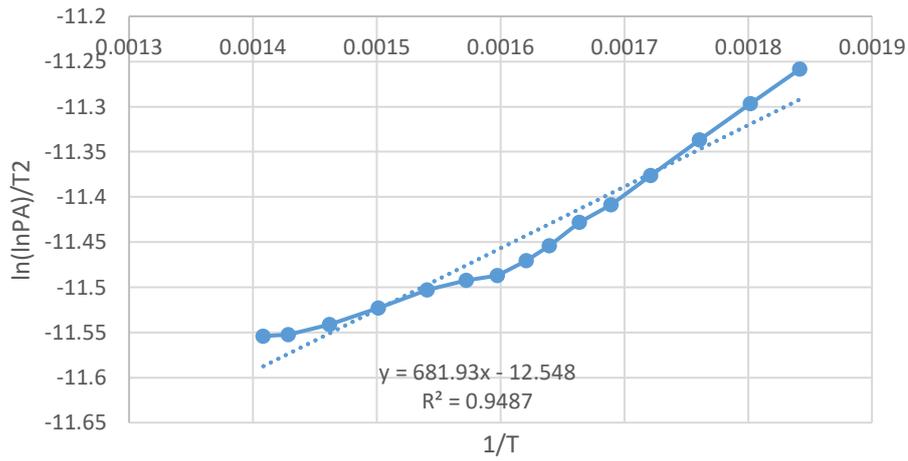


ANEXO F: tendencia lineal del modelo KISSINGER–AKAHIRA-SUNOSE (KAS)

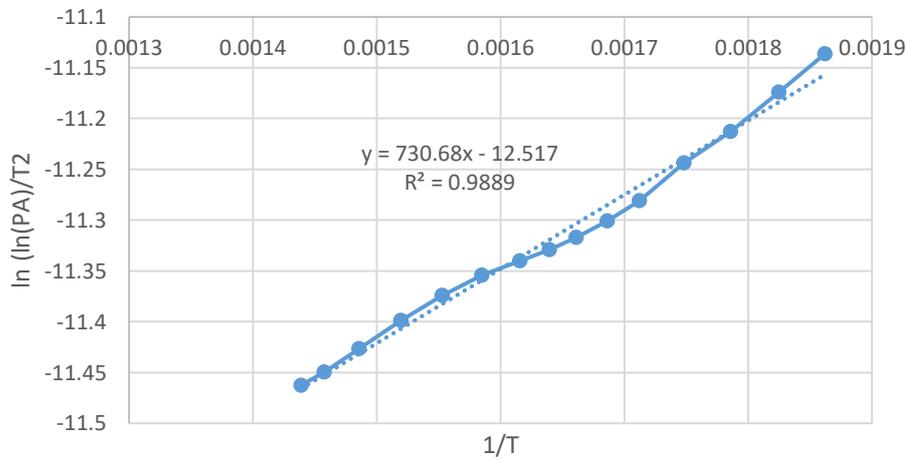
Tendencia lineal del modelo Kissinger–Akahira-Sunose (KAS) para el análisis de los productos obtenidos en el reactor.



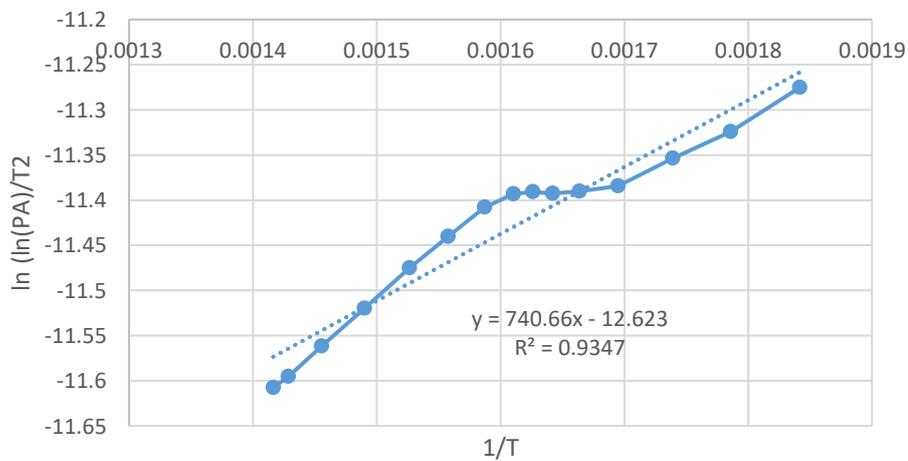
MODELO KAS CC 2%



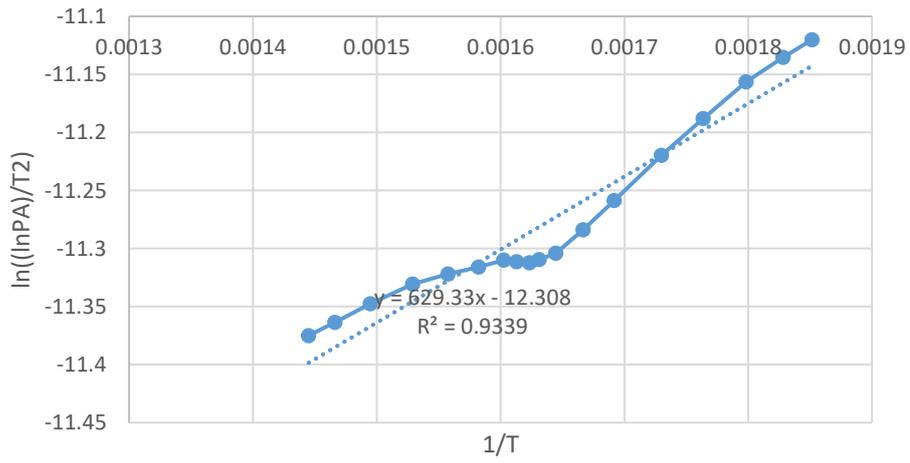
MODELO KAS CR 5%



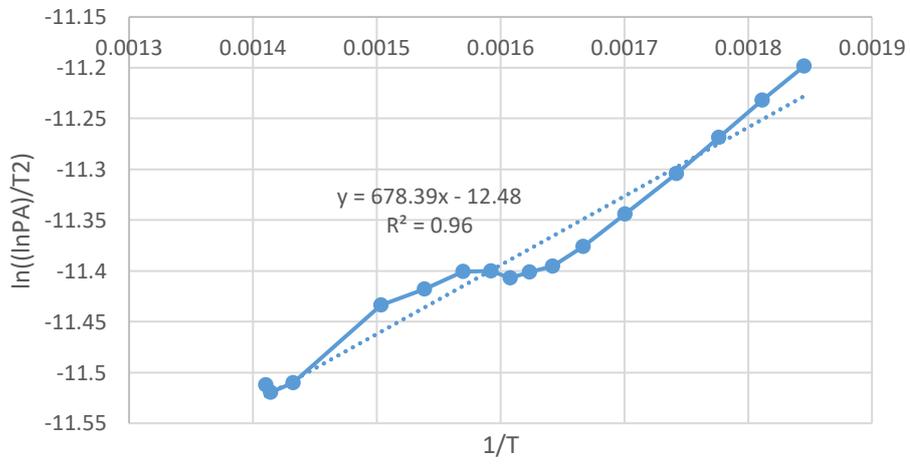
MODELO KAS CC 5%



MODELO KAS CR 10%

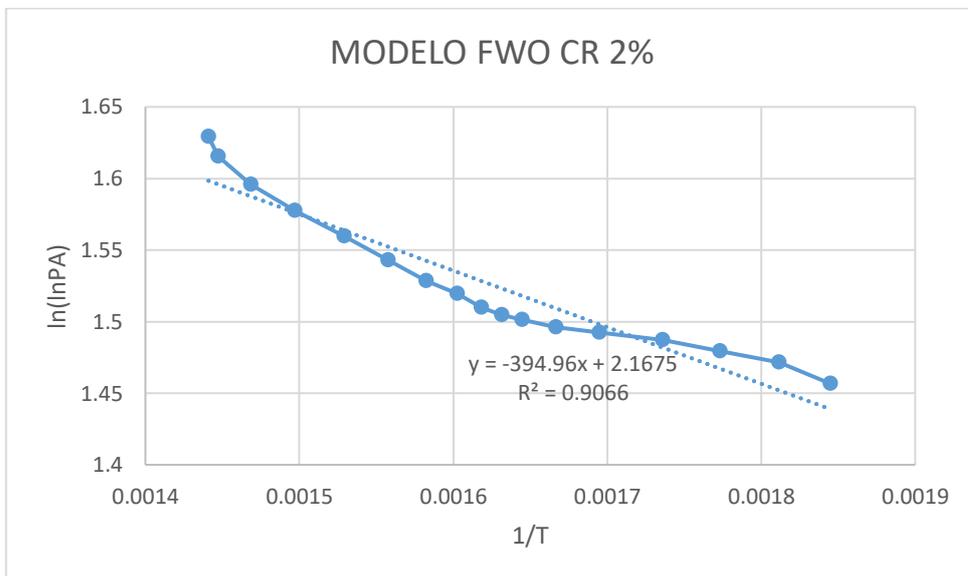
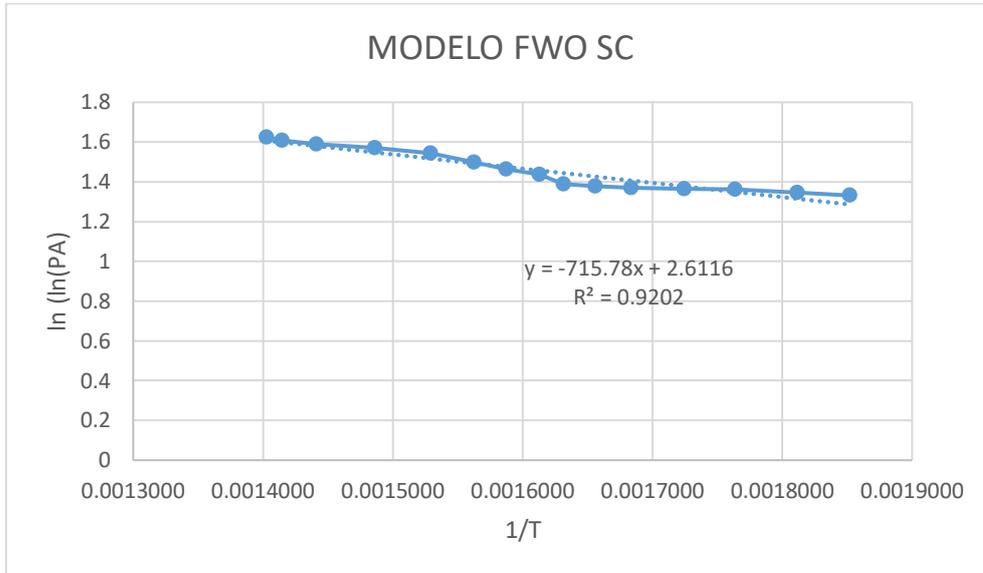


MODELO KAS CC 10%

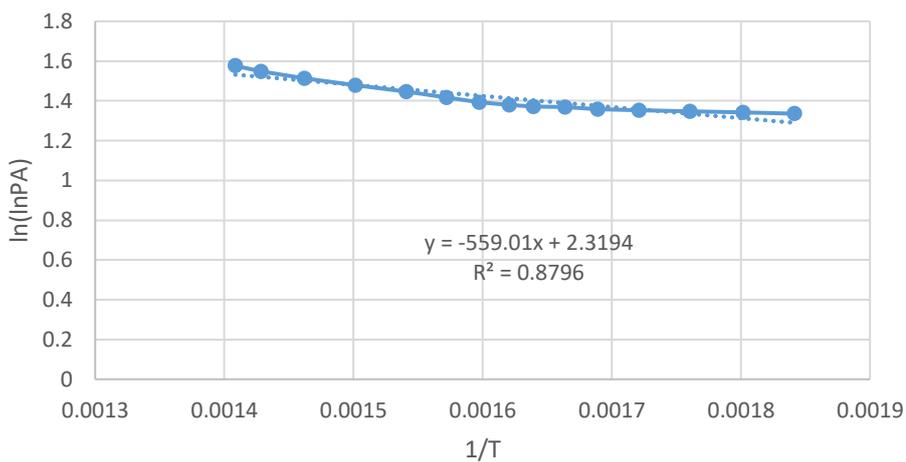


ANEXO G: Tendencial lineal modelo FLYN WALL OZAWA (FWO)

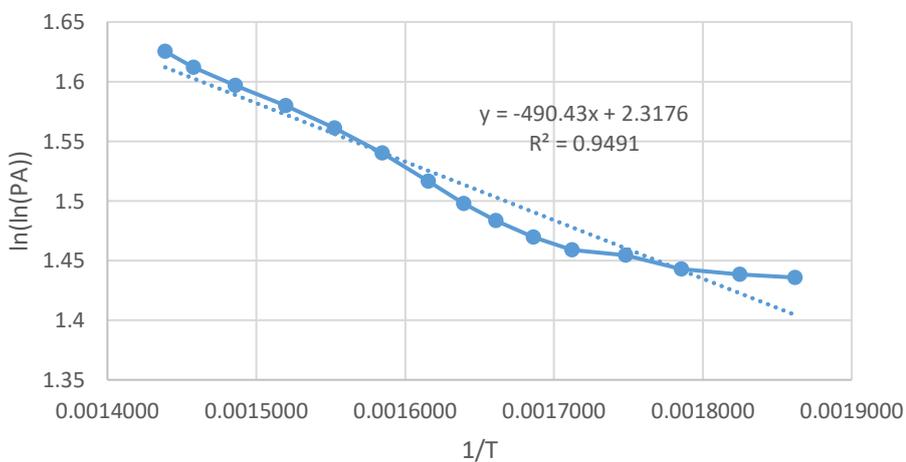
Tendencia lineal del modelo Flynn Wall Ozawa (FWO) para el análisis de los productos obtenidos en el reactor.



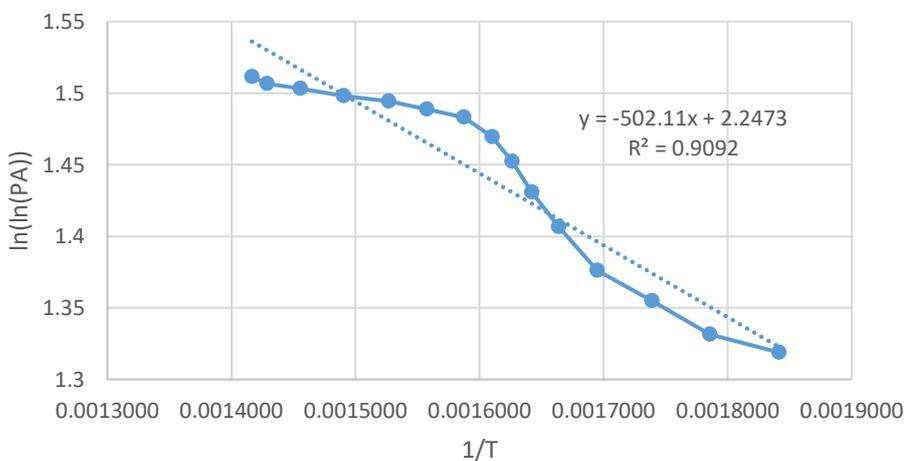
MODELO FWO CC 2%



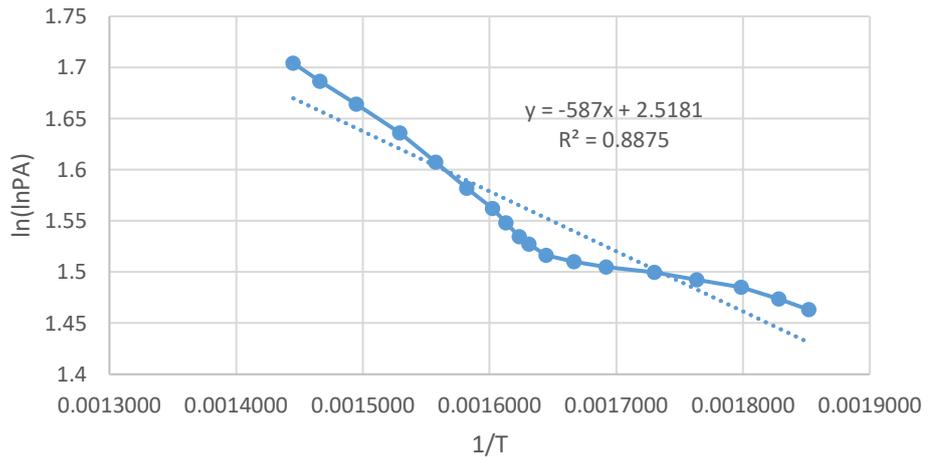
MODELO FWO CR 5%



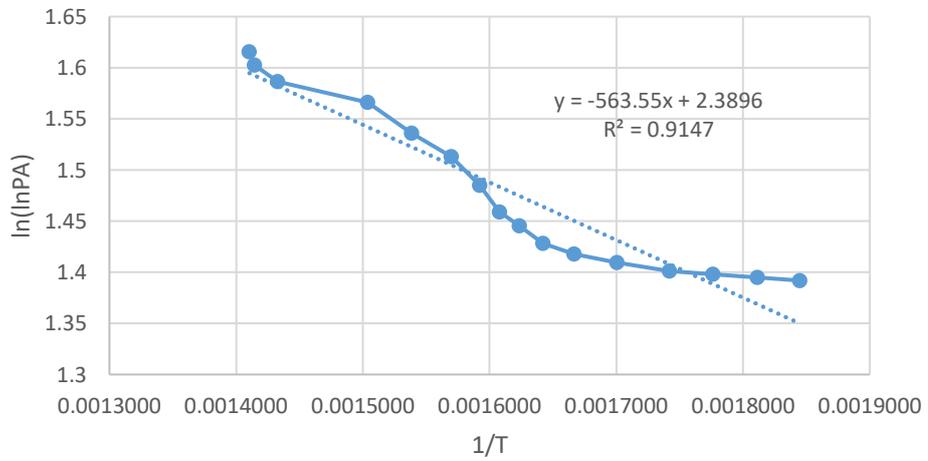
MODELO FWO CC 5%



MODELO FWO CR 10%

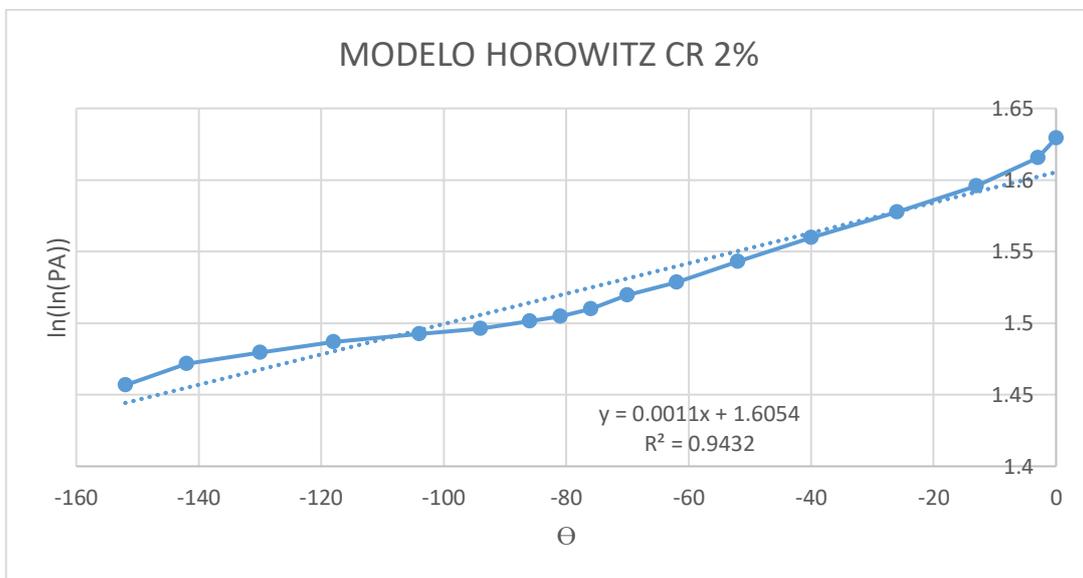
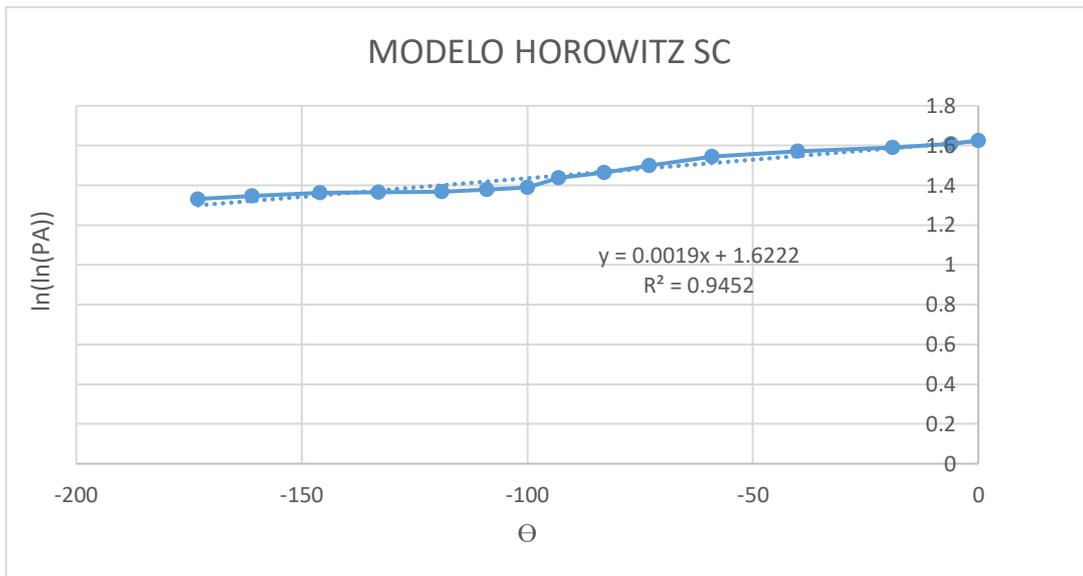


MODELO FWO CC 10%

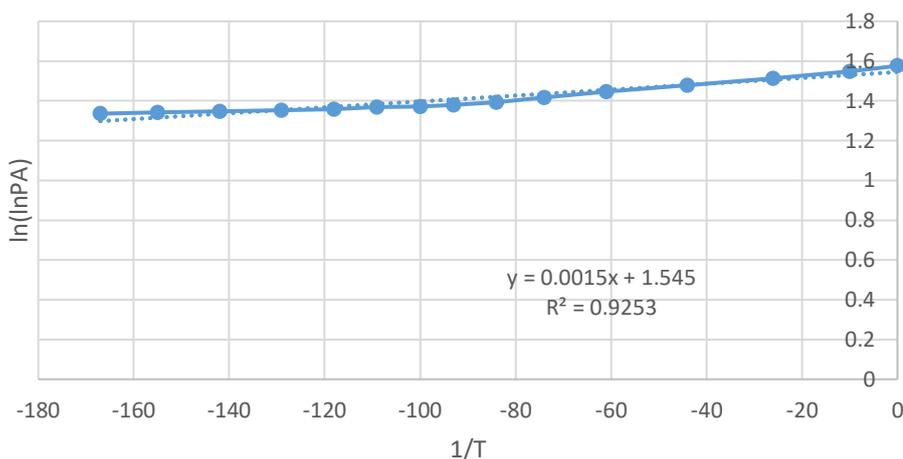


ANEXO H: Tendencia lineal modelo HOROWITZ

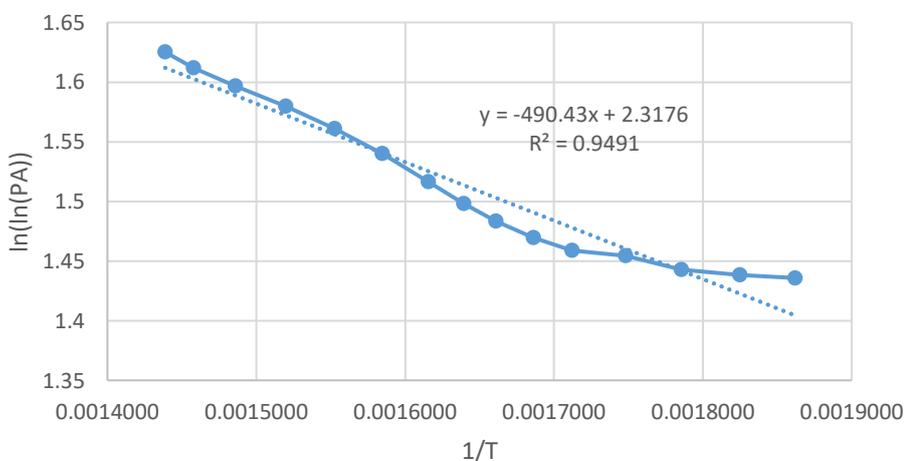
Tendencia lineal del modelo Horowitz para el análisis de los productos obtenidos en el reactor.



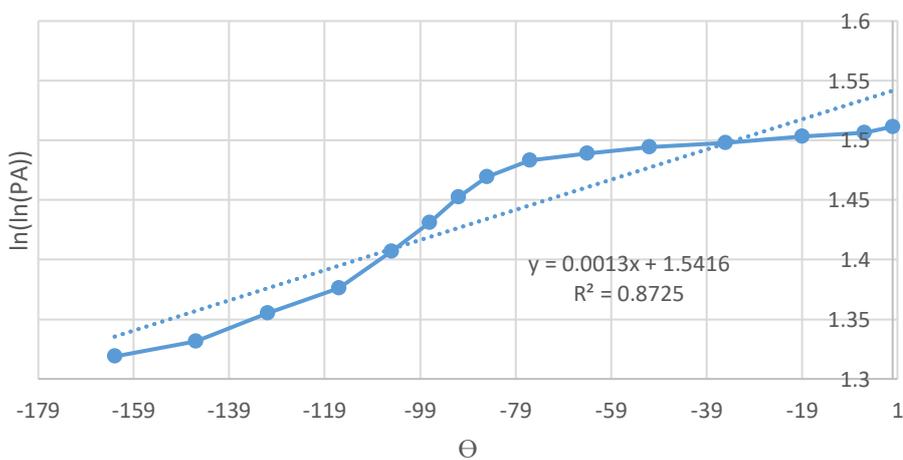
MODELO HOROWITZ CC 2%



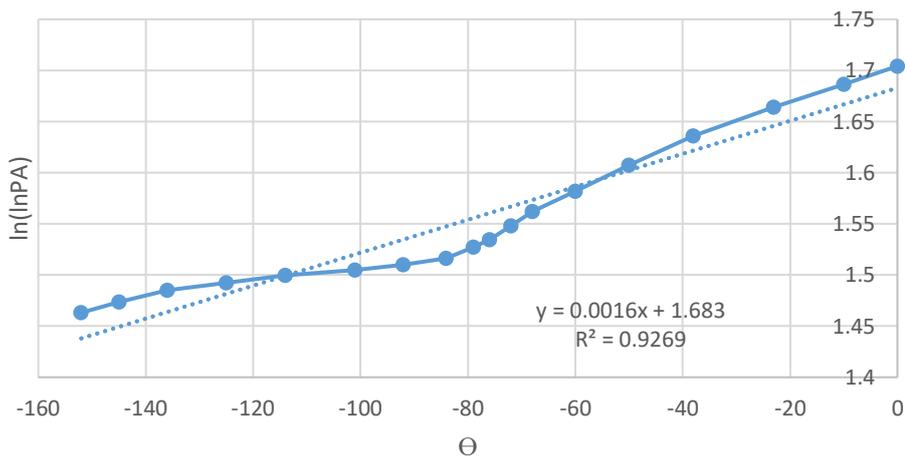
MODELO FWO CR 5%



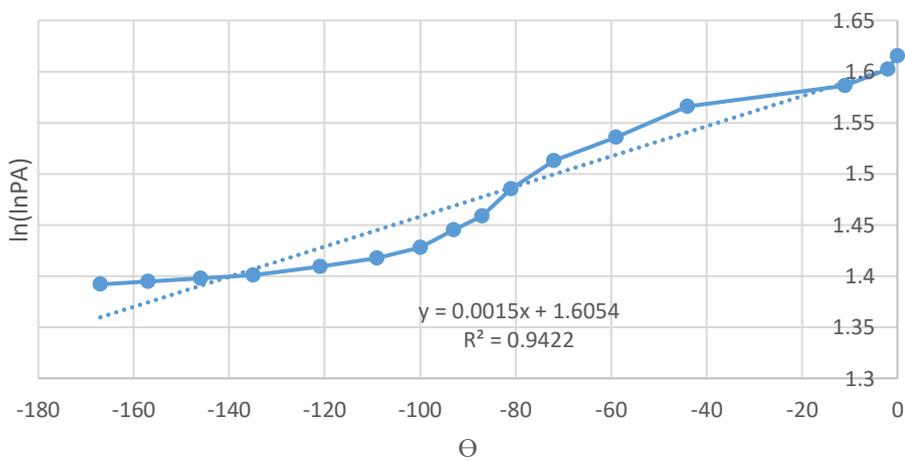
MODELO HOROWITZ CC 5%



MODELO HOROWITZ CR 10%



MODELO HOROWITZ CC 10%



ANEXO I: Ajuste de parámetros cinéticos

Ajuste de parámetros cinéticos de los modelos aplicados en relación a los productos de pirólisis obtenidos en el reactor.

		Modelo de Friendman							Modelo Coast y Redfern				
Muestra		Regresión Lineal	E	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	FOE	Regresión Lineal	E	A (s ⁻¹)	k (s ⁻¹)	FOE		
			(kJ/mol)					(kJ/mol)					
SC	Modelo	$\ln(\ln PA) = 715.78*(1/T)+2.6116$	-	5.951	0.014	0.004	0.035	$\log(\ln PA/T^2) = 228.75*(1/T)-5.324$	-4.374	-0.001	-0.003	1.11E-04	
	Ajuste	$\ln(\ln PA) = 715.782*(1/T)+2.612$	-	5,951	0,014	0,004	0,035	$\log(\ln PA/T^2) = 228.749*(1/T)-5.324$	-4.374	-0.001	-0.003	1.11E-04	
CR 2%	Modelo	$\ln(\ln PA) = 394.96*(1/T)+2.1675$	-	3.284	0.005	0.002	0.023	$\log(\ln PA/T^2) = 362.14*(1/T)-5.5066$	-6.925	-0.001	-0.005	1.352E-05	
	Ajuste	$\ln(\ln PA) = 394.959*(1/T)+2.168$	-	3.284	0.005	0.002	0.023	$\log(\ln PA/T^2) = 362.14*(1/T)-5.507$	-6.925	-0.001	-0.005	1.352E-05	
CC 2%	Modelo	$\ln(\ln PA) = 559.01*(1/T)+2.3194$	-	4.648	0.008	0.003	0.049	$\log(\ln PA/T^2) = 296.16*(1/T)-5.4495$	-5.472	-0.001	-0.004	3.41E-04	
	Ajuste	$\ln(\ln PA) = 559.006*(1/T)+2.319$	-	4.648	0.008	0.003	0.049	$\log(\ln PA/T^2) = 296.158*(1/T)-5.450$	-5.663	-0.001	-0.004	7.86E-05	
CR 5%	Modelo	$\ln(\ln PA) = 490.43*(1/T)+2.3176$	-	4.077	0.007	0.003	0.026	$\log(\ln PA/T^2) = 317.33*(1/T)-5.4362$	-6.068	-0.001	-0.005	0.27	
	Ajuste	$\ln(\ln PA) = 490.428*(1/T)+2.318$	-	4.077	0.007	0.003	0.026	$\log(\ln PA/T^2) = 103570.058*(1/T)-5.435$	1.980.487	0.437	1.16E+172	1.87E-05	
CC 5%	Modelo	$\ln(\ln PA) = 502.11*(1/T)+2.2473$	-	4.175	0.007	0.003	0.031	$\log(\ln PA/T^2) = 386.29*(1/T)-6.0533$	-7.387	-	-0.002	6.86E-05	

	Ajuste	$\ln(\ln PA) = -503*(1/T)+2.247$	-	4.182	0.007	0.003	0.031	$\log(\ln PA/T^2) = 386.2*(1/T)-6.0533$	-7.387	-	-0.002	6.86E-05
										3.93E-04		
CR	Modelo	$\ln(\ln PA) = 587*(1/T)+2.5181$	-	4.88	0.010	0.004	0.016	$\log(\ln PA/T^2) = 273.31*(1/T)-5.3452$	-5.226	-0.001	-0.004	0.159
10%	Ajuste	$\ln(\ln PA) = 586.996*(1/T)+2.518$	-	4.88	0.010	0.004	0.016	$\log(\ln PA/T^2) = 2406.451*(1/T)-5.344$	-46.017	-0.013	-127.103	7.245E-05
CC	Modelo	$\ln(\ln PA) = 563.55*(1/T)+2.3896$	-	4.685	0.009	0.003	0.032	$\log(\ln PA/T^2) = 294.62*(1/T)-5.4199$	-5.634	-0.001	-0.004	6.347E-05
10%	Ajuste	$\ln(\ln PA) = 563.55*(1/T)+2.3896$	-	4.685	0.009	0.003	0.032	$\log(\ln PA/T^2) = 294.619*(1/T)-5.42$	-5.634	-0.001	-0.004	6.347E-05



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE
CHIMBORAZO**



**DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS
PARA EL APRENDIZAJE Y LA INVESTIGACIÓN**

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS
REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 01 / 03 /2021

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Carla Viviana Haro Velastegui
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Instituto de Posgrado y Educación Continua
Título a optar: Magister en Ingeniería Química Aplicada
f. Analista de Biblioteca responsable: Lic. Luis Caminos Vargas Mgs.



0023-DBRAI-UPT-IPEC-2021