



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE
PLÁSTICOS DE POLIESTIRENO (PS) RECICLADO”**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA:

ASHLYN LOURYN SAMANIEGO PEÑARANDA

Riobamba – Ecuador

2021



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE
PLÁSTICOS DE POLIESTIRENO (PS) RECICLADO”**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA: ASHLYN LOURYN SAMANIEGO PEÑARANDA

DIRECTOR: Ing. Paul Gustavo Palmay Paredes

Riobamba – Ecuador

2021

©2021, Samaniego Peñaranda Ashlyn Louryn

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

Yo, Samaniego Peñaranda Ashlyn Louryn declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados

Como autora asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 15 de enero de 2021.

ASHLYN LOURYN
SAMANIEGO
PEÑARANDA


Firmado digitalmente por
ASHLYN LOURYN
SAMANIEGO PEÑARANDA
Fecha: 2021.07.01 11:59:30
-04'00'

Ashlyn Louryn Samaniego Peñaranda

175130229-8

ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El tribunal del trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación tipo: Proyecto de Investigación, **ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE PLÁSTICOS DE POLIESTIRENO (PS) RECICLADO**, realizado por la señorita **ASHLYN LOURYN SAMANIEGO PEÑARANDA**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo de titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

NOMBRE	FIRMA	FECHA
Ing. Danielita Borja PRESIDENTE DEL TRIBUNAL	 Firmado electrónicamente por: DANIELITA FERNANDA BORJA MAYORGA	2021-02-05
Ing. Paúl Palmay DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	PAUL GUSTAVO PALMAY PAREDES Firmado digitalmente por PAUL GUSTAVO PALMAY PAREDES Fecha: 2021.04.09 15:24:23 -05'00'	2021-02-05
Ing. Marco Chuiza MIEMBRO DEL TRIBUNAL	 Firmado electrónicamente por: MARCO RAUL CHUIZA	2021-02-05

DEDICATORIA

El presente trabajo se lo dedico a Dios quien siempre me levanta con salud y ánimo para seguir adelante. A mis padres, Doris Peñaranda y Wilson Samaniego, quienes han inculcado en mi desde temprana edad la importancia de llevar una vida haciendo lo que amas, motivándome constantemente para alcanzar mis metas. A Ítalo Gómez, por su apoyo en la trayectoria y formación profesional, indicándome los valores necesarios para ser un buen profesional y persona. A mi familia en general por guíame en todo momento y por acompañarme tanto en los logros como en las caídas. Esto va dedicado a todos ustedes.

Ashlyn

AGRADECIMIENTO

A DIOS por darme la oportunidad de crecer y practicar lo que me llena.

A mis padres Doris Peñaranda y Wilson Samaniego por confiar en mis habilidades y por todos los sacrificios que tuvieron que pasar para yo poder salir adelante.

A todos mis maestros a lo largo de mi formación universitaria en especial al Ingeniero Paúl Palmay, Ing. Marco Chuiza y Doctora Patricia Layedra por brindarme todo su apoyo y por ser una guía en mi formación profesional.

Ashlyn

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	xii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xiv
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xv
RESUMEN.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1. MARCO REFERENCIAL.....	3
1.1 Problema de investigación.....	3
<i>1.1.1 Planteamiento del Problema.....</i>	<i>3</i>
<i>1.1.2 Formulación del problema.....</i>	<i>4</i>
1.2 Justificación de la Investigación.....	4
1.3 Objetivos.....	6
<i>1.3.1 Objetivo general.....</i>	<i>6</i>
<i>1.3.2 Objetivos específicos.....</i>	<i>6</i>
1.4 Línea base del proyecto.....	7
<i>1.4.1 Antecedentes de la Empresa.....</i>	<i>7</i>
<i>1.4.1.1 Evolución de la pirólisis del poliestireno.....</i>	<i>8</i>
<i>1.4.1.2 Evolución térmica del poliestireno.....</i>	<i>9</i>
<i>1.4.1.3 Evolución del análisis termogravimétrico del poliestireno.....</i>	<i>11</i>
1.5 Marco Conceptual o Glosario.....	16
<i>1.5.1 Plástico.....</i>	<i>16</i>
<i>1.5.2 Polímero.....</i>	<i>16</i>
<i>1.5.2.1 Clasificación de polímeros.....</i>	<i>17</i>

1.5.2.2	<i>Termoplástico</i>	17
1.5.2.3	<i>Plástico Termofijo</i>	18
1.5.2.4	<i>Plástico Elastómero</i>	18
1.5.3	<i>Reciclaje primario o re-extrusión</i>	19
1.5.4	<i>Reciclaje secundario o mecánico</i>	19
1.5.5	<i>Reciclaje terciario o reciclaje químico</i>	19
1.5.6	<i>Gasificación</i>	20
1.5.7	<i>Pirólisis térmico</i>	20
1.5.7.1	<i>Pirólisis lenta</i>	21
1.5.7.2	<i>Pirólisis rápida</i>	22
1.5.7.3	<i>Pirólisis flash</i>	22
1.5.8	<i>Poliestireno</i>	22
1.5.8.1	<i>Poliestireno Cristal</i>	22
1.5.8.2	<i>Poliestireno de Alto impacto</i>	22
1.5.8.3	<i>Poliestireno Expandido</i>	23
1.5.8.4	<i>Poliestireno Espumado mediante extrusión</i>	23
1.5.9	<i>Caracterización del poliestireno (PS)</i>	23
1.5.10	<i>Degradación térmica</i>	24
1.5.10.1	<i>Iniciación</i>	25
1.5.10.2	<i>Propagación</i>	25
1.5.10.3	<i>Terminación</i>	26
1.5.11	<i>Análisis térmico</i>	29
1.5.12	<i>Instrumento de análisis térmico</i>	29
1.5.13	<i>Análisis termogravimétrico</i>	30
1.5.13.1	<i>Análisis termogravimétrico isotérmico</i>	31
1.5.13.2	<i>Análisis termogravimétrico no isotérmica</i>	32
1.5.13.3	<i>Curva de análisis termogravimétrico</i>	32
1.5.13.4	<i>Termogravimetría diferencial DTG</i>	34
1.5.13.5	<i>Curva de análisis termogravimétrico diferencial (DTG)</i>	35

1.5.14	TG y DTG simultáneo	36
1.5.15	Cinética química	36
1.5.15.1	Ecuación de velocidad.	37
1.5.15.2	Orden de reacción.....	37
1.5.15.3	Constante de velocidad.	37
1.5.15.4	Energía de activación.	37
1.5.15.5	Factor pre exponencial.	38
1.5.16	Ecuación de Arrhenius.	38
1.5.17	Modelos matemáticos.	39
1.5.17.1	Modelos diferenciales	39
1.5.17.2	Modelos integrales.....	39
1.5.17.3	Aproximaciones para la integral de Arrhenius	41
1.5.18	Modelos matemáticos derivados de la ecuación general de Arrhenius	42
1.5.19	Método diferencial de Friedman.	43
1.5.20	Método Kissinger	44
1.5.21	Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	45
1.5.22	Método isoconversional de Starink	46
1.6	Beneficiarios directos e indirectos	48
1.6.1	Beneficiarios Directos	48
1.6.2	Beneficiarios Indirectos	48
CAPITULO II		49
2	MARCO METODOLÓGICO	49
2.1	Hipótesis General	49
2.2	Hipótesis Específicas	49
2.3	Identificación de Variables	49
2.4	Operacionalización de Variables	50
2.5	Matriz de consistencia	51
2.6	Tipo y Diseño de Investigación	53
2.6.1	Método cuantitativo	53

2.6.2	<i>Método deductivo</i>	53
2.6.3	<i>Método inductivo</i>	53
2.7	Diseño experimental de la investigación	54
2.8	Unidad de Análisis	57
2.9	Población de Estudio	57
2.10	Tamaño de Muestra	57
2.11	Selección de muestra	57
2.12	Técnicas de Recolección de Datos	58
2.12.1	<i>Prueba de densidad</i>	58
2.12.2	<i>Prueba de solubilidad</i>	59
2.12.3	<i>Prueba de FTIR</i>	59
2.12.4	<i>Determinación del contenido de humedad del plástico</i>	61
2.13	Análisis Termogravimétrico	61
CAPÍTULO III		63
3	Marco de resultados y discusión de los resultados	63
3.1	Caracterización físico-química de poliestireno	63
3.1.1	<i>Prueba de densidad</i>	63
3.1.2	<i>Prueba de solubilidad</i>	63
3.1.3	<i>Prueba de FTIR</i>	64
3.1.4	<i>Determinación del contenido de humedad del plástico</i>	66
3.2	Resultados del análisis termogravimétrico de poliestireno reciclado	67
3.2.1	<i>Determinación de parámetros térmicos de la degradación térmica de PS</i>	71
3.3.	Modelado cinético de la degradación térmica de poliestireno reciclado	74
3.3.1	<i>Modelo cinético basado en el método de Friedman</i>	76
3.3.2	<i>Modelo cinético basado en el método de Kissinger -Akahira-Sunose (KAS)</i>	78
3.3.3	<i>Modelo cinético basado en el método de Starink</i>	79
3.3.4	<i>Ajuste y validación estadística de los modelos cinéticos</i>	81
3.3.3.1	<i>Función objetivo error (FOE)</i>	81
CONCLUSIONES		91

RECOMENDACIONES	93
GLOSARIO	95
<i>Reciclaje primario o re-extrusión</i>	<i>96</i>
BIBLIOGRAFÍA	97
ANEXOS	106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Resinas de polímeros termoplásticos.....	17
Tabla 2-1:	Propiedades e intervalos de degradación de los materiales plásticos	24
Tabla 3-1:	Resinas poliméricas y principales productos de descomposición térmica.....	28
Tabla 4-1:	Ecuaciones empíricas de modelos cinéticos no isoconversionales.....	40
Tabla 5-1:	Ecuaciones empíricas de modelos cinéticos isoconversionales.....	41
Tabla 6-1:	Recopilación de parámetros cinéticos obtenidos para PS reciclado	42
Tabla 1-2:	Identificación de variables.....	49
Tabla 2-2:	Operacionalización de variables que intervienen en el proceso de termólisis.....	50
Tabla 3-2:	Matriz de consistencia	51
Tabla 4-2:	Recicladoras de Riobamba	57
Tabla 5-2:	Método de la evaluación de densidad	58
Tabla 6-2:	Método de la evaluación de solubilidad	59
Tabla 7-2:	Método para determinar el espectro ft-ir del polipropileno	60
Tabla 8-2:	Determinación del contenido de humedad del plástico	61
Tabla 1-3:	Análisis FTIR de la materia prima (PS)	65
Tabla 2-3:	Datos de variación de masa para 5 °C min ⁻¹	68
Tabla 3-3:	Datos de variación para 10 °C min ⁻¹	68
Tabla 4-3:	Datos de variación de masa para 15 °C min ⁻¹	69
Tabla 5-3:	Parámetros térmicos de PS reciclado.....	73
Tabla 6-3:	Conversión de poliestireno reciclado a 5 °C min ⁻¹	74
Tabla 7-3:	Conversión de poliestireno reciclado a 10 °C min ⁻¹	75
Tabla 8-3:	Conversión de poliestireno reciclado a 15 °C min ⁻¹	75
Tabla 9-3:	Parámetros cinéticos obtenidos para 5 °C min ⁻¹	82
Tabla 10-3:	Parámetros cinéticos obtenidos para 10 °C min ⁻¹	82
Tabla 11-3:	Parámetros cinéticos obtenidos para 15 °C min ⁻¹	82
Tabla 12-3:	Variación de energía de activación respecto la conversión	83
Tabla 13-3:	Conversión máxima de PS.....	85
Tabla 14-3:	Orden de reacción de la degradación térmica de PS.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1:	Evolución térmica del estireno.....	10
Figura 2-1:	Energía de activación de sPS, iPS y aPS.	13
Figura 3-1:	Gráfico de TGA y DTG de poliestireno a diferentes tasas de calentamiento	15
Figura 4-1:	Valores de E_a poliestireno en diferentes condiciones térmicas	16
Figura 5-1:	Proceso de iniciación del poliestireno.....	25
Figura 6-1:	Propagación del poliestireno.....	26
Figura 7-1:	Terminación de la degradación térmica del poliestireno	26
Figura 8-1:	Modelo de PS sindiotáctico (a), isotáctico (b) y atáctico (c).	27
Figura 9-1:	Instrumento de análisis térmico	31
Figura 10-1:	Trayectoria de las curvas TGA	34
Figura 11-1:	Curva TGA Temperatura vs. tiempo.....	34
Figura 12-1:	Curva DTG.....	35
Figura 13-1:	Curva DTG de una muestra de PS	36
Figura 14-1:	Curva DTG y TGA simultáneo.....	36
Figura 15-1:	Ecuaciones empíricas de modelos cinéticos isoconversionales	42
Figura 1-2:	Diagrama de flujo del estudio cinético del PS.	55
Figura 2-2:	Diagrama de flujo de obtención de datos de TGA.....	56
Figura 1-3:	Prueba cualitativa de densidad de PS.....	63
Figura 2-3:	Prueba cualitativa de densidad del PS.....	64
Figura 3-3:	Análisis de humedad de la muestra de poliestireno	67
Figura 4-3:	Mecanismo de reacción de poliestireno	78
Figura 5-3:	Ruta de reacción de PS	84
Figura 6-3:	Valores de la energía de activación para poliestireno	85

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-2: Selección de muestras de poliestireno (PS) reciclado	58
Gráfico 1-3: Curva TGA del poliestireno reciclado a 5, 10 y 15 °C min ⁻¹	70
Gráfico 2-3: Curva DTG del poliestireno reciclado a 5, 10 y 15 °C min ⁻¹	70
Gráfico 3-3: Curva simultánea de TGA y DTG 5 °C min ⁻¹	72
Gráfico 4-3: Regresión lineal del método de Friedman	77
Gráfico 5-3: Regresión lineal por el método KAS	79
Gráfico 6-3: Regresión lineal por el método Starink	80
Gráfico 7-3: Evolución de E _a respecto a la conversión	86
Gráfico 8-3: DTG modelo KAS vs. DTG modelo FRIEDMAN 5 °C min ⁻¹	87
Gráfico 9-3: DTG modelo KAS vs. DTG modelo FRIEDMAN 10 °C min ⁻¹	88
Gráfico 10-3: DTG modelo KAS vs. DTG modelo FRIEDMAN 15 °C min ⁻¹	88

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: TGA y DTG SIMULTANEO DE PS RECICLADO

ANEXO B: Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo Friedman

ANEXO C: Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo KAS

ANEXO D: Reporte de resultados del análisis termogravimétrico del PS

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

°C:	Grados centígrados
FTIR:	Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier
HDPE:	Polietileno de alta densidad
HIPS:	Poliestireno de alto impacto
Kg:	Kilogramo
LDPE:	Polietileno de baja densidad
Mg:	Miligramo
mnsn:	Metros sobre el nivel del mar
NTE:	Norma técnica ecuatoriana
PE:	Polietileno
PET:	Tereftalato de polietileno
PP:	Polipropileno
PS:	Poliestireno
TGA:	Análisis termogravimétrico
t:	Tiempo (s)
α :	Grado de avance
β :	Velocidad de calentamiento (K min^{-1})
A:	Factor pre-exponencial (s^{-1})
E_a :	Energía de activación (kJ mol^{-1})
K:	Constante de velocidad n: orden aparente de reacción
R:	Constante de los gases ($8.3136 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T:	Temperatura absoluta (K).

RESUMEN

El estudio cinético de la degradación isotérmica del polímero poliestireno reciclado se llevó a cabo mediante la evaluación del comportamiento del mismo durante la experimentación en un equipo TGA1 STAR system, de muestras de entre 10-15 miligramos sometidos a las condiciones de temperatura de 25-900 grados centígrados, a tres tasas de calentamiento diferentes de 5, 10 y 15 °C por minuto y en un ambiente inerte de nitrógeno donde se registraron los datos de variación de masa en función de la conversión, indicando las variables de temperatura y conversión el punto máximo de degradación. A través de un análisis comparativo entre los modelos matemáticos isoconversionales de Friedman, KAS y Starink, se estudió la influencia de las tasas de calentamiento y el peso de la muestra mediante la determinación de los parámetros cinéticos (la energía de activación y el factor pre exponencial) y temperaturas características en función del grado de degradación del poliestireno. El poliestireno se caracteriza por tener un mecanismo de reacción que sigue una ruta de escisión aleatoria durante la degradación térmica, y el modelo cinético que mejor se ajustó al tipo de plástico bajo estudio es el modelo de Friedman exhibiendo los valores de 174, 193 y 188 kilojulios por unidad de mol para la energía de activación y $1,34E+12$, $4,78E+13$, $4,31E+12$ por segundo para valores del factor pre exponencial para 5, 10 y 15 grados centígrados por minuto respectivamente. Se han propuesto explicaciones teóricas de la variación de los parámetros térmicos y cinéticos para justificar la elección del modelo cinético adecuado.

Palabras clave: <DEGRADACIÓN TÉRMICA>, <ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO>, <CINÉTICA>, <PARÁMETROS CINÉTICOS>, <PIRÓLISIS>.



Firmado electrónicamente por:
PAUL GUSTAVO
PALMAY PAREDES



Firmado electrónicamente por:
ELIZABETH
FERNANDA AREVALO
MEDINA



0533-DBRAI-UPT-2021

ABSTRACT

The kinetic study of the isothermal degradation of the recycled polystyrene polymer was done by evaluating its behavior during experimentation in a TGA1 STAR system, of samples between 10-15 milligrams subjected to the temperature conditions of 25-900 degrees centigrade, at three different heating rates of 5, 10 and 15 degrees centigrade per minute and in an inert nitrogen environment where the mass variation data was recorded as a function of the conversion, the temperature and conversion variables indicating the maximum degradation point. Through a comparative analysis between the isoconversional mathematical models of Friedman, KAS and Starink the influence of the heating rates and the weight of the sample was studied by determining the kinetic parameters (the activation energy and the pre-exponential factor) and characteristic temperatures as a function of the degree of degradation of the polystyrene. Polystyrene is characterized by having a reaction mechanism that follows a random cleavage route during thermal degradation. The kinetic model that best adjusted to the type of plastic under study is the Friedman model exhibiting the values of 174, 193 and 188 kilojoules per unit mole for the activation energy and $1.34E + 12$, $4.78E + 13$, $4.31E + 12$ per second for values of the pre-exponential factor for 5, 10 and 15 degrees centigrade per minute, respectively. Theoretical explanations of the variation of the thermal and kinetic parameters have been proposed to justify the choice of the appropriate kinetic model.

Keywords: <THERMAL DEGRADATION>, <THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS>, <KINETICS>, <KINETIC PARAMETERS>, <PYROLYSIS>.

INTRODUCCIÓN

A causa de las grandes facilidades de empleo y procesamiento de los polímeros sintéticos, se ha evidenciado que este material compite fuertemente con materiales tradicionales como son los metales, maderas e incluso las fibras naturales, no solo en precio sino también en su rendimiento. Debido a su gran utilidad y uso a nivel mundial en el siglo XX y XXI se ha generado una gran problemática de contaminación de residuos plásticos, los cuales presentan una dificultad de degradación y oxidación. De acuerdo con cifras oficiales presentados por la INEC en el 2017 (Instituto Nacional de Estadística y Censos del Ecuador, se produjeron al menos 4139512 ton año⁻¹ de residuos, de los cuales 11% fue de plásticos. Según la información declarada por los GAD municipales, es de notarse que, pese a las disposiciones legales vigentes, tan solo el 36,5% de los GAD Municipales del país han iniciado procesos de separación en la fuente. Todavía el 25,6 % mantienen botaderos a cielo abierto, y 28,8% celdas emergentes (Martínez, 2019).

En consecuencia, a los efectos negativos que genera la contaminación por residuos, el aprovechamiento, revalorización y minimización de estos se ha considerado como un factor clave para la competitividad de las actividades que los generan, para el cuidado del medio ambiente y para restaurar la conservación de los recursos naturales (Pon, 2019). Desde el avance de la producción en masa de plásticos en la década 1960, el lado industrial se ha puesto de manifiesto hallar una alternativa que permita acelerar las reacciones naturales de degradación de los materiales poliméricos que permitan su reutilización y reciclaje, así, volviendo a ser parte del ciclo económico. Para ello es necesario considerar aspectos importantes como el proceso de degradación que sufren estos materiales durante su síntesis, procesamiento, uso y reprocesamiento. En efecto, es de interés el estudio de las condiciones de operación del reciclaje terciario para utilizarlo como pauta fundamental para la obtención de fuentes alternativas generados a partir de materia polimérica reciclada.

En relación con los métodos de reciclaje de plásticos esta la determinación de parámetros cinéticos de las resinas poliméricas durante la degradación térmica. Es elemental estudiar estos parámetros para tener una comprensión clara y precisa de la degradación térmica de los materiales y su comportamiento de vida media y poder de esa manera caracterizarlo para posteriores tratamientos térmicos con fines de aprovechamiento energético. Esto se hace mediante el análisis termogravimétrico, el cual constituye un método económico y eficaz para conocer la cinética del

proceso de degradación térmica de los polímeros por medio del cual se obtienen datos de variación de masa en función del tiempo o temperatura formando una curva de TG y otra curva DTG que simultáneamente por medio de estos datos se puede evaluar los pasos de degradación que experimentan las resinas poliméricas bajo efectos térmicos elevados, especificando las temperaturas máximas como también el número de pasos de degradación térmica.

Los productos obtenidos de la degradación térmica son factores dependientes de manera íntima de dos variables de operación fundamentales, estos siendo la temperatura y tiempo de residencia. Tomando en cuenta la relación que existe entre los valores de estas propiedades y la estabilidad de los productos resultantes se han hecho varios estudios que muestran el rendimiento de este proceso de reciclado (Jordán & Zurita, 2018).

Por otra parte, para la evaluación de los parámetros cinéticos como son la energía de activación, el grado de avance y el factor pre-exponencial, existen varios modelos matemáticos basados en el uso del análisis TGA que permiten estudiar la estabilidad térmica de varios polímeros mediante el uso de TGA. A base del cálculo de los parámetros cinéticos se puede predecir el comportamiento de los polímeros durante la pirólisis a condiciones térmicas específicas, los fenómenos de la transición de fases y los compuestos generados durante el proceso de combustión. En adición, los resultados que se obtienen a partir de este tipo de estudios son de gran importancia, debido a que se logra información útil para el diseño y optimización de reactores para pirólisis a escala piloto o industrial.

CAPÍTULO I

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 Problema de investigación

1.1.1 Planteamiento del Problema

Un problema de gran magnitud en el tiempo actual es sin duda la contaminación ambiental. Debido a los efectos negativos que genera el desecho inadecuado de residuos sólidos como son; la destrucción de los ecosistemas y un aumento de toxicidad en la cadena alimenticia, estamos afrontados a una realidad devastadora y preocupante, arruinando el curso de la naturaleza y su capacidad de brindar a los seres vivos los elementos esenciales de vida. En Ecuador, anualmente los residuos plásticos representan el 11% del total de residuos inorgánicos generados (4,5 millones de toneladas) y se calcula que, en el mismo lapso, cada ecuatoriano consume en promedio 20 kg del elemento (Ministerio del ambiente y agua, 2013). De acuerdo a lo establecido en la información Ambiental de los Hogares del INEC se establece que, dentro de los distintos tipos de residuos clasificados, el plástico fue el residuo con mayor aumento, desde 17,46% en el 2010 hasta el 38,15% en el año 2017. Este aumento da lugar a una problemática ambiental que tiene dos variantes: La explotación de un recurso natural no renovable y problemas de disposición y tratamiento de residuos (INEC, 2016).

Si bien los plásticos podrían ser reutilizados o reciclados mayoritariamente, nos presentamos con un problema de difícil solución, fundamentalmente en las grandes ciudades debido a la gran cantidad de plástico generado. Es realmente una tarea costosa y compleja para los municipios encargados de la recolección y disposición final de los residuos ya que a la cantidad de envases se le debe sumar el volumen que representan. La producción mundial de plásticos es de 407 millones de toneladas de plástico donde 146 corresponden a envases y embalajes (industriales, comerciales y domésticos) lo que incluye al polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno y poliestireno en su mayoría (Libera, 2016).

Algunas alternativas encaminadas a la agregación de valor a los residuos, propuestas por el Programa Nacional para la Gestión Integral de Desechos Sólidos – PNGIDS ECUADOR son el

Waste to Energy y el reciclaje, sin embargo, no existen estudios que detallen los mecanismos de reacción existentes en la degradación térmica de los diferentes tipos de plástico, lo cual es de vital importancia conocer y tomar en cuenta cuando se vaya a utilizar métodos de reciclaje terciario de los mismos, ya que debido a su composición química, y sus formas alternativas de reaccionar ante distintas condiciones como es la temperatura, se deberán utilizar diferentes contextos de la degradación térmica para obtener el máximo aprovechamiento energético.

1.1.2 Formulación del problema

Se debe atender a la necesidad de hallar una alternativa a los botaderos de cielo abierto para el desecho de PS debido a su dificultad de degradarse a condiciones atmosféricas y por su volumen elevado a nivel nacional, tomando en cuenta la proyección a métodos de reciclaje terciario mediante el estudio de la cinética química del PS para el dimensionamiento de equipos de pirolisis y para aprovechar la fuente alternativa de energía que posee al momento de pasar por un proceso de degradación térmica.

1.2 Justificación de la Investigación

Se ha visto la necesidad de implementar un método de reciclaje de plásticos que cumpla con dos principales condiciones: no generar contaminantes y garantizar la reutilización y aprovechamiento del plástico y sus propiedades. Para su aplicación se debe contar con los estudios pertinentes que contengan la información acerca de las características de degradación térmica de varios tipos de residuos plásticos, con el fin de poder utilizar aquellos estudios como base para la identificación de un modelo cinético de su degradación térmica, lo cual servirá para el desarrollo y aplicación de métodos de aprovechamiento energético de dichos materiales que presentan problemáticas de gran magnitud en cuanto a la contaminación ambiental.

La relevancia del presente proyecto recae en el estudio de la viabilidad de utilización de residuos termoplásticos, específicamente de poliestireno (PS) para determinar las variables primordiales a considerar para la aplicación de métodos de reciclaje terciario a escala industrial debido a que no se lleva un reciclaje propio de plásticos en el Ecuador, llevando a un acumulo en vertederos o en el ambiente. De acuerdo a lo establecido en el Programa Nacional para la Gestión Integral de Desechos Sólidos – PNGIDS ECUADOR en el año 2010, solamente el 28% de los residuos son desechados en rellenos sanitarios, mientras que el 72% restante de los residuos es desechado en botaderos a cielo abierto. En nuestro país es de notar que los rellenos sanitarios siguen inicialmente un plan de control, sin embargo, por falta de un seguimiento estricto del proceso a

realizar para una disposición final adecuada de los residuos, es que los rellenos sanitarios terminan sumándose al porcentaje de botaderos a cielo abierto existentes.

Este trabajo continua con el proyecto de investigación: “Reciclaje Químico: Degradación Térmica y Catalítica de Residuos Plásticos Como Fuente Alternativa De Combustible”, realizado por el grupo de investigación ambiental y desarrollo GIADE, determinando los parámetros cinéticos del proceso de descomposición térmica mediante técnicas termogravimétricas para permitir el desarrollo del proceso de valorización de poliestireno, el cual presenta problemáticas de degradación y densidad, además, su tratamiento actual conlleva a la generación de agentes tóxicos.

La aplicación de los modelos matemáticos permite relacionar los parámetros térmicos resultantes de un análisis termogravimétrico con el mecanismo de reacción del material polimérica bajo estudio. Esto con la finalidad de obtener una serie de parámetros cinéticos que permiten predecir el comportamiento que el plástico toma bajo condiciones específicas de temperatura en un proceso de pirolisis. En el área de la ingeniería esto cobra importancia ya que, al conocer la estabilidad térmica, como también la energía de activación y el factor pre exponencial, se puede llegar a determinaciones concisas de temperatura optima, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento que permita la obtención de productos aptos para la combustión y también se puede lograr un dimensionamiento adecuado para los equipos de pirolisis necesarios en un proceso de reciclaje terciario.

Existen una variedad de estudios que informan parámetros cinéticos de la degradación térmica de PE, PP y PS, desafortunadamente los valores informados no siempre son consistentes debido a múltiples razones provenientes del uso de métodos isotérmicos. No obstante, para evitar los problemas relacionados con el ajuste de los modelos matemáticos, se puede optar por el uso de métodos isoconversionales para calcular los parámetros cinéticos de manera más precisa. Con la identificación de un método de ajuste basado en la ecuación de Arrhenius del poliestireno para su descomposición isotérmica, incluyendo la evaluación del efecto de las variaciones de variables de operación, se podrá justipreciar las alternativas de reciclaje basados en procesos de pirolisis de este residuo, los cuales logran una transformación eficaz de aquellos residuos en energía. Además, se analizarán las ventajas adicionales que trae consigo este proceso como es la reducción de residuos sólidos no biodegradables.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general.

Determinar los parámetros de la ecuación cinética de la descomposición térmica de plásticos de poliestireno (PS) reciclado.

1.3.2 Objetivos específicos.

- Realizar un análisis bibliográfico previo a la experimentación referente a los modelos cinéticos adecuados encontrados para la degradación térmica de distintos tipos de plásticos reciclados.
- Obtener muestras de poliestireno (PS) reciclado que serán caracterizados mediante ensayos de llama, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y pruebas de solubilidad.
- Realizar el análisis termogravimétrico no isotérmico de muestras de poliestireno (PS) reciclado para medir la variación de masa que sufren las muestras en función de diferentes tasas de calentamiento.
- Evaluar la energía de activación y el constante pre exponencial de muestras de residuos plásticos de poliestireno (PS) mediante el uso de varios modelos cinéticos (PS).
- Identificar el modelo cinético adecuado para la degradación térmica del poliestireno (PS) reciclado.

1.4 Línea base del proyecto

1.4.1 Antecedentes de la Empresa

El presente proyecto se lo realizó en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo ubicada en la ciudad de Riobamba en la Facultad de Ciencias en el Laboratorio de Operaciones Unitarias y Análisis instrumental perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química. Ubicada a una altitud de 2822 m.s.n.m con coordenadas de 17 M 758393.95 m E UTM 9817026.05 m/S y con coordenadas geográficas de 1°40'28"S, 78°38'54"O Coordenadas: 1°40'28"S 78°38'54"O. Además, los análisis termogravimétricos se realizaron en la Universidad Central del Ecuador ubicada en la ciudad de Quito en la facultad de Ingeniería Química en área de Investigación.

La gestión de residuos sólidos es un tema de gran importancia, centrándose principalmente en la minimización de los mismos, lo cual constituye uno de los pilares fundamentales del principio de la 3R, reducir. A pesar de la relevancia que se tiene acerca del concepto de minorar el porcentaje de residuos generados, el potencial de los métodos de reutilización y reciclaje no están siendo completamente explotados pese a lo cual su aprovechamiento generaría impactos positivos en cuanto a la contaminación ambiental mediante la reducción del flujo preocupante de residuos y, en la economía circular cerrando ciclos de materiales en la industria (Weerdt et al., 2020).

En nuestro país se generan 3.600 toneladas de basura nacionalmente, En el año del 2011, en la ciudad de Quito se generaron 1.800 toneladas y en Guayaquil 900 diarias de basura. En estas ciudades hay un sistema de recolección, procesamiento y destino de los desechos sólidos (Ministerio del ambiente, 2013). Sin embargo, de acuerdo con los datos presentados por la INEC en el 2017 (Instituto Nacional de Estadística y Censos) y según la información declarada por los GAD municipales, es de notarse que, pese a las disposiciones legales vigentes, tan solo el 36,5% de los GAD Municipales del país han iniciado procesos de separación en la fuente. Todavía el 25,6 % mantienen botaderos a cielo abierto, y 28,8% celdas emergentes (Martínez, 2019). De acuerdo con información de prensa, en la ciudad de Quito, el 65% de los desechos generados es material orgánico y 35% inorgánico, generado en un 70% por hogares y 30% por industrias y comercio. Entre los principales desechos inorgánicos están el plástico, debido a que, en los últimos años, por las tendencias del mercado, los productos alimenticios usan envases de plástico que, por su menor costo, han sustituido al vidrio y al cartón (Gualán, 2017, p. 31).

En busca de una solución a este problema medio ambiental se han planteado varias técnicas para el tratamiento de residuos plásticos, entre ellas, el reciclado químico que consiste en varios métodos, estos siendo: despolimerización, gasificación, pirólisis, etc. (Mancheno et al., 2016). Debido a que las propiedades químicas y físicas del poliestireno (PS) son únicas, se lo permite expandir su uso en varias áreas, sin restringirse a alguno en particular como son de fabricación, embalaje, construcción, aplicaciones médicas, etc., No obstante, al aumentar las áreas de implementación de éste polímero, se ha visto la necesidad de mejorar propiedades específicas químicas y físicas para tareas puntuales, lo cual se logra a través de un reciclaje terciario (Blanco & Bottino, 2016, p. 374).

1.4.1.1 Evolución de la pirólisis del poliestireno

En los años ochenta y noventa se lanzaron nuevas iniciativas en Japón, como los sistemas de lecho fluido doble operados por Ebara Co. (Proyecto Stardust, Yokohama), con la finalidad de promover el reciclaje beneficioso que podría en consecuencia brindarnos varias alternativas y por ende una solución a la producción en masa de desechos sólidos. En la actualidad, estos constantes esfuerzos culminan en sistemas de pirólisis a nivel nacional para la conversión de plásticos residuales, recolectados separadamente de los hogares para producir combustibles disyuntivos y monómeros líquidos, o utilizados como agente reductor en altos hornos o plantas de coque de carbón como en los de Niigata y Sapporo (Buekens, 2006).

En Ebenhausen, Oerlenbach se construyó una planta que funciona según el proceso de pirólisis de la Universidad de Hamburgo, con una capacidad de 5000 toneladas por año. La viabilidad de la conversión de poliolefinas por pirólisis se demostró con éxito, con rendimientos de mezclas de PE / PP de típicamente 51% (m / m) de gas, 42% (m / m) de líquidos y el resto no contabilizado (Buekens, 2006).

De acuerdo con la investigación y experimentación realizada por (Mancheno et al., 2016), se dio a conocer una forma eficiente de gestionar los residuos plásticos de manera que se pueda obtener productos con valor agregado como son los combustibles, a través del proceso de pirólisis de polietilentereftalato, polietileno de alta densidad y poliestireno, siendo estos plásticos, los residuos de mayor generación dentro de la Universidad Politécnica Salesiana en la ciudad de Cuenca, Ecuador. Acorde con Proaño y Crespo:

A temperaturas menores a 300 C se obtiene la acumulación de un producto sólido resinoso, que representa la cantidad de residuo plástico que no ha sido pirolizado totalmente, razón por la cual no se trabaja con temperaturas inferiores para evitar los

bajos rendimientos de combustible líquido (Proaño y Crespo, 2009; citados en Mancheno et al., 2016, p.56).

En su estudio concluyen que la temperatura óptima de pirolisis térmica es de 400 °C para estos plásticos, y que el Poliestireno PS es el residuo plástico que mediante este proceso a presión constante y tiempo de residencia de 30 minutos, presenta mayor rendimiento de fracción líquida con el 68.55% (Mancheno et al., 2016, p. 58).

Similarmente, de acuerdo con (Abdullah, Novianti, Hakim, Putra, & Koestoer, 2018), el polímero con el que mejor rendimiento se obtiene en cuestión a la fracción líquida es el poliestireno con un porcentaje de 80,8% con un tiempo de residencia de 75min en comparación con el PP y PE. Se establece que el porcentaje elevado en la fracción líquida se debe a la estructura simple que posee el PS, además de ser una pirolisis lenta. De la misma manera, estos datos concuerdan con lo obtenido del estudio experimental de Nuñez, (2018, p.70), donde a través de un proceso de pirolisis se obtuvo una fracción líquida con un porcentaje de 79,08% a una temperatura de 425 °C.

1.4.1.2 Evolución térmica del poliestireno

La evolución térmica del poliestireno ha sido evaluada por los autores Huang et al., (2020) mediante el uso del método de la teoría funcional de densidad para analizar los productos resultantes de la pirolisis de PS como también las energías de disociación de enlaces. Se encontró a partir de los resultados del cálculo que los valores de las energías de disociación de enlaces (BDE) de las cadenas de C-C en la columna principal son más bajos que los de C-C aromático de la cadena ramificada. Los valores BDE de todos los enlaces C-C de la red troncal en PS sindiotáctico y PS isotáctico son similares, pero el valor BDE de C-C la unión de la estructura "cabeza-cabeza" en el PS atáctico (282.0 kJ mol⁻¹) es significativamente más bajo que el de otra estructura. Por lo tanto, la reacción de iniciación probablemente se origina de la ruptura del enlace C-C de "cabeza-cabeza ", por esta razón el PS sindiotáctica se seleccionó como objeto de investigación debido a su estabilidad frente a las otras estructuras (Huang et al., 2020, p. 2).

La siguiente figura describe la evolución térmica del estireno. La ruta (1) describe una cadena de mecanismos de reacción, y las rutas (2) y (3) representan la escisión β como mecanismo de reacción. PS puede descomponerse en dos radicales (uno comprende un extremo de metileno, y el otro comprende un extremo de bencilo) a través de la reacción homolítica de la cadena principal (Huang et al., 2020).

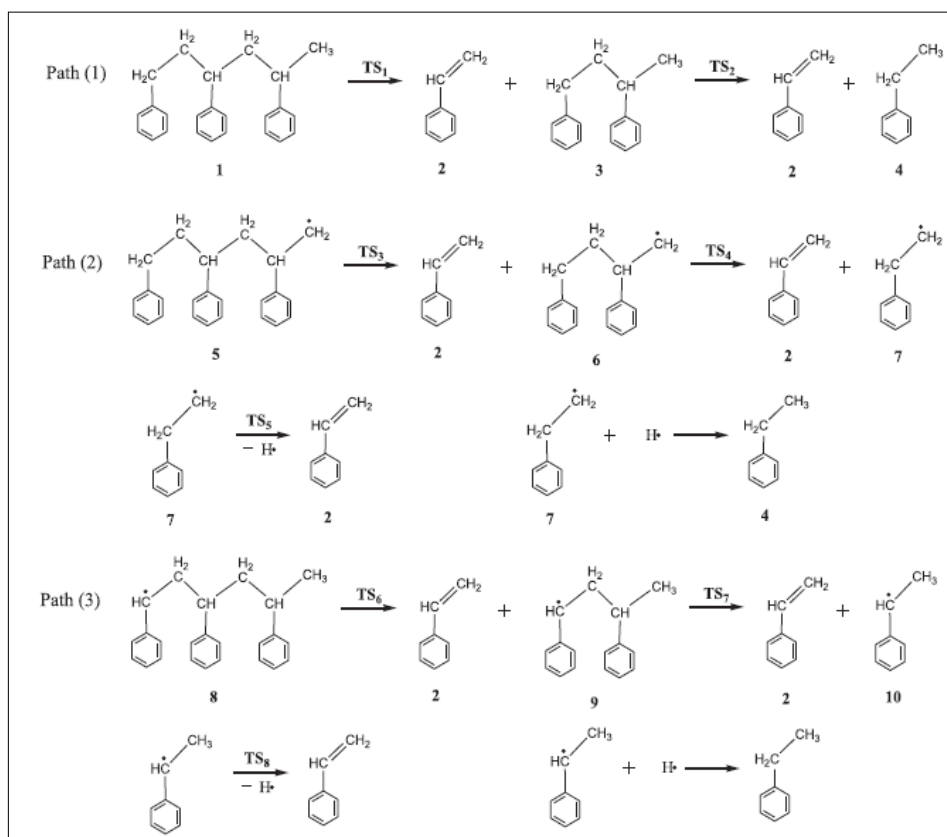


Figura 1-1: Evolución térmica del estireno

Fuente: Huang et al., 2020, p. 3.

En la figura 1-1 se observan las diferentes rutas que el poliestireno sigue durante una degradación térmica. La ruta de reacción (1), el trímero de estireno se degrada en estireno y dímero a través de una reacción concertada, que tiene un anillo tetraatómico. El dímero se degrada en estireno y feniletano a través de una reacción concertada, que tiene un estado de transición de anillo tetraatómico TS2 con una barrera de alta energía de $423.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, y la reacción de degradación absorbe energía de $105.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En la ruta de reacción (2), el radical 5 se descompone en estireno y en radical 6 a través de TS3 con una energía de activación de $115.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a través de una reacción de escisión β de cadena final, que absorbe energía de $103.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. El radical 6 se degrada aún más en estireno y fenetilo a través de TS4 con una energía de activación de $122.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ a través de una reacción de escisión β , que absorbe energía de $105,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. El fenetilo se convierte en estireno a través de TS5 con una energía de activación de $151.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ a través de una reacción de deshidrogenación, que absorbe energía de $134.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, o se transforma en feniletano a través de una reacción de hidrogenación, que libera energía de $419,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En la ruta de reacción (3), el radical 8 se descompone en estireno y en el radical 9 a través de TS6 con una energía de activación de $116.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ a través de una escisión β de cadena final, que absorbe energía de $105,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. El radical 9 se degrada aún más en estireno y en el radical 10 a través de TS7 con una energía de activación de $111.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ a través de una reacción de escisión β , que absorbe energía de 96.7 kJ mol^{-1} . El radical 10 se convierte en estireno a través de TS8 con una energía de activación de $193.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ a través de una reacción de deshidrogenación, que absorbe energía de $179,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, o transformado en feniletano a través de una reacción de hidrogenación, que libera energía de $363.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En la pirólisis de PS, el PS se descompone inicialmente en un extremo bencílico radical y un radical extremo metileno a través de una fisión de enlace C-C de la columna principal y los radicales con el extremo de metileno el extremo bencilo se descompone aún más principalmente a través de una escisión β de cadena final. El estireno se desarrolla a través de la reacción de escisión β de la cadena final, mientras que el tolueno se desarrolla a través de una transferencia H intermolecular o una desproporción del radical bencilo y el α -metilestireno es generado a través de la transferencia intramolecular de 1,2-hidrógeno, además, se produce una reacción adicional de escisión β de cadena media y se genera el dímero a través de la transferencia intramolecular de 1,3-hidrógeno y más cadena media reacción de escisión β . Se pudo encontrar que el estireno es el principal producto de pirólisis, y tolueno, α -metilestireno y dímero son los principales productos competitivos. El análisis termodinámico anterior indica que el C-C homolítico la escisión en la columna vertebral solo puede ocurrir a temperaturas más altas (alrededor de 1000 K), pero la reacción de escisión β de radicales libres puede ocurrir a temperaturas más bajas (alrededor de 500 K) (Huang et al., 2020, p. 3).

De acuerdo con Chen et al., (2007), la táctica del poliestireno no tiene influencia en los resultados observados por medio de un análisis IR, ya que muestras de poliestireno isotáctico, atáctico como también sindiotáctico muestran prácticamente el mismo patrón de absorción de IR. Se observó que las bandas registradas a $910, 989 \text{ cm}^{-1}$ (flexión -C-H) y 1630 cm^{-1} (estiramiento C-C) son las mismas para los tres casos, indicando que el producto principal para los tres tipos de PS de la degradación es el estireno. Esto sugiere que la táctica de la cadena no cambia, demostrando que el mecanismo de degradación de PS es independiente de su táctica (Chen et al., 2007).

1.4.1.3 Evolución del análisis termogravimétrico del poliestireno

La cinética de descomposición de polímeros es ampliamente estudiada por el análisis termogravimétrico (TGA). Este método es el más común que mide el cambio de peso medido en función de temperatura y tiempo de degradación, lo que le atribuye a este método mayor precisión

sobre los métodos DTA Y DSC, y es útil para dilucidar el orden de reacción. La descomposición térmica de polímeros es un proceso que incluye mecanismos de reacción difícilmente entendibles, por esa razón se han implementado numerosos métodos basados en la ecuación general de Arrhenius para calcular de manera vertiginosa los parámetros cinéticos, lo que engloba la energía de activación EA y el factor pre-exponencial k_0 g (Grause et al., 2010, p. 1130) . Asimismo, los modelos matemáticos comprueban la validez de los supuestos y a partir de ellos se pueden deducir conclusiones cuantitativas de aparentes parámetros cinéticos formando una idealización del proceso. La importancia de la cuantificación de los parámetros cae sobre su aporte en cálculos de ingeniería que conducen al dimensionamiento y optimización de equipos que permiten el aprovechamiento energético de los polímeros (Brito et al., 2011).

El análisis termogravimétrico se puede realizar bajo dos tipos de métodos, los convencionales isotérmicos y los no isotérmicos. Las ventajas de determinar los parámetros cinéticos por métodos no isotérmicos en lugar de por los métodos convencionales son los siguientes:

1. La cinética se puede establecer en un rango de temperatura de manera continua, dando lugar a la determinación de parámetros térmicos como la temperatura inicial, temperatura máxima y temperatura final de degradación.
2. Es posible obtener una cuantiosa cantidad de información a partir de una muestra ya que el dato generado por el TGA permite un análisis posterior por el cual se puede determinar parámetros cinéticos.
3. La determinación de parámetros cinéticos y térmicos utilizando una sola muestra elimina los problemas derivados de diferentes muestras, lo que disminuye el margen de error.
4. En el método isotérmico, se cuenta con una etapa de precalentamiento en donde es posible que se genere alguna degradación especialmente cuando la temperatura del inicio de la reacción es considerablemente inferior a la temperatura de los ensayos isotérmicos, convirtiendo este método en uno cuestionable en cuanto al mecanismo de reacción en función a la elevación de temperatura (Aranzazu et al., 2013).

El comportamiento de descomposición térmica del poliestireno ha sido investigado por medio de un análisis termogravimétrico por varios autores, en donde diferentes modelos cinéticos han sido aplicados para correlacionar simultáneamente los datos experimentales de variación de masa obtenidos a diferentes tasas o velocidades de calentamiento. Parece ampliamente aceptado que un mecanismo radical que involucra cuatro pasos es responsable de la degradación térmica del poliestireno, en la tacticidad parece tener cierto efecto en el proceso (Chen et al., 2007).

Se ha observado que la táctica del PS tiene influencia en el análisis cinético isoconversional. Esto se ve reflejado en la variación de valores de energía de activación obtenidos para el poliestireno isotáctico, sindiotáctico y atáctico. En la figura 2-1 se evidencia que la energía de activación del poliestireno sindiotáctico es más alta que los otros dos tipos bajo estudio. La energía de activación del PS sindiotáctico se encuentra en un rango de 180-190 kJ mol^{-1} . Además, éste presenta una mejor estabilidad térmica mostrando una degradación térmica en un rango de temperatura de 400-500 $^{\circ}\text{C}$ (Chen et al., 2007).

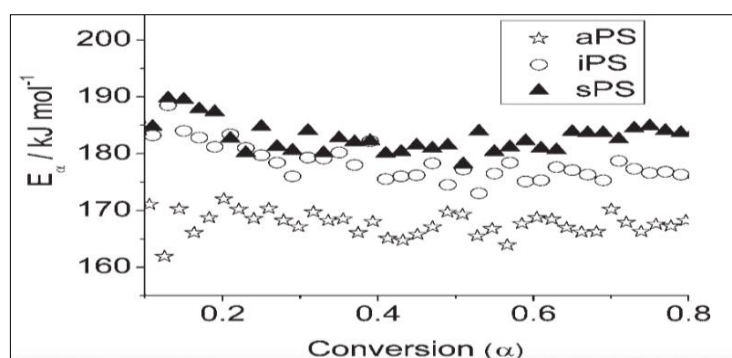


Figura 2-1: Energía de activación de sPS, iPS y aPS.

Fuente: Chen et al., 2007, p. 2529.

En conformidad con el estudio realizado por (Grause et al., 2010), quien realizó el análisis termogravimétrico de la descomposición térmica de poliestireno de alto impacto libre de retardante de llama (HIPS) a diferentes velocidades de calentamiento entre 2.5 y 10 K min^{-1} , se analizó que las energías de activación (E_a) y los factores de frecuencia (k_0) fueron calculados por los modelos matemáticos de Kissinger y Ozawa. Adicionalmente, se observó un efecto de compensación y se usó para la identificación de cambios en la cinética de degradación. Tanto Kissinger como Ozawa mostraron que el HIPS se degradó con un EA de 200 kJ mol^{-1} . En relación a los parámetros térmicos, el HIPS se descompuso en un solo paso entre 350 y 440 $^{\circ}\text{C}$. La gradación de descomposición comenzó entre 350 y 377 $^{\circ}\text{C}$ y terminó entre 409 y 436 $^{\circ}\text{C}$ a velocidades de calentamiento de 2.5 y 10 K min^{-1} respectivamente. La tasa de descomposición más alta fue lograda entre 392 y 416 $^{\circ}\text{C}$ (Grause et al., 2010).

Blanco & Bottino, (2016) realizaron la degradación termogravimétrica no isotérmica en un ambiente inerte de 2 a 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ del poliestireno. Ellos indican que la velocidad de escaneo afecta en gran medida la forma y la posición de las curvas resultantes de TGA, por lo tanto, la temperatura al 5% de pérdida de masa (T5%) y la temperatura a la tasa máxima de valores de pérdida de peso (Tm) de cada muestra a diferentes tasas de calentamiento resultan ser diferentes entre sí, no obstante, cada una muestra la misma tendencia. Se optó por el estudio de la tasa de

calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ debido a que es una tasa media entre los que empleamos para experimentos de degradación y que usamos para las determinaciones de TGA. Los valores de la energía de activación (E_a) de degradación se calcularon haciendo el tratamiento del mínimo error cuadrado de los datos de acuerdo con el Método de Kissinger en donde se obtuvo un valor de coeficiente de correlación de 0.9888 y una energía de activación de 195 kJ mol^{-1} (con margen de error de ± 10) (Blanco & Bottino, 2016).

En la universidad de Utah, se llevó a cabo el estudio de la degradación térmica del poliestireno mediante el análisis termogravimétrico colocando muestras de polímeros de 1–2 mg en recipientes de aluminio y se calentaron a velocidades nominales de calentamiento de $0.5\text{--}20\text{ K min}^{-1}$ hasta los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los experimentos se realizaron en una atmósfera de nitrógeno a un caudal de 100 ml/min . Para evaluar la dependencia de la activación efectiva, energía en el grado de conversión se utilizó un método isoconversivo avanzado, y se determinó que el PS se degrada en un solo paso, comenzando a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y terminando a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. En cuanto a las energías de activación obtenidas, se tiene un valor de 200 kJ mol^{-1} a una velocidad de calentamiento de 9 K min^{-1} , el cual es un valor casi constante con valores obtenidos de la degradación térmica del poliestireno en una atmósfera de aire estático, lo que sugiere que la cinética de degradación está esencialmente limitada por un solo paso de reacción, que parece estar iniciado por un corte aleatorio (Peterson, Vyazovkin, & Wight, 2001, p. 79-81).

Por otro lado, un estudio realizado en la Universidad Nacional de Ciencia y Tecnología, tomando como muestra un compuesto de poliestireno / bis (2, 4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfato (DPP) (PS-DPP) con un DPP carga del 10% (p / p) se pudo observar el camino que se lleva a cabo mediante el análisis de termogravimetría realizado en un SDT 2960 Instrumento DTA-TGA que utiliza sartenes de alúmina en atmósfera de N_2 , a un caudal de 60 ml min^{-1} . Se tomaron las muestras del polímero mencionado con peso inicial en el rango de $3.5\text{--}4.0\text{ mg}$. Se realizó el análisis a las tasas de calentamiento de $5, 10, 15, 20$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un rango de temperatura de 50 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Los valores globales efectivos de E_a obtenidos del método Kissinger, para PS puro y PS-DPP en diferentes las tasas de calentamiento fueron $196 \pm 3\text{ kJ mol}^{-1}$ y $210 \pm 5\text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. El valor obtenido para PS puro es consistente con los valores reportados para la degradación de PS puro en atmósfera de nitrógeno según lo revisado por Peterson et al. Los valores de E_a para la degradación de PS y PS-DPP son consistentes con resultados de los métodos isoconversivos, mostrando valores promedio obtenidos del método de Friedman de 190 kJ mol^{-1} y 216 kJ mol^{-1} para PS y PS-DPP respectivamente. El modelo de Berggren se identificó como el modelo

apropiado para describir el proceso de degradación térmica de PS y PS-DPP (Majoni & Chaparadza, 2018, pp. 9-13).

De manera similar, Nisar et al., (2019) realizaron el estudio térmico de una muestra de PS, pirolizándola en atmósfera inerte a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C min⁻¹ en el rango de temperatura de 40–600 °C usando la termogravimetría. De acuerdo con la gráfica de DTG, se pueden observar las curvas de pérdida de masa de los residuos de PS en las 4 tasas de calentamiento. Los valores de temperatura máxima aumentan de 387 a 428 °C a medida que aumenta la velocidad de calentamiento siendo éstos directamente proporcionales. Adicionalmente, indica que la degradación del poliestireno tiene lugar en un solo paso sin evolución del contenido de agua al comienzo de la degradación (Nisar et al., 2019).

La degradación observada se debe a la división en las cadenas del polímero. En baja velocidad de calentamiento, el equilibrio se logra rápidamente en cualquier punto con un aumento de la temperatura, Sin embargo, a una velocidad de calentamiento más rápida, el equilibrio alcanza lentamente y como tal la curva se mueve hacia una temperatura más alta. Esto puede atribuirse a la difusión lenta de calor (Nisar et al., 2018).

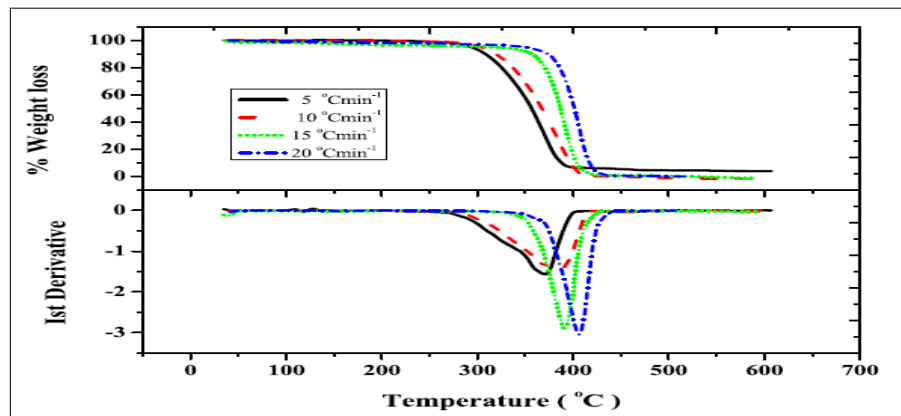


Figura 3-1: Gráfico de TGA y DTG de poliestireno a diferentes tasas de calentamiento

Fuente: Nisar et al., 2019, p. 239

Con los datos obtenidos del TGA, se procedió a realizar el análisis de parámetros cinéticos. Se evaluaron los datos obtenidos del análisis termogravimétrico para determinar los parámetros cinéticos aplicando varios métodos incluyendo Coats Redfern, Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa Flynn Wall, Augis y Bennetis, Friedman, los métodos de Kissinger y un método isotérmico. La energía de activación y factor pre-exponencial se encontraron respectivamente en el rango de 82.3–202.8 kJ mol⁻¹ y 3.5 x 10⁻⁶–7.6x10⁻¹⁴ min⁻¹. Mediante el uso del método isotérmico se observó que una reacción de primer orden se ajusta mejor a los datos. Conforme a los autores, el aumento

de los parámetros cinéticos (energía de activación y factor pre-exponencial) con aumento en el porcentaje de conversión fue atribuido a la naturaleza compleja de la reacción de estado sólido. Una comparación de los parámetros cinéticos se muestra en la siguiente figura (Nisar et al., 2019).

T (°C)	Atmosphere	Activation energy (kJ/mol)	Frequency factor (min ⁻¹)	Method used	Refs.
10-600	Nitrogen	188-206	-	Friedman, Coats Redfern	(Chrissafis, 2008)
348-400	Vacuum	188	10 ¹³	Arrhenius	(Jellinek, 1949)
246-430	Nitrogen	193	-	Modified Freeman and Carroll	(Anderson and Freeman, 1961)
200-500	Nitrogen	100-400	-	Modified Freeman and Carroll	(Kokta et al., 1973)
200-600	Vacuum	165-176	6.1 × 10 ¹² - 3.6 × 10 ¹³	Risby and Yergey	(Risby et al., 1982)
100-600	Vacuum	177	3.5 × 10 ¹¹	Arrhenius	(Sato and Kaneko, 1983)
40-600	Nitrogen	105-124	3.5 × 10 ⁶ - 1.6 × 10 ⁷	Coats Redfern	Present work
40-600	Nitrogen	82-164	3.7 × 10 ⁶ - 1.2 × 10 ¹³	Ozawa Flynn Wall	Present work
40-600	Nitrogen	82-163	6.7 × 10 ⁶ - 3.4 × 10 ¹³	Kissinger Akahira-Sunose	Present work
40-600	Nitrogen	102-202	1.1 × 10 ⁶ - 7.6 × 10 ¹⁴	Augis and Bennetis	Present work
40-600	Nitrogen	87-173	8.3 × 10 ⁶ - 5.3 × 10 ¹³	Friedman	Present work
40-600	Nitrogen	166	7.0 × 10 ¹¹	Kissinger	Present work

Figura 4-1: Valores de E_a de poliestireno en diferentes condiciones térmicas

Fuente: Nisar et al., 2019, p. 244

1.5 Marco Conceptual o Glosario

1.5.1 Plástico.

De acuerdo a la AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALES (ASTM), un plástico se define como cualquier material de un grupo extenso que contiene en su composición como elemento esencial una sustancia orgánica que tiene un peso molecular elevado, manteniendo un estado final sólido, mientras que haya presentado durante diferentes etapas de manufactura, estados distintas de fluidificación (Escuela Colombiana de Ingeniería, 2007).

Un plástico es un producto derivado del petróleo, teniendo en su estructura principalmente hidrocarburos caracterizándose como polímero y se diferencia de los demás productos petroquímicos por su proporcionalidad de resistencia y alta densidad, permitiendo su moldeo mediante presión y calor. Además, presentan propiedades que permiten un aislamiento térmico y eléctrico eficiente (Escuela Colombiana de Ingeniería, 2007).

1.5.2 Polímero.

Un polímero es una macromolécula que constituye la unión repetida mediante enlaces covalentes de una o varias moléculas (monómeros) que se forman por los procesos de polimerización por adición o por condensación (Beltrán, 2011).

1.5.2.1 Clasificación de polímeros.




La clasificación de polímeros está en función de su estructura y comportamiento ante la temperatura. Se dividen en: (Vazquez et al., 2016)





- Termoplásticos
- Termofijos
- Elastómeros

1.5.2.2 Termoplástico.

Los plásticos termoplásticos se funden con el calor debido a su formación por cadenas lineales y ramificadas de hidrocarburos, y mantiene un estado sólido al enfriarse pudiendo adoptar nuevas formas. Estos plásticos mantienen su composición y propiedades independientemente del número de veces que éste sea procesado (Vazquez et al., 2016, p.3). A continuación, se muestran las características de los polímeros termoplásticos más comunes en la industria.

Tabla 1-1: Resinas de polímeros termoplásticos

Código	Abreviatura	Nombre	Aplicaciones	Propiedades
	PET	Polietilentereftalato (Polyethylene Terephthalate)	Se usa en la fabricación de botellas plásticas para bebidas, frascos de comida, películas para hornos, correas, textiles, monofilamentos. Envases muy transparentes, delgados, verdes o cristal, recipientes de aderezo, medicinas, agroquímicos, etc.	Claridad, fuerza/dureza, resistencia a la grasa y al calor.
	HDPE	Polietileno de Alta Densidad (High Density Polyethylene)	Es usado en envases para cosméticos, lácteos, limpiadores, bolsas para alimentos, tuberías, envolturas de alambre. Envases para pintura, helados, aceites; Tuberías para gas, telefonía, agua potable, minería, láminas de drenaje y uso sanitario.	Es resistente a las bajas temperaturas, tiene alta resistencia a la tensión, compresión y tracción. Es Impermeable e Inerte (al contenido), baja reactividad. No tóxico.
	PVC	Policloruro de vinilo (Polyvinyl Chloride)	Está presente en empaques de comida para llevar, en aislantes para cables, bolsas de sangre, válvulas, tarjetas de crédito, juguetería.	Versatilidad, facilidad de mezclar, fuerza y dureza, la resistencia a grasa y aceites, la resistencia a los químicos, claridad, bajo costo.

	LDPE	Polietileno de Baja Densidad (Low Density Polyethylene)	Se usa en bolsas coloreadas o transparentes, películas de estiramiento, cubrimientos de cartones de bebidas, en juguetes, botellas flexibles.	Fácil de procesar, resistente a la humedad, flexible, fácil de sellar y bajo costo.
	PP	Polipropileno (Polypropylene)	Se emplea en la fabricación de contenedores de yogurt, mantequilla, comidas para llevar, botellas de medicamentos y cosméticos, tapas de botellas, sorbetes, artefactos, tuberías, válvulas, sogas, alfombrado.	Tiene menos densidad que el PE-BD. Su temperatura de reblandecimiento es más alta, y es más resistente a altas y a bajas temperaturas.
	PS	Poliestireno (Polystyrene)	Está presente en tazas, platos, bandejas, espuma de embalaje, aparatos electrónicos, cajas de CD, cartuchos de cintas de video, perchas. Protección en: empaquetamientos, contenedores, tapas, botellas, bandejas y vasos. Cajas de videocasetes, de compact disc, vasos rígidos, contenedores de comidas rápidas.	Versatilidad, fácil procesamiento, claridad, aislamiento y bajo costo.
	Otros	Incluye a los plásticos no mencionados anteriormente o a la combinación de ellos. Estos son: <ul style="list-style-type: none"> • Poliuretano (PU) • Acrilonitrilobutadieno-estireno (ABS) • Policarbonato (PC) • Resina acetal 	Se usa en galones de botellas de agua, bolsas para cocción, piezas vehiculares, CDs, aislantes, tuberías, garrafones de agua.	Depende de la resina o combinación de resinas.

Fuente: NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 2634, 2012

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

1.5.2.3. Plástico Termofijo.

Los plásticos termofijos presentan estructuras más complejas en comparación con los termoplásticos lo cual genera la diferencia principal entre los dos, que los termofijos no se funden y comienzan a deformarse al ser expuestos a temperaturas altas, alterando su composición y transformándose en otras sustancias. El reciclado por medio de calor no es posible con los plásticos termoestables (Escuela Colombiana de Ingeniería, 2007).

1.5.2.4. Plástico Elastómero.

Los plásticos elastómeros son conformados por macromoléculas que forman una red que tiene la capacidad de contraerse y estirarse cuando están bajo procesos de compresión dándoles la característica de ser elásticos. Sin embargo, se degradan a temperaturas medias, resultando en plásticos que no soportan el calor y en consecuencia, no pueden ser reciclados por métodos que requieran de calor (Aguilar, 2001).

1.5.3 Reciclaje primario o re-extrusión.

Conocido también como reciclaje, in-situ, consiste en la realización de operaciones mecánicas para obtener un producto de material similar que el producto original. Este reciclado se aplica para el aprovechamiento de recortes de las plantas de producción y transformación, especialmente de las plantas productoras de plásticos ya que este reciclaje permite el aprovechamiento de residuos generando una disminución en el costo de material primas (Arandes et al., 2004, p.31)

1.5.4 Reciclaje secundario o mecánico.

Este tipo de reciclaje de plásticos se centra en la realización de procesos físicos que como resultado no altera la estructura química de los mismos. Los plásticos utilizados son convertidos en diferentes formas de su forma original mediante tratamientos térmicos, generalmente en pellets, perfiles o madera plástica. Se estima que solamente un 20% de los plásticos tienen las características adecuadas para poder ser reciclados de esta manera (Vazquez et al., 2016, p.8). De acuerdo con Laguna, 1984, como se citó en (Conesa, 1996, p.21): Existen factores que se deben considerar para llevar a cabo un reciclaje primario o secundario de manera correcta, estos son:

- Composición no uniforme de los residuos
- Limpieza de los residuos
- Necesidad de separación de los diferentes polímeros
- Estado de degradación del material

1.5.5 Reciclaje terciario o reciclaje químico.

Este tipo de reciclaje se centra en el cambio de estructura de los plásticos mediante la fragmentación de las moléculas para formar nuevas similares o diferentes a los de los monómeros originales. Este es un proceso llevado a cabo con condiciones de temperatura específicas, en donde calor es suministrada a los plásticos y en el cual se tiene un control en la cantidad de oxígeno utilizado al igual que en el uso de catalizadores (la cantidad de oxígeno utilizado diferencia a los métodos de reciclaje terciario)

Como resultado de los procesos de reciclaje terciario se tiene un combustible que cuenta con una alta capacidad calorífica, una fase líquida más pesada y un residuo sólido generalmente conocido como escoria o residuo de carbón. Las ventajas que presentan el reciclaje terciario es la capacidad de reciclar a plásticos contaminados sin la necesidad de realizar tratamientos previos, además se obtienen productos que no solo son originados por residuos, si no que cuentan con un valor adicional que pueden ser utilizados como materia prima para varias industrias ramificadas de la industria petroquímica (Vazquez et al., 2016, p.9).

1.5.6 Gasificación.

Es un procedimiento de alto consumo energético, el cual somete a residuos en estado sólido a temperaturas elevadas (sobre los 600 °C) en un ambiente con niveles de oxígeno bajos. La conversión da lugar en la parte que esté formado a base de carbono, a gas de síntesis mientras que el renanamente sólido es convertido en escoria, ceniza o residuo de carbón. De acuerdo con la agencia de protección ambiental de Estados Unidos, la gasificación es considerada una forma de incineración (GAIA, 2017, p.4). El proceso de gasificación, desarrollada por diferentes empresas como la Shell Chemicals, Texaco y Ewivk se lleva acabo tomando condiciones más severas en comparación con las de la pirólisis, 960 °C y 60 bar, con el objetivo de obtener de gas de síntesis que pueda ser convertido en metanol (Arandes et al., 2004, p.34).

Los procesos de combustión y gasificación son posteriores a los procesos de pirolisis, este por lo cual este proceso tiene como objetivo producir la materia prima que será utilizado para una oxidación total o parcial (Bridgewater, 2001).

1.5.7 Pirólisis térmico.

La pirolisis es un proceso termoquímico, en el cual la materia prima (residuos plásticos) pasan por un calentamiento en ausencia de oxígeno en donde se rompe la cadena de hidrocarburos en cadenas intermedias y más pequeñas. Este proceso ocurre en tres etapas, estas siendo:

- La dosificación y alimentación de los desechos
- Transformación de la materia prima
- Obtención y separación de productos. Estos productos son coque, aceite y gas (Klug, 2012, p.39).

La fracción sólida suele estar formada por lo que se conoce como residuo carbonoso. De esta fracción se tiene la pérdida total de hidrógenos del material original pirolizado. Es por tanto el producto de degradación máxima. Los gases que se obtienen de la degradación de materiales

plásticos están formados por hidrocarburos de cadena pequeña que en ocasiones constituyen los monómeros del plástico original (Hernández, 2007, p.40).

En el proceso de pirólisis, existe un aumento de la energía interna del material. Es aquí cuando los enlaces moleculares se rompen y las cadenas orgánicas se descomponen termoquímicamente formando otros compuestos denominados subproductos de menor peso molecular. Un gran porcentaje de estos subproductos tienen características físicas y químicas aceptables para ser aprovechado comercialmente. Estos productos se obtienen en dependencia de la temperatura y la velocidad de calentamiento, ya que con la variación de estas variables y con la incorporación de catalizadores se pueden obtener gases y líquidos combustibles, monómeros, gases inorgánicos, etc. A los productos se les realiza una valoración energética lo cual indica que muchos de estos subproductos tienen un potencial comercial que puede ser aprovechado (Quiroz & Bellón, 2017, p. 112).

Estableciendo que la temperatura es la variable principal de la pirosis, se debe instaurar un control cauteloso de temperatura para iniciar este proceso para asegurar que los valores críticos del mismo sean alcanzados. A modo de ejemplo de la influencia de la temperatura en este proceso termoquímica, se puede declarar de acuerdo con que:

Las reacciones de escisión forman sustancias de bajo peso molecular y gases que en los polímeros tienen lugar por debajo de los 500C, mientras que por encima de los 600C y hasta los 1000C, ocurren reacciones de condensación para formar polímeros de carbono. Los cambios de fase, de sólido a líquido y a gas, están definidos por valores numéricos que son descritos como temperaturas de fusión, volatilización o ebullición y licuefacción (Quiroz & Bellón, 2017, p. 112).

La pirólisis se puede clasificar en pirólisis lenta, pirólisis rápida y pirólisis instantáneo dependiendo de su velocidad de calentamiento, tiempo de residencia y temperatura, cada uno favoreciendo la generación de diferentes productos (Prathiba et al., 2018).

1.5.7.1 Pirolisis lenta.

La pirólisis lenta se realiza a las bajas temperaturas de 300-550 °C generalmente. En la pirólisis térmica la cantidad de productos fracciones de gas, líquido y sólido son directamente proporcionales a la velocidad de calentamiento. Por tanto, en la pirolisis lenta, estas fracciones son menores debido a que la velocidad de calentamiento es lenta.

1.5.7.2 Pirólisis rápida.

Es un proceso de temperatura media de 550-800 °C, con los cuales se obtiene una producción de metano e hidrocarburos superiores. El rendimiento de la fracción líquida es superior a la obtenida en el pirólisis lenta, debido a que la velocidad de calentamiento es rápida se hace necesario un enfriamiento instantáneo de los gases con el fin de evitar el craqueo de los mismos y la formación de gases condensables.

1.5.7.3 Pirólisis flash.

La pirólisis flash o rápida juega un papel importante en la cinética de los residuos plásticos y también se consideran primordiales los procesos de transferencia de masa y calor que ocurren como es el cambio de estado. Se efectúa a temperaturas superiores a los 800 °C, con lo cual se logra una producción de gas con bajo poder calorífico, este tipo de pirólisis opera con tiempos cortos permitiendo que se obtenga una pequeña parte de material sólido (10%) y convierte un 60% en gas rico en hidrógeno y monóxido de carbono (Millan, 2014, p. 29-30).

1.5.8 Poliestireno.

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del estireno. Existen 4 tipos de poliestireno, estos son:

1.5.8.1 Poliestireno Cristal.

Es el producto obtenido de la polimerización del estireno. Entre sus propiedades físicas más importantes están:

- Es un sólido transparente, duro y frágil.
- Es vítreo por debajo de 100 ° C.
- Por encima de los 100 ° C. es fácilmente procesable y puede dársele varias formas

Además, tiene una excelente procesabilidad con alta eficiencia de producción y excelentes propiedades eléctricas y mecánicas.

1.5.8.2 Poliestireno de Alto impacto.

El poliestireno de alto impacto fue creado con el propósito de mejorar la resistencia mecánica del material, mediante la adición en la polimerización hasta un 14% de caucho. Debido a esta adición, adquiere las siguientes propiedades:

- Es más fuerte, no quebradizo y capaz de soportar impactos sin romperse.
- Tiene opacidad (Centro de Información Técnica (CIT), 2011, p.3).

1.5.8.3 Poliestireno Expandido.

El poliestireno expandido está conformado por un 95% de poliestireno y 5% de un gas, generalmente pentano, el cual forma burbujas que reducen la densidad del material (Centro de Información Técnica (CIT), 2011, p.3). Este compuesto tiene varias ventajas, los que incluyen:

- Bajo costo
- Baja densidad
- Baja emisión de CO₂ (Martínez, 2013, p.64).

Es comúnmente utilizado como material de construcción y para materiales de protección y envasado.

1.5.8.4 Poliestireno Espumado mediante extrusión.

Se produce a partir de poliestireno cristal fundido, el cual al inyectar gas se consigue una espuma rígida. Sus propiedades son similares a las del poliestireno expandido, sin embargo, el poliestireno espumado presenta burbujas cerradas, lo que le da la ventaja de ser resistente al agua, sin dañar sus propiedades aislantes (Centro de Información Técnica (CIT), 2011).

1.5.9 Caracterización del poliestireno (PS)

Kim & Kim, (2004) ratifica: “El poliestireno (PS) se caracteriza por una gran rigidez, brillo de alta superficie y excelente transparencia. Es muy fácil procesar PS, debido a sus buenas propiedades de flujo”. Tras estudios realizados por Walter & Lindhof (1995), se determinó que el tratamiento del poliestireno en condiciones específicas, contando con reactores discontinuos, agitados, en atmosfera de N₂ genera un porcentaje del 90% de líquido, resultando en estireno, con un rango de temperatura de 573-773 K.

De igual manera, posteriores estudios en la Universidad de Donghae, muestran en cuanto a la pirolisis de PS y PP, llevándolo en un reactor por lotes agitado, Kim & Kim (2004) dan a conocer que, “Cuando PS y PP se pirolizan (es decir, se calientan a ~ 500 °C), PS y PP se descomponen para producir un aceite, gas y productos sólidos”. Resulta que tanto en ambos estudios el rango de temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de pirolisis es de 573-773 K. Por otro lado, hay

avances importantes en pirólisis en reactores de lecho fluidizado a temperaturas de operación entre 723-973 K. La distribución de productos (gases, líquido y char), depende de la temperatura, siendo la fracción más valiosa el líquido, donde los rendimientos alcanzan un 90%, compuesta básicamente por el estireno y otros monoaromáticos. Suk Hwan Kang (2006) manifiesta:

El PSP residual se descompondría en el rango de 370 °C a 485 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C / min” (p.2). ...Se obtuvo un 82% en peso de YOJI (aceite) en el reactor a 400°C durante una reacción de 34 minutos, mientras que se puede aumentar hasta 91% en peso durante un tiempo de reacción de 20 minutos a 550°C (Hwan & Kang, 2006, p.2)

De este estudio se llegó a confirmar que el aumento de la temperatura de reacción es proporcional a los valores de rendimiento volador, pero por otro lado el aumento de la temperatura de reacción de 500 a 550 °C conduce a una ligera disminución del rendimiento de aceite. Esto es debido al aumento de la cantidad de vapor que resulta de un incremento de temperatura, direccionándose más hacia la vaporización que el proceso de condensación. Podría afirmarse que la temperatura de reacción óptima sería de 500 °C con una velocidad óptima del gas de 0.4 m s⁻¹ para la recuperación del aceite del PSP de residuos en estas condiciones experimentales (Kang et al., 2006).

Mediante un análisis termogravimétrico se registraron las propiedades de los siguientes termoplásticos:

Tabla 2-1: Propiedades e intervalos de degradación de los materiales plásticos

PROPIEDADES E INTERVALOS DE DEGRADACIÓN DE PE Y PS					
Material	Pm, g mol⁻¹	Polidispersidad	Densidad, kg m⁻³	Intervalo de degradación, ° C	T de máxima degradación, ° C
PE	9.22 104	5.13	923	430-500	460
PS	3.12 105	2.40	1030	350-460	400

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020

Fuente: López, 2003.

1.5.10 Degradación térmica.

La degradación es todo cambio en las propiedades de un material, afectándolo física, química y (o) mecánicamente. En otras palabras, en los polímeros, la degradación hace referencia al cambio

de las propiedades físicas que es causada por las reacciones que rompen sus enlaces. Los polímeros se descomponen a temperaturas superiores a 200 ° C debido a que las uniones son por medio de enlaces covalentes y tienen resistencia limitada por el calor

La estabilidad térmica de un plástico está determinada por dos mecanismos:

- Proceso reversible: Presenta ablandamiento del material al aumentar la temperatura
- Proceso irreversible (Posada, 2012, p. 71)

El proceso de degradación térmica de plásticos implica un mecanismo similar al de la polimerización con tres tipos de reacciones: iniciación, propagación y terminación (Fuentes et al., 2012).

1.5.10.1 Iniciación.

Las macromoléculas reaccionan mediante ruptura de enlaces C-C dando lugar a radicales primarios de diferente tamaño molecular (Fuentes et al., 2012).

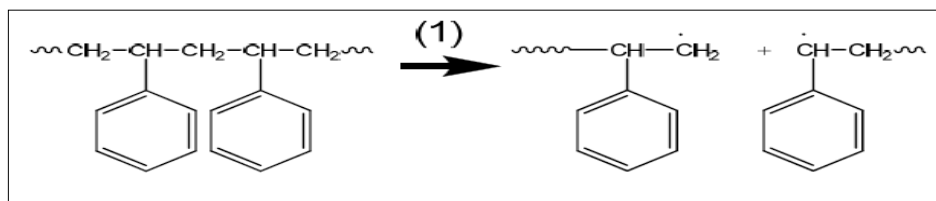


Figura 5-1: Proceso de iniciación del poliestireno

Fuente: (Fuentes et al., 2012, p. 79).

1.5.10.2 Propagación.

Los radicales libres de polímero actúan como productos intermedios y, a través de reacciones de fin de cadena, se obtienen unos productos de bajo peso molecular (Fuentes et al., 2012). Las principales reacciones que se llevan a cabo son:

- Ruptura de final de cadena en la posición β para producir monómero y un nuevo radical
- Transferencia intramolecular de hidrógeno. que implica una abstracción de un hidrógeno de otro carbono cercano dentro de la misma cadena, con la posterior ruptura en la posición β de enlaces C-C de los radicales que han sufrido transferencia del hidrógeno

En la degradación del poliestireno la concentración de monómero es baja, lo cual sugiere que el estireno y el metilestireno sufren una hidrogenación de sus respectivos grupos alquilo, para dar lugar a etilbenceno y propilbenceno por acción de la atmósfera y las condiciones en las cuales se lleva a cabo la degradación (Fuentes et al., 2012, p.79).

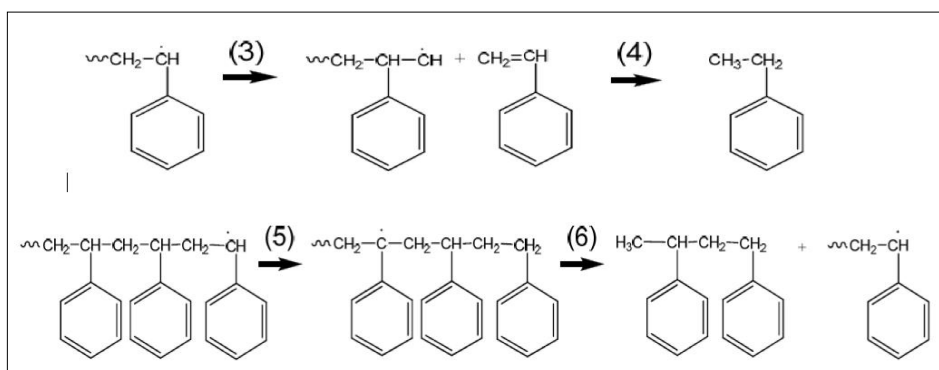


Figura 1-6.-1: Propagación del poliestireno

Fuente: Fuentes et al., 2012, p.79.

1.5.10.3 Terminación.

En la etapa de terminación los radicales formados reaccionan para dar lugar a moléculas más estables terminando la continuidad de la degradación del poliestireno. Las reacciones más comunes son:

- Recombinación, donde dos radicales se unen para dar una nueva molécula,
- Desproporciónación, donde dos radicales reaccionan para dar lugar a una molécula de polímero saturada y a una cadena con insaturación (Fuentes et al., 2012).

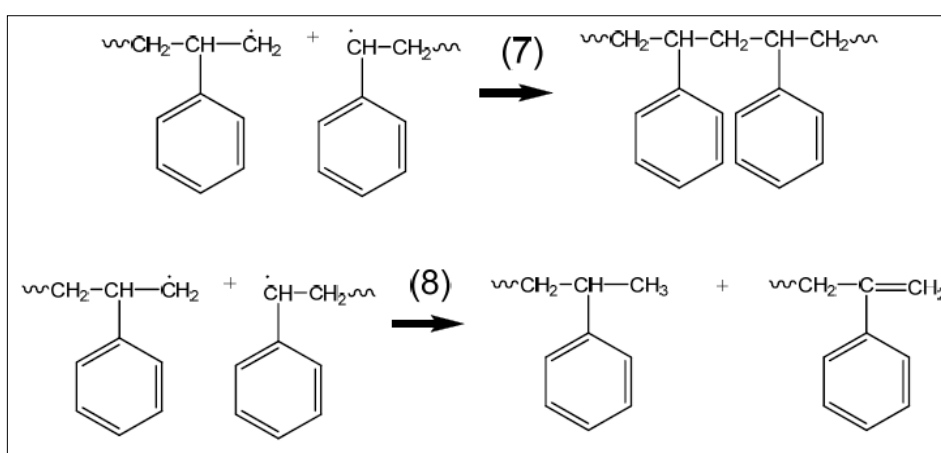


Figura 7-1: Terminación de la degradación térmica del poliestireno

Fuente: Fuentes et al., 2012, p.80.

Debido a la variedad existente de la posición del sustituyente del benceno en la cadena principal de PS, se ha dividido las estructuras de PS en tres tipos; estructura sindiotáctica, Estructura atáctica y estructura isostática (Huang et al., 2020). La configuración resultante cuando todos los grupos de sustituyentes de la cadena principal quedan por encima o por debajo del plano de la

cadena principal se llama isotáctica. Si los grupos sustituyentes quedan alternativamente por encima y por debajo del plano, la configuración se denomina sindiotáctica, mientras que la secuencia al azar corresponde a la configuración atáctica. El tipo de configuración también condiciona el comportamiento del material.

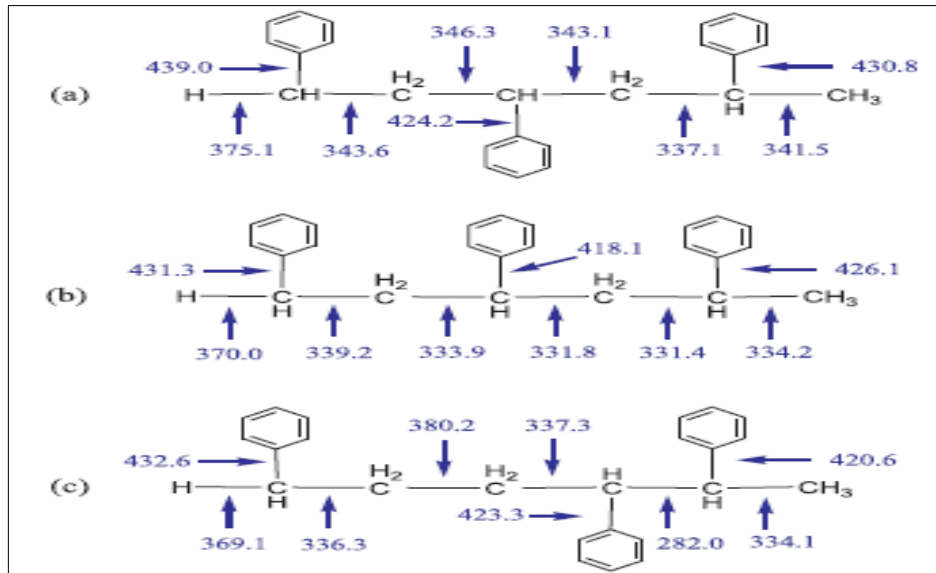


Figura 8-1: Modelo de PS sindiotático (a), isotático (b) y atático (c).

Fuente: Huang et al., 2020, p. 2.

Los productos obtenidos de la degradación térmica son factores dependientes de manera íntima de dos variables de operación fundamentales, estas siendo la temperatura y tiempo de residencia. Tomando en cuenta la relación que existe entre los valores de estas propiedades y la estabilidad de los productos resultantes se han hecho varios estudios que muestran el rendimiento de este proceso de reciclado (Bridgewater, 2008).

Contreras (2014, p.11) declara: "...mayores temperaturas de operación incrementan la producción de hidrógeno, metano, acetileno, aromáticos y coque, mientras que bajas temperaturas aumentan la producción de compuestos líquidos".

Buekens (2006), manifiesta:

La alta temperatura (> 600 ° C) y la dilución del producto y del vacío favorecen la producción de pequeñas moléculas simples de gas, baja temperatura (<400 ° C) y presión incrementada para producir productos líquidos más viscosos, mayores tasas de pirólisis y mayor tendencia a la coquización, más productos secundarios y

deshidrogenación...El tiempo de reacción requerido se determina principalmente por la temperatura de reacción. La formación de productos primarios, como los monómeros está favoreciendo por tiempos de residencia cortos, la formación de más productos termodinámicamente estables (H₂, CH₄, aromáticos, carbono), por largos. La baja presión (al vacío o en presencia de un diluyente inerte) favorece la producción de productos primarios, incluido el monómero, a alta presión, el de fracciones líquidas complejas. (Buekens, 2006, p. 8-9).

La degradación de polímeros mediante la pirólisis térmica se lleva a cabo por medio de dos reacciones, las que ocurren simultáneamente en un reactor. Una es el corte aleatorio de enlaces. Esto provoca que la molécula reduzca su tamaño, por ende, resulta en una reducción del peso molecular del plástico. En diversos estudios se ha mostrado que el corte aleatorio es la vía principal de degradación de la pirólisis térmica de variados polímeros, en particular de poliolefinas tales como PE y PP (Contreras, 2014).

Por otro lado, la segunda reacción que se lleva a cabo es el corte de fin de cadena de los enlaces, la misma que genera productos volátiles. Murata (como se citó en Contreras, 2014) mostró que la segunda reacción que se da en una degradación se lleva a cabo en la interface gas-líquido al interior del reactor, asumiendo que el reactor de estudio es un reactor semi-batch, dada la naturaleza heterógena de esta reacción, y que esta reacción es causada por una transferencia de radicales intramoleculares. A su vez, concluyó que la reducción de los productos volátiles generados para PP, PE y PS, se da gracias a la disminución de la interface gas-líquido en un reactor.

Debido a las condiciones de trabajo que demandan ciertos residuos sólidos para su descomposición con la ausencia de catalizadores y para alcanzar porcentajes de rendimiento aceptables, un gran número de estudios de craqueo térmico son únicamente en polietileno, poliestireno y polipropileno ya que estos se degradan con facilidad entre un rango de temperatura de 350-500 °C (Contreras, 2014).

Tabla 3-1: Resinas poliméricas y principales productos de descomposición térmica

Resina	Modo de descomposición térmica	Productos de baja temperatura	Productos de alta temperatura
PE	Ruptura aleatoria de la cadena	Ceras, aceites de parafina, α -olefinas	Gases y aceites ligeros
PP	Ruptura aleatoria de la cadena	Vaselina, olefinas HCl (<300 ° C),	Gases y aceites ligeros

PVC	Eliminación de HCl de cadena, deshidrogenación de cadena y ciclación	Benceno	Tolueno (> 300 ° C)
PS	Combinación de descompresión y ruptura de la cadena, formando oligómeros	Estireno y sus oligómeros	Estireno y sus oligómeros
PMMA	Descomprimir	<i>MMA</i>	Menos MMA, más descomposición
PTFE	Descomprimir	Monómero	<i>TFE</i>
PET	transferencia de hidrógeno β , reordenamiento y de-carboxilación	Ácido benzoico y tereftalato de vinilo	
PA-6	descomprimir	Caprolactama	

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

Fuente: Buckens, 2006.

1.5.11 Análisis térmico.

El análisis térmico se entiende como un conjunto de técnicas y procedimientos en las cuales se monitorea una propiedad de una muestra en relación con el tiempo, temperatura o flujo de calor tomando en cuenta una atmósfera específica, a una temperatura programada del sistema, el cual permite que se mantenga en una operación isotérmica (Manals, Penedo, & Giralt, 2011).

Las técnicas clásicas utilizadas para la realización de un análisis térmico son el análisis térmico diferencial, el análisis termogravimétrico y la calorimetría. Estos métodos son utilizados para estudiar los efectos de la transferencia de energía térmica existente cuando se somete varias muestras como son sustancias químicas puras, mezclas, minerales, metales y sus aleaciones, cerámica, polímeros y plásticos, etc., bajo diferentes condiciones de operación (Zambrano, 2014).

Con el análisis térmico se pueden obtener varios datos de equilibrio termodinámico y parámetros térmicos como son los puntos de transición, medidas de entalpia y valores de capacidad calorífica. Además, se puede establecer la gravimetría del sistema y realizar estudios de degradación térmica mediante la obtención de diagramas de fases y observar la evolución de gases y compuestos volátiles. Adicionalmente, el análisis térmico permite el estudio de las propiedades físicas de la muestra analizada (Zambrano, 2014).

1.5.12 Instrumento de análisis térmico

Un instrumento de análisis térmico está constituido por varios componentes que le permiten caracterizar sistemas termodinámicos de forma eficiente manteniendo una estricta conceptualización acerca de los fundamentos termodinámicos y de equilibrio, la estequiometría y la regla de las fases y de la cinética química. A raíz de los progresos de las áreas de computación e informática, ha sido posible la creación de softwares que puedan traducir la información térmica obtenida del análisis térmico.

De acuerdo con Zambrano, (2014, p.66), un instrumento de análisis térmico cuenta con los siguientes elementos:

1. Una fuente de calor; que puede consistir en un horno (aislado) de resistencia eléctrica, en un bloque metálico termoeléctrico o en una fuente radiactiva.
2. Un control de temperatura del horno, que retroalimenta la fuente de calor.
3. Un programador de la temperatura del horno que ajusta y controla una variación (creciente o menguante) lineal de temperatura con el tiempo.
4. Un compartimiento de muestras (incluidas sustancias de referencia).
5. Un dispositivo de detección que recoge datos de temperatura, masa, volumen, resistencia mecánica, susceptibilidad magnética y conductividad eléctrica, entre otras medidas.
6. Un equipo de registro, almacenamiento y procesamiento de datos (Zambrano, 2014).

1.5.13 Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico, se toma como dato la pérdida de peso de una muestra en relación con el incremento de la temperatura (25C-100 °C) o del tiempo, bajo parámetros controladas de velocidad o tasas de calentamiento (0-200 $Kmin^{-1}$) y diferentes atmósferas de reacción, las cuales pueden ser nitrógeno, helio, aire estático, etc. Este análisis es llevado a cabo en un instrumento de termogravimetría, el cual está conformado por una balanza analítica que tiene una sensibilidad alta (5 a 20 mg), un horno, un programador de temperatura, un sistema de control de atmósfera y un microprocesador que tiene la función del controlar y arrojar los datos. A partir de éste, se obtienen las curvas denominadas TG o termogramas y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG) (Manals, Penedo, & Giralt, 2011). Los datos provenientes del análisis termogravimétrico proporcionan información sobre la velocidad de transformación, la temperatura y el tiempo requerido para una conversión. La temperatura de la muestra se lee por medio de termopares, los cuales están colocados cercanos a la muestra (Zambrano, 2014).

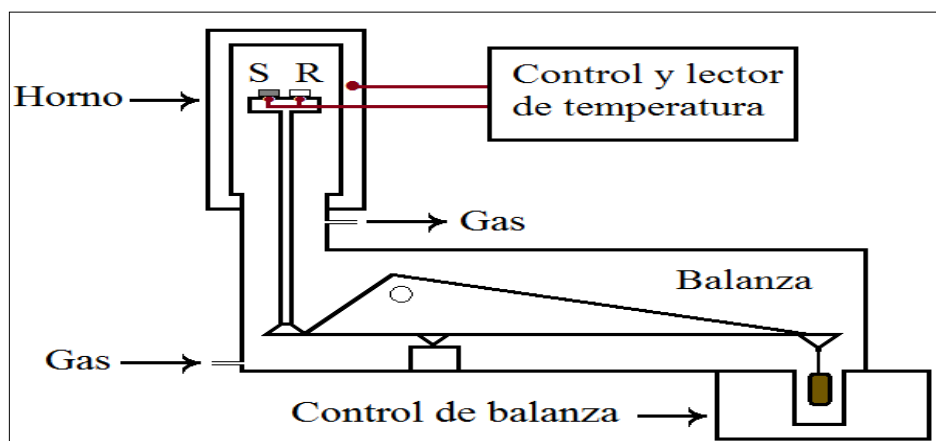


Figura 9-1: Instrumento de análisis térmico

Fuente: Zambrano, 2014, p.77

Como procesos posteriores al análisis termogravimétrico, se pueden estudiar las reacciones de descomposición de las muestras utilizadas mediante la determinación de parámetros térmicos como es el efecto de las tasas de calentamiento en las reacciones de descomposición térmica y la temperatura máxima de degradación y la determinación de parámetros cinéticos, tales como la energía de activación y el factor pre-exponencial (Manals, Penedo, & Giralt, 2011). Gracias a los resultados obtenidos de estos tipos de estudios se puede tener información de vital importancia para el dimensionamiento y optimización de métodos de reciclaje terciario a nivel industrial (reactores de gasificación, pirolisis, etc.) (Melgar et al., 2008)

Tanto en TGA como en DTG el tipo de calentamiento que se lleve a cabo define la termogravimetría y los principales tipos son:

- Isotérmica: temperatura constante.
- Cuasi - isotérmica: la muestra se calienta hasta masa constante en cada uno de una serie de incrementos de temperatura.
- No isotérmica, o dinámica: la temperatura cambia de una manera predeterminada, preferiblemente lineal (velocidad de calentamiento constante) (Aranzazu et al., 2013).

1.5.13.1 Análisis termogravimétrico isotérmico.

Es la termogravimetría que se realiza a condiciones específicas y a temperatura constante y presenta las siguientes ventajas:

- Detecta cambios de orden y mecanismo de reacción

- La velocidad de degradación térmica se obtiene resolviendo analíticamente una ecuación diferencial o integral, permitiendo una evaluación y cálculo factible de parámetros cinéticos y térmicos
- Evita gradientes de temperatura en la muestra debidos a la conducción de calor no estacionario (Aranzazu et al., 2013, p.116).

La desventaja de los métodos isotérmicos es que la muestra requiere tiempo para alcanzar la temperatura prescrita, de modo que, durante el ascenso de temperatura, la muestra puede sufrir transformaciones que probablemente afecten los resultados. En esta manera, los procesos isotérmicos están restringidos a bajas temperaturas. Además, debido al tiempo de espera de aumento de temperatura, este método no permite conocer la temperatura de inicio de la reacción causando que la temperatura probablemente se aleje del valor especificado debido a reacciones exotérmicas o endotérmicas, invalidando los datos (Majoni & Chaparadza, 2018, p.9).

1.5.13.2 Análisis termogravimétrico no isotérmica.

Este método es más preciso para determinar los parámetros cinéticos y soluciona las limitaciones presentados en el método isotérmico. El análisis termogravimétrica no isotérmica presenta las siguientes ventajas:

1. La cinética se puede establecer en un rango de temperatura de manera continua
2. Es posible obtener una cuantiosa cantidad de información con una sola muestra ya que el TGA indica los parámetros térmicos como la temperatura a la velocidad máxima de descomposición y temperaturas características, Además, cinéticos a partir de los datos que se obtienen de un TGA se puede determinar parámetros cinéticos
3. La determinación de parámetros cinéticos y térmicos utilizando una sola muestra elimina los problemas derivados de diferentes muestras, lo que disminuye el margen de error.
4. En el método isotérmico, se cuenta con una etapa de precalentamiento en donde es posible que se genere alguna degradación especialmente cuando la temperatura del inicio de la reacción es considerablemente inferior a la temperatura de los ensayos isotérmicos, convirtiendo este método en uno cuestionable en cuanto al mecanismo de reacción en función a la elevación de temperatura (Carrasco & Pagès, 1996, p.187).

1.5.13.3 Curva de análisis termogravimétrico.

La curva TGA es aquella donde se registran las mediciones del TGA. En esta curva la masa se traza en la ordenada y la temperatura o el tiempo en la abscisa. La mayor parte de las curvas TGA presentan pérdidas de peso debido a:

- Reacciones químicas
- Transformaciones físicas (evaporación, vaporización, sublimación, desorción, desecación).

Por otro lado, en la curva TGA también se puede observar una ganancia de peso por causa de:

- Reacciones químicas
- Transformaciones físicas (adsorción de productos gaseosos en las muestras, como carbón activo).

Los siguientes efectos esquemáticos y medidos muestran las formas típicas de las curvas TGA.

Todas las curvas están corregidas con curva de blanco (Widmann, 2001, p.2).

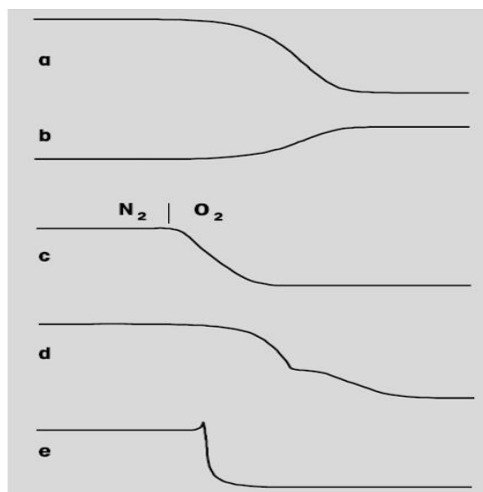


Figura 1: Reacciones químicas TGA
a: Descomposición térmica con formación de productos de reacción volátiles.
b: Corrosión, oxidación de metales (formación de óxidos no volátiles);
c: Combustión de hollín durante el cambio de gas
d: Descomposición en escalones múltiples;
e: Descomposición explosiva con efecto de retroceso.

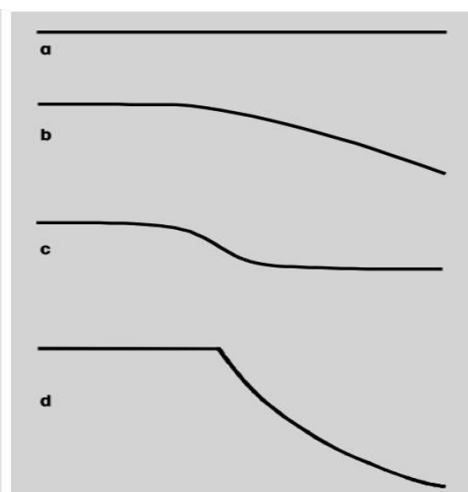


Figura 4: Efectos gravimétricos durante la fusión
a: Muestra con tensión de vapor baja (ningún efecto TGA);
b: Masa fundida volátil (la muestra líquida se evapora);
c: Se desprende humedad durante la fusión;
d: La muestra funde con descomposición.

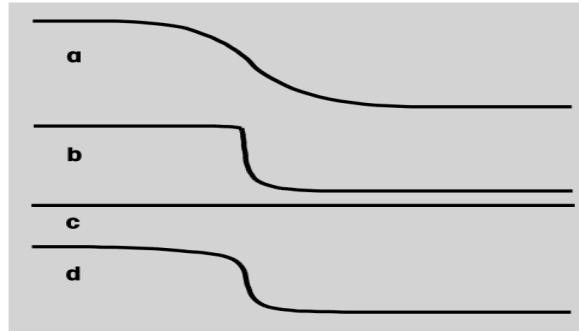


Figura 6: Otros efectos gravimétricos
a: desecación, desorción, sublimación;
b: ebullición en el crisol con orificio pequeño;
c: transformación Curie ferromagnética sin imán: sin efecto TGA;
d: la misma muestra con imán permanente debajo del horno.

Figura 10-1: Trayectoria de las curvas TGA

Fuente: Widmann, 2001, p.2-4

Cabe mencionar que, durante la fusión la variación del empuje originada por la pequeña variación de la densidad durante la fusión es generalmente inferior a 1 μg . Sin embargo, la fusión de la muestra se refleja generalmente en la curva TGA (Widmann, 2001, p.3).

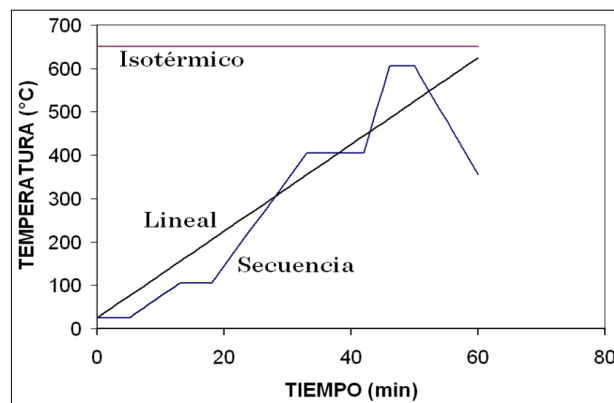


Figura 11-1: Curva TGA Temperatura vs. tiempo

Fuente: Zambrano, 2014, p. 66

1.5.13.4 Termogravimetría diferencial DTG.

Se mide la velocidad de pérdida de masa durante el calentamiento de la muestra en condiciones controladas. Los resultados en función del tiempo o la temperatura representan el perfil termogravimétrico de un material (Aranzazu et al., 2013).

En un análisis térmico diferencial se puede observar que un sistema que está compuesta por una mezcla de sustancias se somete a distintas transformaciones cuando está bajo el efecto de una temperatura estable y la atmosfera. El termograma entonces, se expresa mediante varios

picos, endotérmicos y exotérmicos las cuales se dependen de una línea base, que, experimentalmente no es lineal debido a la densidad de la sustancia analizada (Zambrano, 2014, p.71).

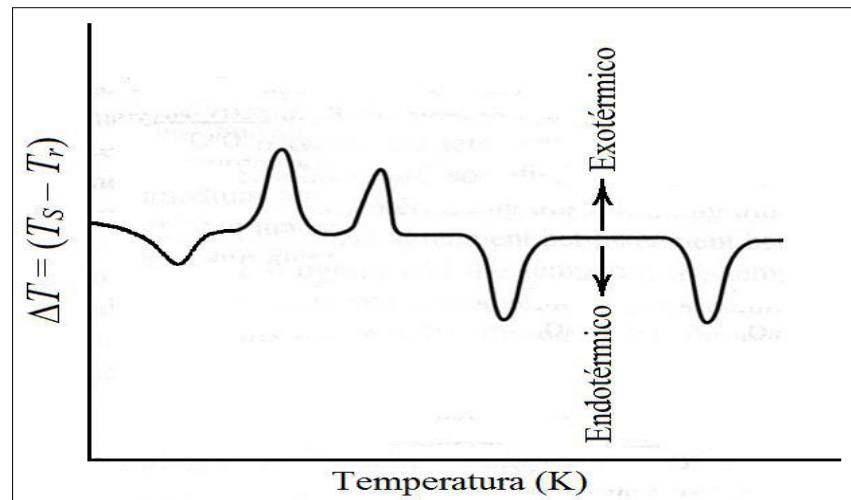


Figura 12-1: Curva DTG

Fuente: Zambrano, 2014, p. 71

La forma que lleva un termograma depende de varios factores que influyen en la degradación térmica de la sustancia como son los parámetros térmicos y la naturaleza química de la sustancia y por la composición de la misma. La tasa de calentamiento determina la forma del termograma debido a que esta gradiente de temperatura indica la magnitud del flujo de calor desde la fuente hacia el sistema. Es por esta razón, que a diferentes tasas de calentamiento de un mismo sistema se va a observar la separación de los termogramas. La presencia de una atmosfera inerte toma parte en la indicación de la cantidad y posición de bandas que posee la sustancia analizada (Zambrano, 2014, p.72).

1.5.13.5 Curva de análisis termogravimétrico diferencial (DTG).

Indica la primera derivada y es proporcional a la velocidad de calentamiento establecido (Widmann, 2001).

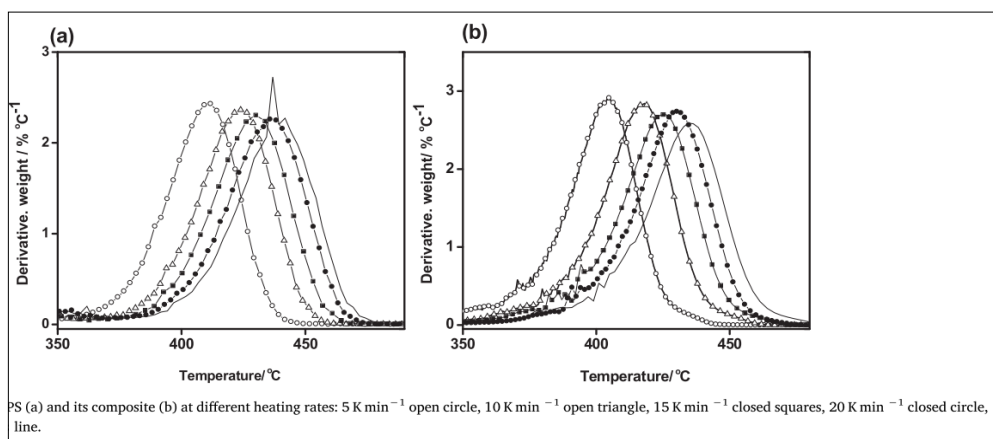


Figura 13-1: Curva DTG de una muestra de PS

Fuente: Majoni & Chaparadza, 2018, p. 12

1.5.14 TG y DTG simultáneo

Debido a que en un termograma no se puede expresar de forma directa varios parámetros térmicos como son los puntos de inflexión de las curvas se ha recurrido a la utilización de la técnica del TG-DTG simultáneo debido a su naturaleza complementaria. Debido a la variedad de datos que brindan los termogramas del TG y DTG se ha podido establecer temperaturas iniciales y finales, determinar puntos de velocidad y temperatura máxima de pérdida de masa y consiguientemente permite la realización de estudios cinéticos de la degradación térmica (Zambrano, 2014, p.78).

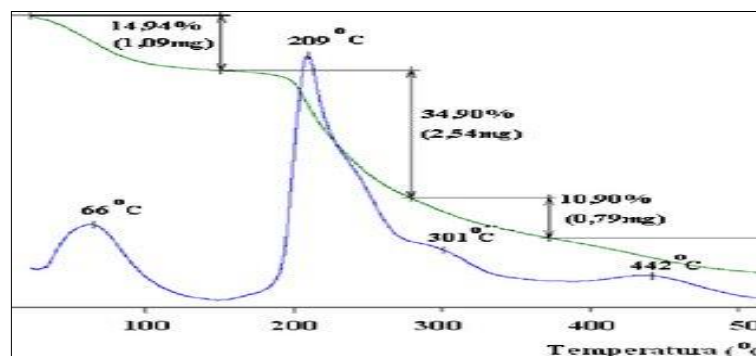


Figura 14-1: Curva DTG y TGA simultáneo

Fuente: Rondón, 2014, p.58.

1.5.15 Cinética química.

La cinética química es el estudio de la velocidad con que se producen las reacciones químicas, además, la cinética determina el mecanismo de reacción (Viruela et al., 2010). La importancia de la cinética química se basa en dos aspectos

- Predecir la velocidad que tendrá una reacción en condiciones determinadas de presión, temperatura, concentración, catalizador, etc.
- Determinar y comprender el mecanismo de una reacción.

La velocidad de una reacción química depende de varios factores, de los cuales los que presentan mayor efecto son:

- Concentración de los reactivos
- Temperatura
- Catalizador
- Estado físico de los reactivos (Viruela et al., 2010, p.1)

1.5.15.1 Ecuación de velocidad.

Es la ecuación que relaciona la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos (Viruela et al., 2010, p.3).

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (1)$$

Donde *m* y *n* indican ordenes de reacción.

1.5.15.2 Orden de reacción.

El orden de reacción es el factor exponencial que acompaña a la concentración (o cualquier propiedad que se está midiendo, ej. Presión) en la ecuación de velocidad, el cual no está relacionado con la estequiometría de la reacción (Viruela et al., 2010, p.3).

1.5.15.3 Constante de velocidad.

Constante representado por la letra *k*, que relaciona la velocidad con las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad (Viruela et al., 2010, p.3).

1.5.15.4 Energía de activación.

La energía de activación es la energía necesaria para que los reactivos formen el complejo activado durante una reacción y representa la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que tenga lugar la reacción. Cuando ocurren los choques moleculares, parte de la energía cinética puede convertirse en energía potencial. Para que un choque entre las moléculas sea efectivo y genere una reacción satisfactoria, es necesario que la energía cinética de las moléculas

sea superior a la energía de activación. Generalmente es la magnitud de la energía de activación el factor que tiene mayor influencia sobre la velocidad de la reacción (Hiru.eus, 2016).

1.5.15.5 Factor pre exponencial.

También llamado factor de frecuencia o pre exponencial (Universidad de Alcalá, 2019) Es un índice relacionado con la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivos y sus unidades dependerán de las de k.

1.5.16 Ecuación de Arrhenius.

La velocidad de casi todas las reacciones químicas aumenta al aumentar la temperatura. Debido a que la temperatura no afecta en gran cantidad a la concentración, la constante de velocidad de reacción debe aumentar al elevarse la temperatura. La constante de velocidad y por tanto la velocidad aumenta con la temperatura (Viruela et al., 2010, p.6).

Arrhenius encontró que la mayor parte de los datos de velocidades de reacción obedecen la siguiente ecuación, el cual consiste en una relación matemática entre la constante k y la temperatura de reacción (Universidad de Alcalá, 2019).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Donde:

- k es la constante de velocidad.
- E_a es la energía de activación
- R es la constante de los gases
- T la temperatura absoluta.
- A es el factor de frecuencia o pre-exponencial

De acuerdo con Aranzazu:

La variable dependiente puede ser una función de α , $d\alpha/dt$, o ambas. La variación $d\alpha/dt$ se mide experimentalmente (DTG) o se calculada a partir de datos α vs. t (TGA). En termogravimetría no isotérmica se usa la variación respecto a la temperatura, $d\alpha/dT$... La variación $d\alpha/dt$ se toma como el producto de dos funciones, una de T y otra de α (Aranzazu et al., 2013, p. 116).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)f(\alpha) \quad (3)$$

Donde k sigue la ecuación de Arrhenius

$$k(T) = Ae^{-E/RT}$$

E = Energía de activación

A = Factor Preexponencial

R = Constante de los gases

La función $f(\alpha)$ es dependiente de la orden de reacción n

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

La variación $\frac{d\alpha}{dt}$ se relaciona con la variación con respecto a la temperatura por la velocidad de calentamiento β .

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} * \frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dT} * \beta \quad (5)$$

1.5.17 Modelos matemáticos.

Los modelos matemáticos son de vital importancia en el análisis térmico de materiales, contribuyendo ampliamente en la obtención de parámetros cinéticos que indican el comportamiento posterior de varios materiales ante ciertas condiciones de temperatura. De esta manera, la aplicación de los modelos matemáticos aporta en la comprensión de los fenómenos térmicos que dan lugar en la degradación térmica de materiales poliméricas (Arrieta et al., 2013, p.120).

1.5.17.1 Modelos diferenciales

En los modelos diferenciales se ajustan los datos de da/dt en función de la temperatura y α para así obtener el orden de reacción, la energía de activación y el factor pre-exponencial.

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln k(T) + \ln f(\alpha) \quad (6)$$

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln Ae^{-E/RT} + \ln(1 - \alpha)^n$$

En análisis isotérmico se puede aplicar el método diferencial porque se obtienen datos de α y da/dt a diferentes valores fijos de temperatura (Aranzazu et al., 2013). Para obtener los parámetros cinéticos y el mecanismo de reacción de la degradación térmica de polímeros se consideran preferibles los modelos diferenciales que los integrales (Aranzazu et al., 2013, p.117).

1.5.17.2 Modelos integrales.

Estos modelos usan datos de α o una integral de la misma en función del tiempo o temperatura (Aranzazu et al., 2013).

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \quad (7)$$

Para un análisis isotérmico, los parámetros cinéticos A y E se obtienen a partir de los datos de tiempo en función de 1/T. Por otra parte, con los datos de un análisis no isotérmico, los modelos integrales se basan en la velocidad de calentamiento β en donde se reemplaza $\frac{d\alpha}{dt}$ con lo establecido en la ecuación 5.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-E/RT} * f(\alpha) \quad (8)$$

Esta ecuación es integrada para una temperatura inicial T_0 cuando $\alpha = 0$, a una temperatura final para $\alpha = \alpha$. Sin embargo, cuando la temperatura del proceso es mucho mayor a la temperatura inicial, se puede considerar que la temperatura inicial es igual a 0.

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

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T e^{-E/RT} * dt$$

De conformidad con Aranzazu et al., (2013) Existen varios modelos matemáticos que permiten calcular los valores de la energía de activación y el factor pre exponencial sin embargo, para el caso particular de degradación térmica de polímeros, se recomienda la forma de ley potencia

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

Los datos de un análisis termogravimétrico determinan el tipo de método que se debe elegir para el cálculo de los parámetros cinéticos. Se debe tomar en cuenta si los datos son de un TGA isotérmico o no isotérmico. Además, se debe notar si se cuenta con datos de pérdida de masa o la conversión en función del tiempo o temperatura. Por último, si hay series de datos a diferentes tasas de calentamiento se puede realizar un análisis isoconversional (Aranzazu et al., 2013). En la siguiente tabla se clasifican los métodos principales basados en los criterios mencionados.

Tabla 4-1: Ecuaciones empíricas de modelos cinéticos no isoconversionales

Augis y Bennet	$\ln \left[\frac{B}{T_m - T_0} \right] = \ln A - \frac{E}{RT_m}$
Flynn-Wall	$E/nRT_m^2(1 - \alpha_m)^{n-1} = \frac{A}{B} \exp \left(-\frac{E}{RT_m} \right)$
Flynn-Wall-Ozawa	$\log(B) = \log \left(\frac{AE}{RF(\alpha)} \right) - 2.315 - \frac{0.467E}{RT}$

Freeman-Carroll	$\frac{\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{n\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} - \frac{E}{R}$
Gorbachev	$\ln \left[\frac{F(\alpha)}{T} \left[\frac{E}{RT} + 2 \right] \right] = \ln \left(\frac{A}{B} \right) - \frac{E}{RT}$
Kissinger	$\ln \left(\frac{B}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \left(\frac{E}{RT_m} \right)$

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Fuente: Aranzazu et al., 2013, p.122

Tabla 5-1: Ecuaciones empíricas de modelos cinéticos isoconversionales

Nombre	$f(n, \alpha, T)$
Kissinger-Akahira-Sunrose	$\ln \left(\frac{B}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{EF(\alpha)} \right) - \frac{E}{RT}$
Sharp	$\ln[B] = \ln \left[A * \frac{(1-\alpha)^2}{\frac{d\alpha}{dt}} \right] - \frac{E}{RT}$
Starink I	$\ln \left(\frac{B}{T^{1.95}} \right) = \ln \left(\frac{AE}{F(\alpha)R} \right) - 0,235 - 1.95LN \left(\frac{E}{R} \right) - \frac{E}{RT}$
Friedman	$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [A(1-\alpha)^n] - \frac{E}{RT}$
Agherhiner I	$\ln \left(\frac{B}{T^{1.7276}} \right) = \ln \left(\frac{AE}{RF(\alpha)} \right) - 0,679165 - 1.7276 \ln \left(\frac{E}{R} \right) - 1.01179 \left(\frac{E}{RT} \right)$

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Fuente: Aranzazu et al., 2013, p.123

1.5.17.3 Aproximaciones para la integral de Arrhenius

Cuando se tiene un calentamiento hiperbólico, la integral de Arrhenius, (Ec.6) puede tener una solución analítica, quedando de la siguiente forma:

$$f(\alpha) = \left(\frac{AR}{\beta E} \right) e^{-E/RT}$$

su valor se puede aproximar si se reescribe en términos de la variable $x = E/RT$

$$p(x) = \int_0^T \frac{e^{-x}}{x^2} dx$$

Entonces la E_c se convierte en

$$\int_0^{\infty} e^{-E/RT} dT = p(x) \left(\frac{E}{R}\right)$$

Al igual que con los límites de temperatura, la integral $p(x)$ no se puede evaluar analíticamente y además, su límite superior es indeterminado. No obstante, el cambio de variable $T a x$ es realizado porque la forma de $p(x)$ la hace similar a las funciones especiales $G(x)$ y $\text{erf}(x)$ las cuales son funciones error (Aranzazu et al., 2013).

La mayoría de las aproximaciones llevan la siguiente expresión

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} h(x)$$

En su forma exponencial se expresa de la siguiente forma

$$\ln h(x) = a \ln x + b x + c \approx \ln p(x) = a \ln x + b x + c \approx \ln p(x) = -ax + b + y \ln x$$

Donde a y b no pueden ser igual a 0.

En la siguiente figura se enlistan varias aproximaciones racionales de la ecuación de Arrhenius.

Nombre	a_0	a_1	a_2
Agherhiner I	0.679165	1.7276	1.01179
Agherhiner II	0.398956	1.88582	1.00174
Cai-Liu	0.460120...	1.868479...	1.001748...
Doyle	5.3308	0	1.0516
Liu-Chen-Shu-Statheropoulos	5.26936572	0	1.0516296
Madhusudanan-Krishnan-Ninan I	0.29758	1.921503	1.000953
Madhusudanan-Krishnan-Ninan II	0.299963	1.920620	1.000974
Madhusudanan-Krishnan-Ninan III	0.389677	1.884318	1.001928
Starink I	0.235	1.95	1
Starink II	0.312	1.92	1.008
Tang-Liu-Zhang-Wang	0.37773896	1.8946610	1.00145033

Figura 15-1: Ecuaciones empíricas de modelos cinéticos isoconversionales

Fuente: (Aranzazu et al., 2013)

1.5.18 Modelos matemáticos derivados de la ecuación general de Arrhenius

Tomando como caso de estudio al poliestireno reciclado, de acuerdo con varios autores, se ha podido obtener parámetros cinéticos de esta resina, determinando las temperaturas máximas de degradación térmica, e identificando de esta manera a la energía de activación. En la siguiente tabla se presenta un resumen de los estudios encontrados.

Tabla 6-1: Recopilación de parámetros cinéticos obtenidos para PS reciclado

Tasa de calentamiento	Muestra	T máx. de degradación (K)	E _a (kJ/mol)	Método	Autor
5	HIPS	695	200	Kissinger	(Grause et al., 2010)
10	HIPS	709	200	Owaza	(Grause et al., 2010)
10	PS	687	195	Kissinger	(Blanco & Bottino, 2016)
9	PS	703	200	Método isoconversional	(Peterson et al., 2001)

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

Fuente: Grause et al., 2010; Blanco & Bottino, 2016; Peterson et al., 2001

1.5.19 Método diferencial de Friedman.

Este método se basa en la comparación de las velocidades de pérdida de peso ($d\alpha/dT$) para una pérdida de peso fraccional, usando diferentes tasas de calentamiento. Este método emplea la siguiente ecuación diferencial para diferentes velocidades de calentamiento b . Teniendo en cuenta que $b=dT/dt$ (Arango et al., 2015). Los parámetros cinéticos de energía de activación y factor pre exponencial se obtienen mediante la gráfica de $\ln(-\ln(1-X))$ frente a $1/T$ donde a partir de la pendiente $\frac{E}{R}$ se obtiene la energía de activación (E) y de la expresión de la ordenada al origen $\ln\left[\left(\frac{A}{\beta}\right) * \frac{RT^2}{E}\right]$ se obtiene el factor pre exponencial (A).

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln\left[\left(\frac{A}{\beta}\right) * \frac{RT^2}{E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

Este método parte de la ecuación general de métodos integrales (Ec.6)

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

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-E/RT} * (1-\alpha)^n$$

Para polímeros, el orden de reacción es aproximadamente 1.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T e^{-E/RT} * dT$$

Al realizar una sustitución a ambos lados se convierte en:

$$u = (1 - \alpha) d\alpha$$

$$du = -d\alpha$$

$$w = \frac{E}{RT}$$

$$dw = \frac{E}{RT^2} dT$$

$$\frac{dwRT^2}{E} = dT$$

$$-\int_0^u \frac{du}{u} = \left(\frac{A}{\beta}\right) * \frac{RT^2}{E} \int_0^w e^w * dw$$

$$-\ln(1 - \alpha) = \left(\frac{A}{\beta}\right) * \frac{RT^2}{E} * e^{-E/RT}$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln\left[\left(\frac{A}{\beta}\right) * \frac{RT^2}{E}\right] - \frac{E}{RT}$$

Al trabajar con este método es necesario mantener en un rango de grados de avance α en el que el ajuste lineal sea adecuado. De tal manera que se pueda obtener un valor de R más cercano a 1, se analiza en un gráfico de $(d\alpha/dT)$ vs α el intervalo anterior al punto máximo de la campana donde el comportamiento es lineal (Arango et al., 2015, p.9).

1.5.20 Método Kissinger.

El método de Kissinger se basa en la determinación de la variación de la temperatura de degradación T_m , en función de la velocidad de calentamiento, β . Se obtiene la energía de activación, E , a partir de la representación gráfica del $\ln(\beta/T_m^2)$ en función de $1/T_p$, que tiene un comportamiento lineal cuya pendiente es $(-E/R)$ (Romero, 2004, p.80).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \left(\frac{E}{RT_m}\right) \quad (10)$$

A partir de la ecuación de Kissinger se ha establecido que:

Se calcula la energía aparente de activación a partir del ancho del pico como una función de la velocidad de calentamiento. Este método considera una función de primer orden aparente de la reacción $f(a) = (1-a)$, donde α es el grado de transformación, que mide el avance de la transformación de la muestra, magnitud asociada al avance de la reacción, que es numéricamente igual a la fracción del reaccionante que se ha transformado hasta

el instante t , por lo que también se le conoce como conversión fraccional ((Romero, 2004, p. 80).

Se reemplazan las expresiones de k y $f(\alpha)$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t)f(\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} * (1 - \alpha)^n \quad (11)$$

El orden de reacción n para los polímeros es 1, entonces derivando la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = A * (1 - \alpha) * e^{-\frac{E}{RT}} * \frac{E}{RT^2} \left(\frac{dT}{dt}\right) + A e^{-\frac{E}{RT}} \left(-\frac{d\alpha}{dt}\right)$$

Igualando la expresión a 0 se puede obtener la velocidad máxima de reacción, entonces T se convierte en T máximo de degradación denominado T_m y $\frac{dT}{dt}$, como se estableció en la Ec. 5 es igual a la velocidad de calentamiento β .

$$A(1 - \alpha) * e^{-E/RT_m} * \frac{E}{RT_m^2} * \beta = A * e^{-\frac{E}{RT_m}} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \quad (12)$$

Reemplazando en la Ec. 12, la Ec.11 se tiene:

$$\frac{A(1 - \alpha) * e^{-\frac{E}{RT_m}}}{A(1 - \alpha) * e^{-\frac{E}{RT_m}}} * \frac{E}{RT_m^2} * \beta = A * e^{-\frac{E}{RT_m}}$$

$$\frac{E}{RT_m^2} * \beta = A * e^{-\frac{E}{RT_m}}$$

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{AR}{E} * e^{-\frac{E}{RT_m}}$$

Aplicando logaritmos a la ecuación anterior para eliminar la expresión de Euler se tiene la expresión general del método Kissinger:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_m}$$

1.5.21 Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Este método es un método integral donde se puede obtener los parámetros cinéticos de mayor relevancia; la energía de activación y el factor pre exponencial. Esta ecuación describe la pérdida de masa como función del tiempo para una tasa de calentamiento constante β . Se sustituye la constante de velocidad de reacción por la ecuación de Arrhenius, de la siguiente manera:

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

Tomando como una condición inicial $\alpha = 0$ a una temperatura inicial igual a 0 se tiene:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T e^{-E/RT} * dT$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E}{RT}} dT \equiv \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (13)$$

Donde p es:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2}$$

Donde x es:

$$x = \frac{E}{RT}$$

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

$$\ln g(\alpha) = \ln \left(\frac{AE}{R}\right) - \ln \beta + \ln p(x)$$

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

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

Sustituyendo esta aproximación en la ecuación 13, tenemos la expresión general del método KAS:

$$\ln \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{E\beta}\right) - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (14)$$

1.5.22 Método isoconversional de Starink.

Este método es utilizado para la determinación del parámetro cinético de la energía de activación de la degradación térmica de polímeros. “Es una aproximación desarrollada a partir de la combinación de los métodos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (15) y Kissinger-Akahira-Sunose

(KAS), cuyas expresiones matemáticas se muestran en las ecuaciones 8 y 9, respectivamente” (Rojas, 2016).

$$\ln \beta_i = \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT} = Co - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (15)$$

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln A_k R / E_k - \frac{E_k}{RT_{pi}} = C_k - \frac{E_k}{RT_{pi}}$$

El desarrollo de la ecuación de Starink se basa en el hecho que las expresiones de los métodos FWO y KAS, se pueden reescribir de una misma forma general, dada por la ecuación para la descomposición térmica en estado sólido (Rojas, 2016):

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1,8}} \right) = Cs - 1,0037 \frac{E}{RT} \quad (16)$$

Donde:

- β = velocidad de calentamiento
- R = constante universal de los gases
- C = constante
- T = temperatura absoluta.

De acuerdo con Majoni & Chaparzada, se dice que “ha sido considerado como uno de los métodos más precisos entre los métodos integrales isoconversivos regulares” (Majoni & Chaparadza, 2018).

Para determinar el orden de reacción y el factor de frecuencia por medio del método de Starink, se utiliza la teoría de Avrami, también conocida como cinética de transformación de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (Rojas, 2016), la cual describe el grado en que se transforma un material durante una cierta transformación de fase, como una función de la temperatura y el tiempo. La teoría de Avrami se ha implementado para la determinación de órdenes de reacción en reacciones en estado sólido en sistemas isotérmicos y no isotérmicos de materiales amorfos y no amorfos, como en otras transformaciones de fase en estado sólido (Rojas, 2016). Esta teoría se escribe de la siguiente forma donde la conversión es la siguiente:

$$\alpha = 1 - e^{-k(T)/\beta^n} \quad (11)$$

Donde $k(T)$ es la denominada constante de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (12)$$

Esta constante de reacción es función de la temperatura y del factor pre exponencial A. Sustituyendo la ecuación 12 en la ecuación 10 y tomando logaritmos se obtiene:

$$\ln (-\ln(1 - \alpha)) = \ln A - \frac{E}{RT} - n \ln \beta$$

A continuación, se procede a: iv) fijar una temperatura T , v) a esta temperatura se lee la conversión para cada velocidad de calentamiento, vi) se realiza un gráfico de $\ln(-\ln(1 - a))$ versus $\ln\beta$ y se obtiene una línea recta con pendiente $-n$, de donde se determina el orden de reacción y del intercepto se calcula el factor pre exponencial.

1.6 Beneficiarios directos e indirectos

1.6.1 Beneficiarios Directos

Los beneficiarios directos de este proyecto serán los estudiantes, docentes e investigadores de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias, de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, debido a que este trabajo de titulación puede ser utilizado como una fuente de información para posteriores proyectos e investigaciones que se relacionen con las áreas de química orgánica, físico-químico, termodinámica, química analítica, transferencia de calor, transferencia de masa, ingeniería de reacciones y la ingeniería de petróleos principalmente.

1.6.2 Beneficiarios Indirectos

Los beneficiarios indirectos de este proyecto serán los estudiantes de las distintas carreras de la Facultad de Ciencias que reciben materias relacionadas a las áreas mencionadas. Además, este trabajo de titulación puede ser utilizado por entidades de recicladores de residuos plásticos y por grupos de investigación de gestión ambiental con la finalidad de analizar el reciclaje terciario de plásticos para la obtención de nuevas fuentes de energía.

CAPITULO II

2 MARCO METODOLÓGICO

2.1 Hipótesis General

Los parámetros cinéticos de la pirolisis térmica del poliestireno reciclado se podrán determinar a partir de análisis termogravimétrico.

2.2 Hipótesis Específicas

- Se podrá tener el conocimiento necesario acerca de condiciones de degradación y de funcionamiento de análisis termogravimétricos para la determinación de parámetros térmicos y cinéticos de la degradación térmica del poliestireno reciclado
- La caracterización de las muestras de poliestireno (PS) reciclado contribuye en la interpretación de datos del análisis termogravimétrico, ya que se conocerán a mayor las reacciones e intermedios generados durante la descomposición térmica
- A través del análisis termogravimétrico se podrán obtener los datos de variación de masa a diferentes las tasas de calentamiento para la degradación térmica del poliestireno reciclado
- Mediante la evaluación de varios modelos cinéticos se podrá identificar el modelo adecuado para la degradación térmica del poliestireno.

2.3 Identificación de Variables

Tabla 1-2: Identificación de variables.

Etapas del proceso	VARIABLES INDEPENDIENTES	VARIABLES DEPENDIENTES
Caracterización de muestras de poliestireno reciclado	<ul style="list-style-type: none">➤ Cantidad de muestra➤ Tamaño de partícula➤ Humedad	-
Análisis termogravimétrico	<ul style="list-style-type: none">➤ Tasa de calefacción	<ul style="list-style-type: none">➤ Variación de masa➤ Tiempo de degradación➤ Temperatura máxima de degradación
Validación de modelos	Constantes de aproximación Temperatura de degradación térmica	<ul style="list-style-type: none">➤ Energía de activación➤ Factor pre-exponencial➤ Orden de reacción

Realizado por: Samaniego, A. 2020

2.4 Operacionalización de Variables

Tabla 2-2: Operacionalización de las variables del proceso de termólisis

Variable	Tipo de variable	Definición operacional	Categorización	Indicadores	Instrumento de medición	Valor
Poliestireno compacto	Independiente, cualitativo, continua, unidimensional	Es el polímero obtenido de la polimerización del estireno	-	Densidad	Materiales y reactivos de laboratorio	1,05 g/cm ³
				Composición química	Espectrofotómetro infrarrojo	-
Cantidad de muestra	Independiente, cuantitativa, unidimensional, continua	Es una porción significativa del material a utilizar, representa la magnitud de una propiedad medible.	-	Peso	Balanza digital	10 g
Humedad	Independiente, unidimensional, continua	Se define como la cantidad de agua contenida en un cuerpo.	-	% de humedad	Balanza de humedad	0,1-0,2%
Temperatura	Independiente, unidimensional, continua	Es la magnitud física que mide la cantidad de calor o energía térmica de un sistema.	Temperatura del análisis termogravimétrico	Calor	Equipo de TGA	100-600 °C
			Temperatura máxima de degradación	Calor	Equipo de TGA	400-500 °C
Tasa de calentamiento	Independiente, unidimensional, continua	Se define como la magnitud física que mide la cantidad de calor o energía térmica que se incrementa de un sistema en función del tiempo	-	Calor Tiempo	Equipo de TGA	5, 10, 15°C/min
Energía de activación	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Es la energía necesaria para que los reactivos formen el complejo activado durante una reacción y representa la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que tenga lugar la reacción.	-	Modelo cinético	Coefficiente de correlación lineal	-

Factor pre-exponencial	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Es un índice relacionado con la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivos y sus unidades dependerán de las del coeficiente de velocidad	-	Modelo cinético	Coefficiente de correlación lineal	-
------------------------	--	---	---	-----------------	------------------------------------	---

Realizado por: Samaniego, A. 2020

2.5 Matriz de consistencia

Tabla 3-2: Matriz de consistencia

ASPECTOS GENERALES				
Problema general		Objetivo general		Hipótesis general
Debido al aumento incuestionable de la cantidad de residuos plásticos, se ha visto la necesidad de valorizarlo de manera eficiente, sin embargo no existen estudios que detallen los mecanismos de reacción existentes en la degradación térmica del poliestireno, lo cual es de vital importancia conocer y tomar en cuenta para la implementación de métodos de reciclaje terciario, ya que debido a su composición química, y sus formas alternativas de reaccionar ante distintas condiciones como es la temperatura, se deberán utilizar diferentes contextos de la degradación térmica para obtener el máximo aprovechamiento energético.		Establecer el estudio cinético de la descomposición térmica de plásticos de poliestireno (PS) reciclado.		Los parámetros cinéticos de la pirolisis térmica del poliestireno reciclado se podrán determinar a partir de análisis termogravimétrico.
ASPECTOS ESPECÍFICOS				
Problemas específicos	Objetivos específicos	Hipótesis específicas	Variables de las hipótesis específicas	Técnicas de recolección de datos

<p>No existen suficientes estudios que detallen los parámetros térmicos ni cinéticos de materiales plásticos para la implementación de métodos de reciclaje terciario.</p>	<p>Realizar un análisis bibliográfico previo a la experimentación referente a los modelos cinéticos adecuados encontrados para la degradación térmica de distintos tipos de plásticos reciclados.</p>	<p>H1: Se podrá tener el conocimiento necesario acerca de condiciones de degradación y de funcionamiento de análisis termogravimétricos para la determinación de parámetros térmicos y cinéticos de la degradación térmica del poliestireno reciclado.</p>	<p>Fechas de estudios realizados</p>	<p>Análisis bibliográfico</p>
<p>Se desconoce las composiciones de las muestras obtenidas.</p>	<p>Obtener muestras de poliestireno (PS) reciclado que serán caracterizados mediante ensayos de llama, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y pruebas de solubilidad.</p>	<p>H2: La caracterización de las muestras de poliestireno (PS) reciclado contribuye en la interpretación de datos del análisis termogravimétrico, ya que se conocerán a mayor las reacciones e intermedios generados durante la descomposición térmica.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Muestra de poliestireno ➤ Cantidad de muestra ➤ Humedad 	<p>Pruebas de densidad, ensayos de llama, medición de humedad en balanza de humedad, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y pruebas de solubilidad.</p>
<p>Los parámetros térmicos y cinéticos del poliestireno (PS) reciclado no se han definido de manera precisa debido a la utilización de métodos de análisis termogravimétricos isotérmicos.</p>	<p>Realizar el análisis termogravimétrico no isotérmico de muestras de poliestireno (PS) reciclado para medir la variación de masa que sufren las muestras en función de diferentes tasas de calentamiento.</p>	<p>H3: A través del análisis termogravimétrico no isotérmico se podrán obtener los datos de variación de masa a diferentes las tasas de calentamiento para la degradación térmica del poliestireno reciclado.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tasa de calentamiento ➤ Temperatura de degradación máxima ➤ Temperatura del análisis termogravimétrico ➤ Variación de masa 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Utilización del equipo TGA
<p>No se ha definido el modelo matemático adecuado que aporte con los resultados de parámetros cinéticos precisos para el poliestireno (PS) reciclado.</p>	<p>Identificar el modelo cinético adecuado para la degradación térmica del poliestireno (PS) reciclado partiendo de la ecuación general de Arrhenius.</p>	<p>H4: Mediante la evaluación de varios modelos cinéticos se podrá identificar el modelo adecuado para la degradación térmica del poliestireno.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Energía de activación ➤ Factor pre-exponencial ➤ Orden de reacción ➤ Temperatura de degradación 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Cálculo del coeficiente de correlación lineal

Realizado por: Samaniego, A. 2020.

2.6 Tipo y Diseño de Investigación

La presente investigación es de tipo exploratoria ya que se centra en el análisis, investigación e interpretación de aspectos reveladores y datos obtenidos, los cuales pueden ser posteriormente utilizados como aporte en cálculos de ingeniería que conducen al dimensionamiento de reactores destinados métodos de reciclaje terciario.

2.6.1 Método cuantitativo

Por medio del método cuantitativo se podrán identificar los parámetros cinéticos precisos de la degradación térmica del poliestireno (PS) reciclado como es la energía de activación, el orden de reacción y el factor pre-exponencial, utilizando como métodos de cálculo los modelos cinéticos derivados de la ecuación general de Arrhenius y la obtención del coeficiente de correlación lineal. Los datos experimentales serán obtenidos por medio de un equipo TGA por el método no isotérmico, el cual nos arrojará los datos de variación de masa y demás parámetros térmicos de la degradación del poliestireno.

2.6.2 Método deductivo

Mediante el método deductivo, se pretende determinar un modelo cinético adecuado para el poliestireno (PS) reciclado entre los ya existentes derivados de la ecuación general de Arrhenius, tomando como datos de cálculo, los obtenidos experimentalmente del análisis termogravimétrico. Al verificar un modelo adecuado se podrá determinar demás parámetros necesarios para la implementación de métodos de reciclaje terciario, solucionando en gran parte la problemática actual de la contaminación de residuos plásticos

2.6.3 Método inductivo

A través del método inductivo, se busca establecer razonamientos y conclusiones, empleando la observación y el análisis de diversos casos de estudio referentes al análisis termogravimétrico de plásticos. La presente investigación se desarrolló mediante un análisis bibliográfico relacionado a proyectos realizados nacional e internacionalmente de la degradación térmica de varios tipos de plásticos, específicamente del poliestireno (PS), permitiendo de esta manera establecer rangos adecuados para la determinación de condiciones correctas de degradación térmica de plásticos.

2.7 Diseño experimental de la investigación

El diseño experimental de la investigación se desarrolló en base al objetivo de determinar los parámetros cinéticos de la degradación térmica de poliestireno (PS) reciclado. Éste es un proceso que se realizará en 3 etapas. La primera consiste en la caracterización de las muestras obtenidas de poliestireno (PS) reciclado mediante ensayos de llama, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier y pruebas de solubilidad y densidad. La siguiente etapa es el análisis termogravimétrico de la muestra de poliestireno reciclado a 3 tasas de calentamiento diferentes, en el cual se determinarán sus parámetros térmicos y variación de masa. En la última etapa, se realizará la validación de modelos cinéticos, en donde se calcularán los parámetros cinéticos y, mediante la interpretación del coeficiente de correlación lineal hallado para cada caso, se podrá establecer cuál es el modelo correcto para la degradación térmico del poliestireno.

De manera general en las figuras 1-2 y 2-2 se ilustra el proceso metodológico a seguir en cada una de las etapas del presente trabajo de investigación.

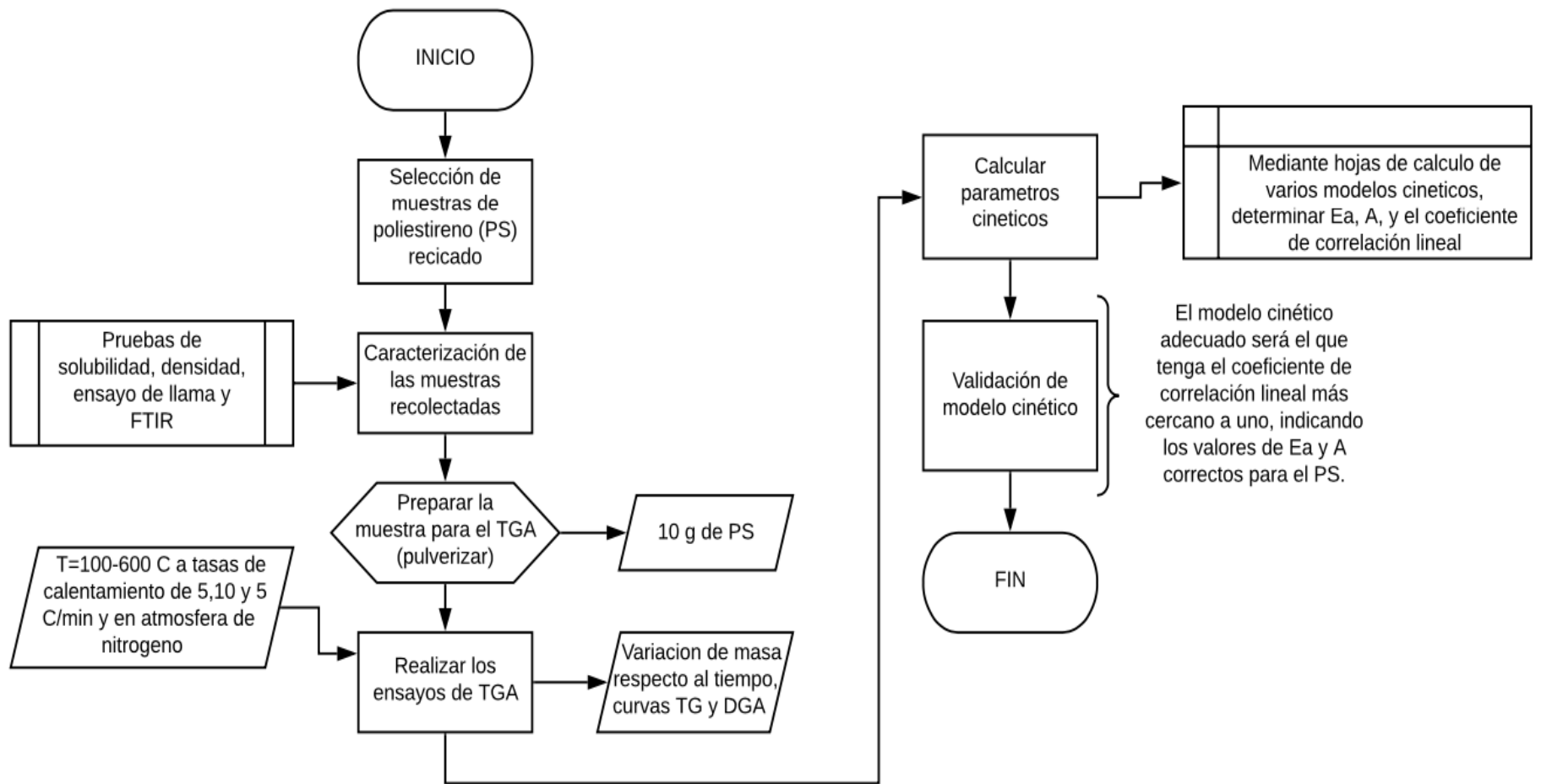


Figura 1-2: Diagrama de flujo del estudio cinético del PS.

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

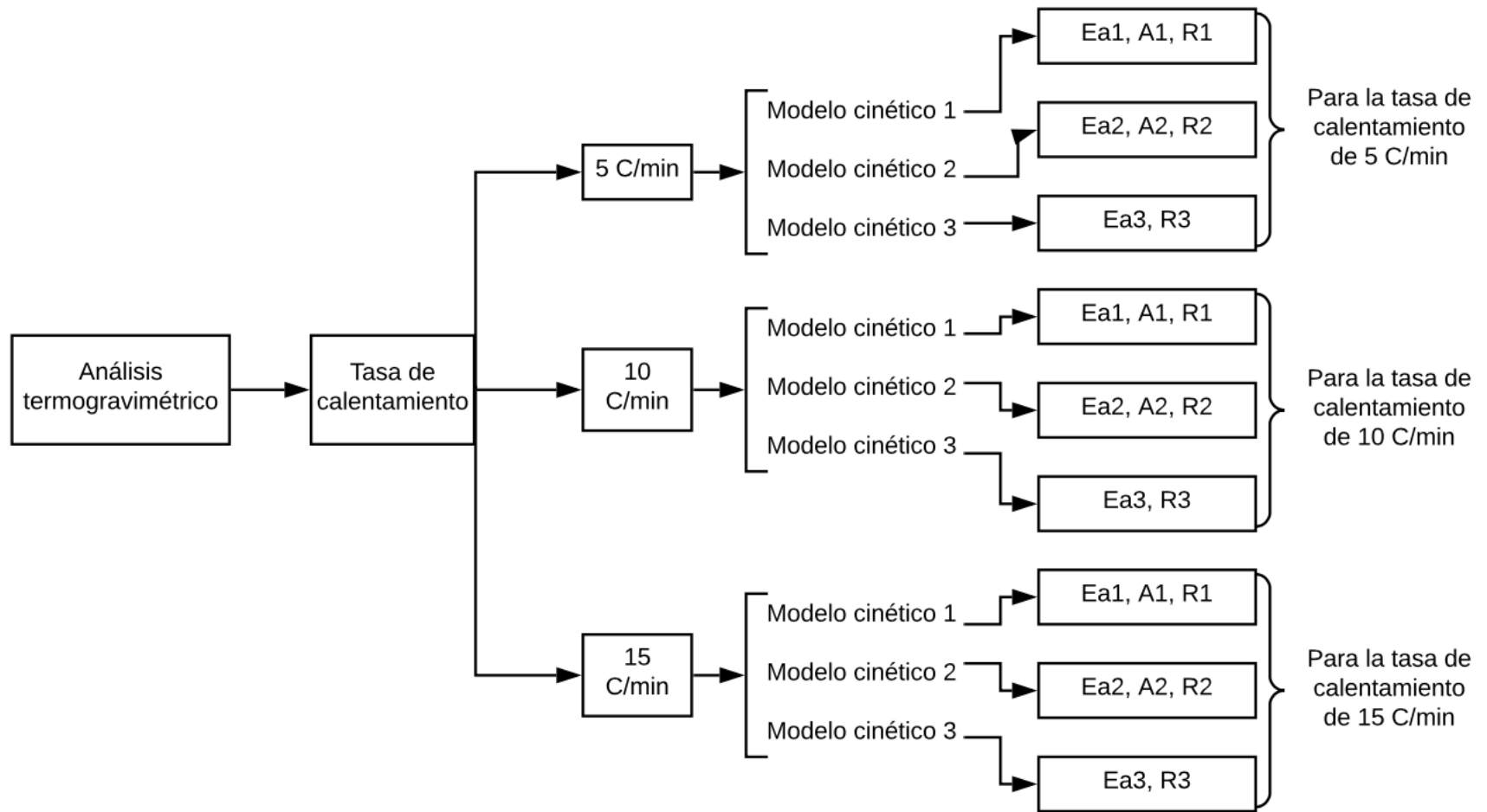


Figura 2-2: Diagrama de flujo de obtención de datos de TGA

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

2.8 Unidad de Análisis

La unidad de análisis para la presente investigación es el termoplástico: poliestireno (PS) reciclado. El cual será sometido inicialmente a un proceso de caracterización, realizando pruebas de densidad, solubilidad, ensayo de llama, contenido de humedad y espectroscopía (FTIR).

Posteriormente, entrará al proceso de degradación térmica mediante un análisis termogravimétrico. Una vez obtenido los datos experimentales de la degradación los cuales son la variación de masa y temperatura de degradación máxima, se realizará la validación de modelo cinéticos mediante cálculos de parámetros cinéticos y coeficiente de correlación lineal.

2.9 Población de Estudio

La población de estudio corresponderá al conjunto de recicladoras que ofertan plásticos reciclados en la ciudad de Riobamba, las cuales serán visitadas para obtener muestras representativas de la ciudad de Riobamba.

Tabla 4-2: Recicladoras de Riobamba

Nombre de la recicladora	Costo por plástico reciclado (kg)
Vulcanizador a Copa	\$0,40
Recicladora Riobamba	\$0,30
Recicladora RH4	\$0,60
Recicladora Chimborazo	\$0,55
Recicladora Max metal	\$0,60

Realizada por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Fuente: Nuñez, 2018

2.10 Tamaño de Muestra

Para la determinación del tamaño de muestra, se tomará un valor experimental de 2g de poliestireno para el análisis termogravimétrico de cada tasa de calentamiento. Debido a que se realizará el TGA por 3 tasas de calentamiento, 5, 10 y 15 C min⁻¹, se necesitará un total de 10g de poliestireno reciclado, considerando pérdidas por errores aleatorios.

2.11 Selección de muestra

La selección de la muestra de poliestireno reciclado se realizará mediante el proceso presentado en la gráfica 3-2:

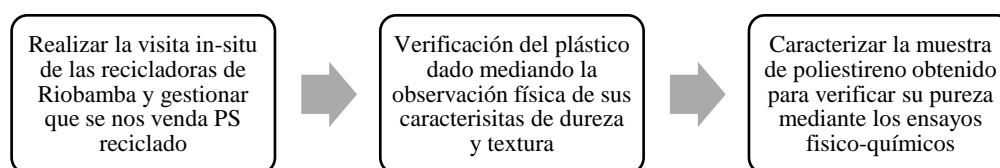


Gráfico 1-2:Selección de muestras de poliestireno (PS) reciclado

Realizada por: Samaniego, Ashlyn, 2020

La selección de la muestra se llevará a cabo en las recicladoras enlistados en la tabla 2-4.

2.12 Técnicas de Recolección de Datos

2.12.1 Prueba de densidad

Tabla 5-2: Método de la evaluación de densidad

MÈTODO DE LA EVALUACIÓN DE DENSIDAD	
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Colocar 5 ml de agua en un tubo de ensayo. ➤ Colocar las partículas de poliestireno dentro del tubo de ensayo. ➤ Sumergirlas con la ayuda de una varilla de agitación para eliminar cualquier burbuja de aire adherida a la muestra. ➤ Observar si la muestra flota o no en el agua. Si esta flota retirarla del agua y secarla. ➤ En otro tubo de ensayo colocar 5 ml de solución de alcohol isopropílico al 50%. ➤ Sumergir la muestra en esta solución y observar si flota o no. Si flota, retirarla y secarla nuevamente. ➤ Colocar en otro tubo de ensayo 5 ml de aceite de maíz. ➤ Sumergir nuevamente la muestra en el aceite y verificar si esta flota o no. 	
Cálculos	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Como resultado debe reportarse de manera cualitativa el tipo de polímero resultante. ➤ En el informe de resultados debe mencionarse cualquier condición no especificada en esta técnica o consideración especial que pudo influir sobre los resultados. 	

- Deben incluirse todos los datos necesarios para la completa identificación de la muestra.

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

2.12.2 Prueba de solubilidad

Tabla 6-2: Método de la evaluación de solubilidad

MÈTODO DE LA EVALUACIÓN DE SOLUBILIDAD	
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Dado el alto peso molecular de los polímeros es necesario trocear la muestra lo más finamente posible ➤ Añadir aproximadamente 0,5 g de plástico finamente dividido a 3 tubos de ensayo que contenga cloroformo, acetona y xileno respectivamente y se observa el posible hinchamiento ➤ Dejar entre 24 y 48 horas y volver a observar. ➤ Si es necesario, se calienta suavemente el tubo de ensayo con agitación constante mediante un baño maría, evitando la ebullición 	
Resultados esperados	
<ul style="list-style-type: none"> a. Aspecto de la muestra: Parcialmente cristalino: flexible a tipo varilla rígida, traslúcido, lechoso u opaco; sólo los filmes delgados son transparentes-Pueden hincharse, normalmente difíciles de disolver en disolventes fríos, pero suelen disolverse en disolventes calientes b. Aspecto de la muestra: Amorfos, incoloros, claros y transparentes sin aditivos; duros a elásticos-Solubles (con algunas excepciones) en ciertos disolventes orgánicos, normalmente después de un hinchamiento inicial. c. El poliestireno será soluble en cloroformo, acetona y xileno 	

Realizado por: Samaniego, A. 2020

Fuente: Cruz, 2013

2.12.3 Prueba de FTIR

El análisis FTIR se lo utiliza para la ciencia de los polímeros con la finalidad de determinar la estructura molecular del termoplástico, lo que incluye los grupos funcionales de las sustancias

orgánicas e inorgánicas permitiendo de esa manera la identificación de los materiales, contaminante y posibles aditivos.

Tabla 7-2: Método para determinar el espectro ft-ir del polipropileno

METODO PARA DETERMINAR EL ESPECTRO FT-IR DEL POLIPROPILENO	
Materiales	Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Pipeta Pasteur ➤ Algodón ➤ Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Muestra de poliestireno ➤ Alcohol antiséptico
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Encender el equipo presionando el switch Power. ➤ Para iniciar el barrido, ejecutar el software Spectra Manager en el ordenador conectado al equipo. ➤ Limpiar con algodón y alcohol el área de muestra ubicada en la parte interior central del equipo. ➤ Realizar el Background al verificar la ausencia de sustancia en el área de muestra, cerrar la tapa del equipo y presionar el botón Start ubicado en la parte frontal. ➤ Realizar el barrido espectral colocando la muestra sobre el cristal del área de muestra, quitar el seguro ubicado en la parte posterior, jalar hacia adelante el tornillo de ajuste, ajustarlo hasta que muestre fricción, cerrar la tapa y pulsar Start. ➤ Procesar el espectro utilizando el programa Spectra Analysis, corregir las escalas seleccionando y eliminar el CO₂. ➤ Identificar y etiquetar los picos más relevantes asignando límites de lectura. ➤ Generar las líneas auxiliares. ➤ Guardar el espectro como un archivo del mismo programa o en un procesador de texto Word. ➤ Finalmente cerrar todos los programas y apagar el equipo de ambos switch, apagar el ordenador y desconectar los equipos. 	
Cálculos	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Como resultado debe reportarse de manera cualitativa y cuantitativa los picos (grupos funcionales) presentes en la muestra. 	

- En el informe de resultados debe mencionarse cualquier condición no especificada en esta técnica o consideración especial que pudo influir sobre los resultados.

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020

Fuente: Manual de operación de Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR del laboratorio de Química instrumental, ESPOCH.

2.12.4 Determinación del contenido de humedad del plástico

Tabla 8-2. Determinación del contenido de humedad del plástico

MÉTODO PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE HUMEDAD
Procedimiento
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Encender la balanza de humedad. ➤ Colocar el plato para muestras dentro de la balanza cerrar y esperar hasta tarar. ➤ Colocar 5 g de muestra de PS reciclado en el plato para analizar. ➤ Cerrar la balanza y esperar el tiempo determinado por el equipo para obtener el porcentaje de humedad. ➤ Retirar la muestra, limpiar el plato y apagar.
Cálculos
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Como resultado debe reportarse de manera cuantitativa el porcentaje de humedad resultante. ➤ En el informe de resultados debe mencionarse cualquier condición no especificada en esta técnica o consideración especial que pudo influir sobre los resultados.

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020

2.13 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. Se encuentra ubicado en la facultad de Ingeniería química, área de investigación de la Universidad Central del Ecuador.

En conformidad con Donoso, (2019), el procedimiento desarrollado por el personal de la Universidad Central del Ecuador para el análisis termogravimétrico de una muestra se detalla a continuación:

- Revisar que la presión total del tanque de nitrógeno no sea menor a 500 psi, esto para evitar la entrada de impurezas al equipo.
- La presión de entrada al equipo debe estar entre 2-3 psi, debido a que la presión máxima que puede soportar la Termobalanza es de 10 psi.
- Poner en funcionamiento el Minichiller.
- Encender la Termobalanza.
- Abrir el programa: STARe Software.
- Programar el proceso térmico a una tasa de calentamiento de $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.
- Seleccionar el tipo y flujo de gas a utilizar, para la presente investigación se trabajó con un flujo de 30 mL min^{-1} de nitrógeno.
- Abrir el horno de la Termobalanza, colocar un crisol vacío, cerrar el horno y encerrar.
- Retirar el crisol, colocar la muestra dentro del crisol e introducirlos nuevamente en el horno del equipo.
- En el programa STARe Software presionar: Send Experiment y luego OK
- Terminado el ensayo el equipo automáticamente regresa a las condiciones iniciales.
- Observar en la ventana del programa STARe Software la evaluación de la curva y exportar los resultados (Donoso, 2019).

CAPÍTULO III

3 Marco de resultados y discusión de los resultados

3.1 Caracterización físico-química de poliestireno

3.1.1 Prueba de densidad

La densidad del poliestireno (PS) es de $1,05 \text{ g cm}^{-3}$, la cual es una densidad mayor que la del agua comprobándose como más denso en un 10% que el agua. Por otro lado, el poliestireno debe hundirse en solventes de menor densidad que él. Esto se observa en las pruebas de densidad del isopropilo y en el aceite de maíz, los cuales tienen una densidad de $0,785$ y $0,917 \text{ g cm}^{-3}$.

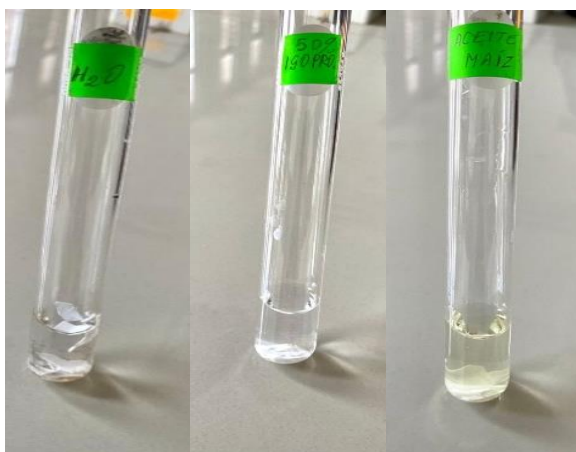


Figura 1-3: Prueba cualitativa de densidad de PS

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

3.1.2 Prueba de solubilidad

En los compuestos orgánicos, la solubilidad es directamente proporcional al peso molecular del compuesto. En relación a lo mencionado, la estructura química de los polímeros juega un rol de importancia para la determinación de características y comportamientos físicos y químicos. Debido a que el poliestireno es un compuesto de naturaleza orgánico, éste será soluble en disolventes orgánicos e insolubles en compuestos inorgánicos, sin embargo, el peso molecular del poliestireno es elevado en comparación con el de otros polímeros no se debe presenciar la disolución completa en los agentes de acetona.

Para la determinación de la solubilidad del poliestireno se procedió a sumergir muestras de PS en tres tubos de ensayo con contenido de acetona, cloroformo y xileno y se dejó reposar durante 24 horas para iniciar con las observaciones. El poliestireno es completamente soluble en cloroformo y en xileno mientras que es parcialmente soluble en acetona lo cual es correcto para el polímero PS.



Figura 2-3: Prueba cualitativa de densidad del PS

Realizado por: Samaniego, Ashlyn,

3.1.3 Prueba de FTIR

A espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier es una técnica de caracterización de forma cualitativa que nos permite obtener la información estructural y orgánica de un material. Esta técnica se basa en la absorción de radiación infrarroja por parte de las moléculas, causando las vibraciones de sus átomos. Estas vibraciones están especificadas a determinadas frecuencias de los enlaces químicos relacionados con niveles de energía de la molécula (Velandia, 2017).

El polímero poliestireno mediante un análisis FTIR debe presentar tres grupos de bandas claramente. Los enlaces covalentes C-H que debe presentarse entre el rango de $2800-3200\text{ cm}^{-1}$, el enlace C-C entre el rango de $1400-1600\text{ cm}^{-1}$. Finalmente el grupo aromático, que se representa por las tensiones del anillo aromático y el movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$ figurado en dos picos entre el rango de $770-730\text{ cm}^{-1}$ y el otro en un rango de $710-690\text{ cm}^{-1}$ (Velandia, 2017).

Se puede observar que están presentes los tres grupos funcionales del poliestireno correspondientes a los movimientos de tensión de los enlaces C-H, C-C y el anillo aromático-

CH₂. El enlace C-H se observa a 2919,7cm⁻¹ siendo el pico más alto entre el rango de 2846,42-3060,48 cm⁻¹, el enlace C-C esta entre el rango de 1449-1600 cm⁻¹. El grupo aromático junto con CH₂ se representó en un pico de 749.209 y con otro de 693.284 cm⁻¹. La ausencia de los picos a valores de 738, 911 y 968 cm⁻¹ indica que no existe la presencia del aditivo polibutadieno, lo cual es utilizado para formar el poliestireno de alto impacto (Wang et al., 2019).

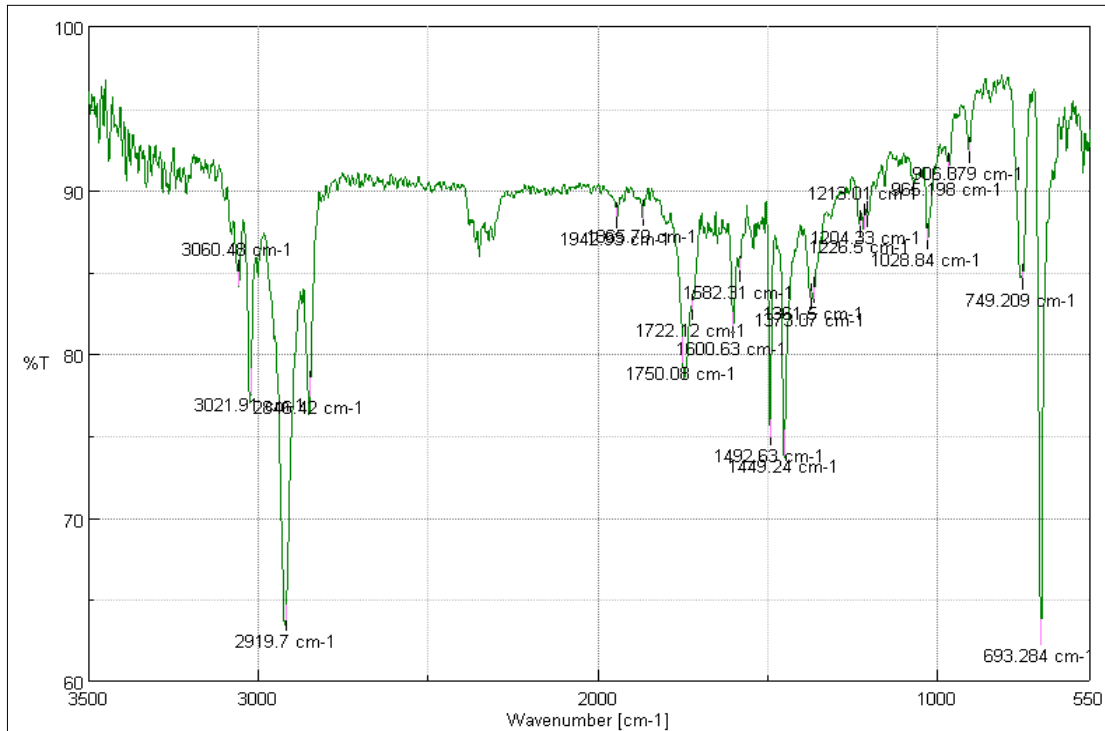


Figura 3-3: Prueba FTIR de PS

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020
Fuente: Laboratorio Análisis Instrumental ESPOCH

Tabla 1-3: Análisis FTIR de la materia prima (PS)

Enlace-Grupo funcional	Numero de onda [cm ⁻¹]
[=CH ₂] Las bandas por encima de 3000 sugieren la presencia de insaturados =CH- (alquenos, aromáticos)	3060.48
	3021.91
[-CH ₂ -] compuestos alifáticos	2919.70
	2846.42
Alenos, quetanos, isocianatos, isotiocianatos	1942.93
	1865.79

Aldehído	1750.08
	1722.12
C-C en el anillo aromático	1600.63
	1582.31
	1492.63
	1449.24
Isopropil	1373.07
	1361.50
Azida, N3 DEBIL	1226.50
	1213.01
	1204.33
AROMATICO-SUSTITUYENTE EN C1	1028.84
	965.20
AROMATICO C-H MONO	906.38
	749.21
	693.28

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Fuente: Laboratorio Análisis Instrumental ESPOCH

3.1.4 Determinación del contenido de humedad del plástico

Este análisis se lo realizó con el fin de poder determinar la cantidad de agua presente en el plástico que va a ser objeto de estudio, debido a que previamente se somete a un proceso de lavado y secado, entonces el análisis no debe ser mayor a 5% de humedad.

En la materia prima obtenida para el proceso se encontró con un porcentaje de 2,976% de humedad dando un valor aceptable para el proceso de degradación térmica.



Figura 4-3: Análisis de humedad de la muestra de poliestireno

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

3.2 Resultados del análisis termogravimétrico de poliestireno reciclado.

Se realizaron las degradaciones termogravimétricas no isotérmicas de tres muestras de poliestireno reciclado en una atmosfera inerte, de 5, 10 y a 15 °C min⁻¹ fundamentado en el estudio realizado por (Blanco & Bottino, 2016) quienes determinan que las tasas de calentamiento que demuestran con mayor exactitud los parámetros térmicos de los experimentos de degradación son entre 2-20 C min⁻¹. Por ello se escogieron 3 tasas de calentamiento que estén entre ese rango y que permitan indicar su influencia sobre la degradación térmica del poliestireno. Además, según varios autores, incluyendo Blanco et al., (2014), los experimentos no isotérmicos son los más adecuados para determinar parámetros cinéticos de la velocidad de reacción.

El comportamiento del poliestireno y de cualquier polímero de acuerdo con Aranzazu et al., (2013) muestra la pérdida de masa o el porcentaje remanente durante su calentamiento en condiciones controladas respecto al tiempo mediante las curvas termogravimétricas. En adición, el material es evaluado cinéticamente a través de la velocidad de variación de masa respecto a la temperatura, lo cual está representado en la curva termogravimétrica derivativa (DTG).

En las siguientes tablas se evidencia la pérdida de masa en función de la temperatura cuando éste llega a su degradación máxima para las 3 tasas de calentamiento respectivamente indicando el perfil de calentamiento del poliestireno en una degradación no isotérmica, manteniendo la velocidad de calentamiento constante (Aranzazu et al., 2013). Se realizó la degradación a 5, 10 y 15

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en una atmosfera inerte de nitrógeno con un flujo de 20 ml min^{-1} basado en los resultados de Blanco & Bottino, (2016).

Tabla 2-3: Datos de variación de masa para $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Tiempo (min)	Temperature $^{\circ}\text{C}$	Temperature K	Weight %	DTG
53.00	290.00	563.00	22.02	-2.24E-04
54.77	298.83	571.83	21.98	-2.62E-04
56.53	307.67	580.67	21.95	-3.02E-04
58.30	316.50	589.50	21.89	-3.93E-04
60.07	325.33	598.33	21.85	-6.34E-04
61.83	334.17	607.17	21.79	-7.77E-04
63.60	343.00	616.00	21.68	-1.28E-03
65.37	351.83	624.83	21.51	-2.19E-03
67.13	360.67	633.67	21.22	-3.13E-03
68.90	369.50	642.50	20.83	-5.38E-03
70.67	378.33	651.33	19.99	-1.11E-02
72.43	387.17	660.17	18.43	-1.89E-02
74.20	396.00	669.00	16.01	-2.50E-02
75.97	404.83	677.83	13.24	-2.52E-02
77.73	413.67	686.67	10.62	-2.66E-02
79.50	422.50	695.50	7.62	-2.75E-02

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

Tabla 3-3: Datos de variación para $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Tiempo (min)	Temperature $^{\circ}\text{C}$	Temperature K	Weight %	DTG
30.03	325.33	598.33	26.02	-3.18E-04
30.92	334.17	607.17	26.00	-3.35E-04
31.80	343.00	616.00	25.97	-5.01E-04
32.68	351.83	624.83	25.92	-6.91E-04
33.57	369.50	642.50	25.80	-2.53E-03
34.45	378.33	651.33	25.65	-5.37E-03
35.33	387.17	660.17	25.31	-1.24E-02
36.22	396.00	669.00	24.49	-2.80E-02
37.10	404.83	677.83	22.56	-5.01E-02
37.98	413.67	686.67	19.11	-6.96E-02

38.87	422.50	695.50	14.81	-7.66E-02
39.75	431.33	704.33	10.69	-6.88E-02
40.63	440.17	713.17	7.32	-5.02E-02

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

Tabla 4-3: Datos de variación de masa para 15 °C min⁻¹

Tiempo (min)	Temperature °C	Temperature °K	Weight %	DTG
21.60	349.00	622.00	14.45	-5.32E-04
22.20	358.00	631.00	14.41	-9.12E-04
22.80	367.00	640.00	14.38	-1.95E-03
23.40	376.00	649.00	14.31	-3.91E-03
24.00	385.00	658.00	14.18	-8.68E-03
24.60	394.00	667.00	13.88	-1.80E-02
25.20	403.00	676.00	13.22	-3.12E-02
25.80	412.00	685.00	11.74	-4.48E-02
26.40	421.00	694.00	9.66	-5.43E-02
27.00	430.00	703.00	7.34	-5.62E-02

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

Se ha analizado que la temperatura a la tasa máxima de pérdida de masa (T_m) de poliestireno a diferentes velocidades de calentamiento indica una gran diferencia entre sí, mostrando, sin embargo, la misma tendencia de curva en cada caso. Estos valores de T_m en una atmósfera de nitrógeno están detallados en la tabla 5-3. En la gráfica 3-2 se verifica que se produce la degradación de las 3 tasas de calentamiento a través de una sola etapa de forma pronunciada deducido por la representación de un solo pico en las curvas DTG. (Aranzazu et al., 2013). La proporcionalidad indirecta de la tasa de calentamiento respecto al tiempo de reacción se atribuye a una reducción de tiempo que se genera al aumentar la tasa de calentamiento debido a que se alcanza con mayor velocidad la temperatura final de degradación. Para las tasas de calentamiento de 10 y 15 °C min⁻¹ las curvas de degradación se desplazan ligeramente hacia temperaturas más altas. Esto es debido a que se indica una mayor resistencia a la degradación térmica.

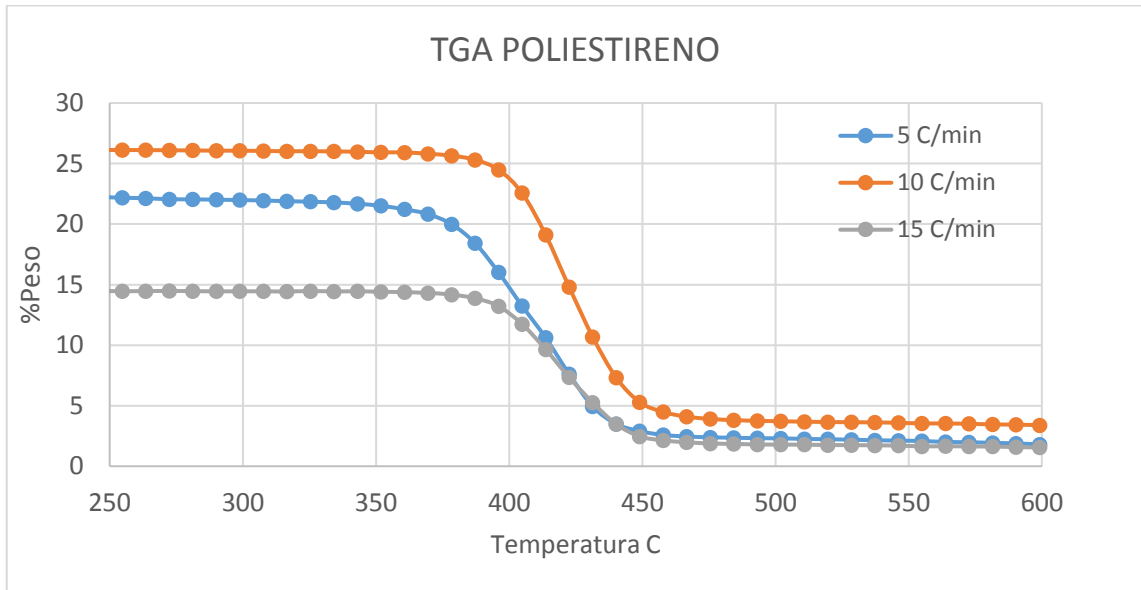


Gráfico 1-3: Curva TGA del poliestireno reciclado a 5, 10 y 15 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

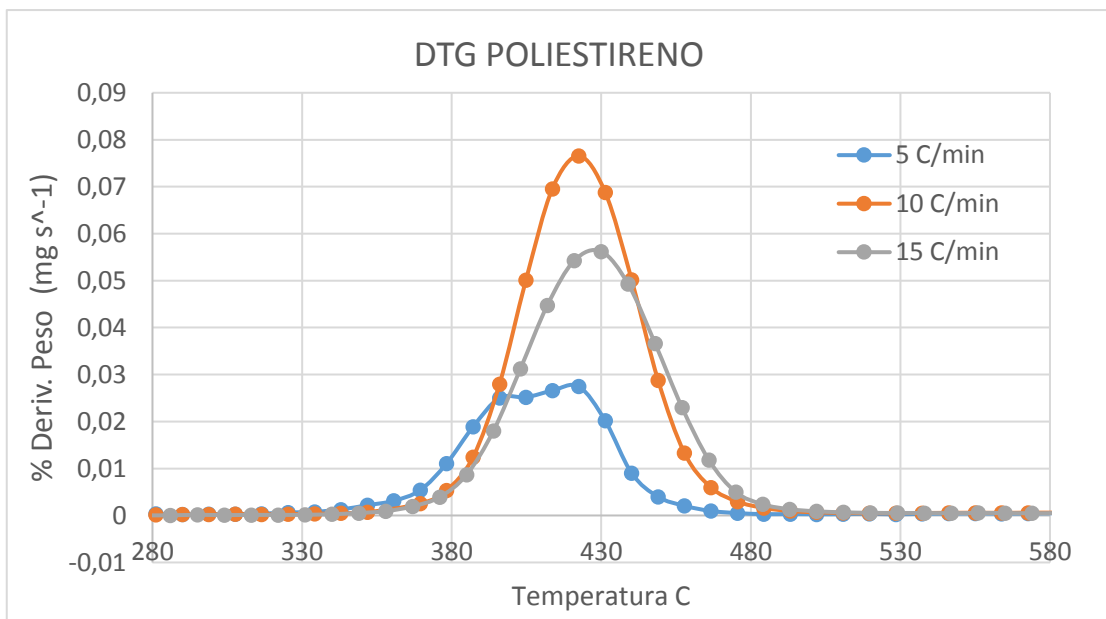


Gráfico 2-3: Curva DTG del poliestireno reciclado a 5, 10 y 15 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

Los termogramas ilustran el desplazamiento de las curvas TGA a región de alta temperatura cuando se aumenta la tasa de calentamiento. A una velocidad de calentamiento más rápida, el equilibrio llega lentamente y, como tal, la curva se mueve hacia alta región de temperatura. Esto se puede atribuir a la lenta difusión de calor.

3.2.1 Determinación de parámetros térmicos de la degradación térmica de PS

Según Blanco et al., (2014), la temperatura de descomposición inicial (T_i) es teóricamente el mejor parámetro para evaluar la resistencia de los polímeros a la degradación térmica. Este parámetro se determina por medio de la gráfica de curvas simultáneas de DTG y TGA. La temperatura inicial viene a ser la intersección entre la línea de masa inicial y el gradiente máximo tangente a la curva TGA.

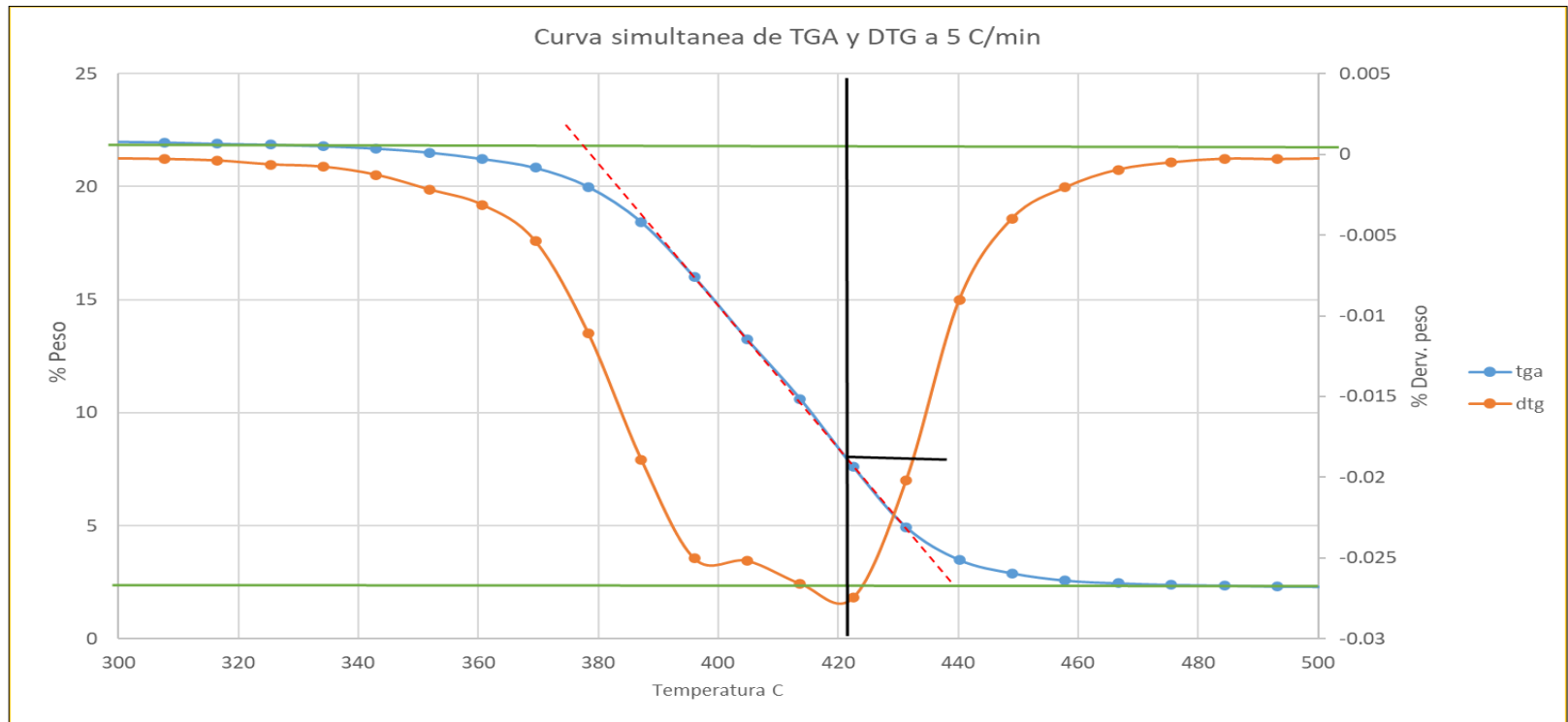


Gráfico 3-3: Curva simultánea de TGA y DTG 5 °C min⁻¹.

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020

Los resultados del análisis termogravimétrico muestran que la degradación o conversión de la muestra de poliestireno reciclado para una tasa de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹ ocurren a temperaturas que son directamente proporcionales a las tasas de calentamiento, en cuanto aumenta la velocidad de calentamiento, hay un aumento en la temperatura inicial y máxima de degradación. En la siguiente tabla se indican los parámetros térmicos obtenidos de las curvas simultáneas de TGA y DTG.

Tabla 5-3: Parámetros térmicos de PS reciclado

Tasa de calentamiento	T inicial (°C)	T _{MAX} de degradacion (°C)	T final de degradacion (°C)	ΔT	Tiempo máx. (min)	Δ t
5	379.00	421.00	462.00	83.00	79.19	8.41
10	399.00	422.50	470.00	71.00	38.85	2.34
15	402.00	427.00	477.00	75.00	26.80	5.13

Realizado por: Samaniego Ashlyn, 2020.

La degradación del PS para las tres tasas de calentamiento ocurren en un intervalo de temperatura estrecha para las tasas de calentamiento de 10 y 15 °C min⁻¹ lo que indica de acuerdo con Özsın & Pütün, (2017) que existe un agrietamiento rápido de la cadena de poliestireno a través de una reacción de un solo paso. Esto se evidencia además en el tiempo de reacción, indicando que, para las dos tasas de calentamiento, la diferencial de tiempo no supera los 6 minutos. La primera etapa de degradación térmica ocurre desde la temperatura ambiental hasta, 399 y 402 °C respectivamente. En este periodo de degradación se indica la evaporación de agua absorbida que ha estado presente en la muestra de poliestireno reciclado. La segunda etapa manifiesta la mayor pérdida de masa, siendo esta región la denominada pirolisis activa en la diferencial de temperatura entre la temperatura inicial y la temperatura final de degradación térmica, que es de 71 y 75 °C respectivamente.

Debido a que esta degradación térmica se llevó a cabo de manera no iso térmica, el aumento de temperatura aumentó a su vez la probabilidad de la disociación de enlaces para la formación de compuestos aromáticos. El aumento de temperatura en el TGA a bajas tasas de velocidad indica que existe una disminución de la fuerza de unión de enlaces generando de esa manera la necesidad de temperaturas mayores para que el mecanismo principal del poliestireno siendo esta la escisión β de la cadena final, se pueda desarrollar para dar lugar a la formación de estireno. Esto se evidencia en la figura 3-3, donde se observa el aumento de % Derv. de masa respecto a la temperatura hasta los 395 °C, luego se analiza un % Derv. de masa constante hasta alcanzar una temperatura de 405 °C para la tasa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ generado dos picos de

degradación térmica (Park et al., 2020). Aquí, la diferencial de temperatura es mayor que las tasas de 10 y 15 °C min⁻¹, al igual que el tiempo de reacción.

3.3. Modelado cinético de la degradación térmica de poliestireno reciclado

De acuerdo con Özsın & Pütün, (2017) se establece que los procedimientos isotérmicos tienen la gran desventaja de requerir un tiempo de calentamiento no isotérmico durante el ascenso de temperatura entre el portador de calor y la muestra durante el análisis térmico que pueda influir con los resultados cinéticos provenientes de la degradación térmica. En atención a lo cual se ha optado por realizar el estudio cinético del poliestireno reciclado mediante métodos no isotérmicos para procesar de manera eficaz los datos obtenidos por el análisis termogravimétrico.

Los cálculos cinéticos de termogravimetría se basan en el cálculo de conversión fraccional de la muestra con respecto a los datos de pérdida de masa. Esta conversión fraccional se expresa como sigue (Özsın & Pütün, 2017, p. 677)

$$\alpha = \frac{(w_o - w_t)}{(w_o - w_f)}$$

Donde:

w_o : Masa inicial

w_t : Masa instantánea

w_f : Masa final

La conversión para las tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹ se describen en las siguientes tablas donde se puede visualizar la proporcionalidad inversa de la pérdida de masa con el aumento de la conversión de la muestra de poliestireno reciclado.

Tabla 6-3: Conversión de poliestireno reciclado a 5 °C min⁻¹

% Masa	Conversión α
22.016	0.000
21.983	0.002
21.950	0.005
21.890	0.009
21.852	0.011
21.788	0.016
21.682	0.023
21.507	0.035

21.222	0.055
20.829	0.082
19.989	0.141
18.432	0.249
16.007	0.417
13.245	0.609
10.617	0.792
7.619	1.000

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Tabla 7-3: Conversión de poliestireno reciclado a 10 °C min⁻¹

% Masa	Conversión α
26.018	0.000
26.002	0.001
25.973	0.002
25.923	0.005
25.805	0.011
25.652	0.020
25.310	0.038
24.487	0.082
22.563	0.185
19.114	0.369
14.808	0.600
10.690	0.820
7.322	1.000

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Tabla 8-3: Conversión de poliestireno reciclado a 15 °C min⁻¹

% Masa	Conversión α
14.450	0.000
14.409	0.004
14.378	0.007
14.311	0.013
14.176	0.025
13.877	0.052
13.221	0.112
11.741	0.247

9.660	0.437
7.345	0.648
5.265	0.838
3.484	1.000

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

3.3.1 Modelo cinético basado en el método de Friedman

Estos métodos cinéticos son utilizados para poder evaluar los datos del análisis termogravimétrico y de esa manera determinar los parámetros cinéticos de la degradación térmica del poliestireno, estos siendo la energía de activación y el factor pre exponencial. Los parámetros cinéticos de energía de activación y factor pre exponencial se obtienen mediante la gráfica de $\ln(-\ln(1 - X))$ frente a $1/T$ donde a partir de la pendiente $\frac{E}{R}$ se obtiene la energía de activación (E) y de la expresión de la ordenada al origen $\ln\left[\left(\frac{A}{\beta}\right) * \frac{RT^2}{E}\right]$ derivada de la ecuación general de Arrhenius, se obtiene el factor pre exponencial (A) (Arango et al., 2015).

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln\left[\left(\frac{A}{\beta}\right) * \frac{RT^2}{E}\right] - \frac{E}{RT}$$

Esto es tomando en cuenta una orden de reacción $n=1$, lo cual esta correcto suponer para polímeros, sin embargo, según Leclerc, Doucet, & Chaouki, (2018, p.5), la pirolisis del poliestireno viene representado por una expresión variada de $f(\alpha)$ una función específica para reacciones de escisión aleatoria, siendo esta:

$$f(\alpha) = 2(\alpha^{0.5} - \alpha)$$

Esta expresión toma en cuenta el mecanismo de reacción que sufre el poliestireno durante una degradación térmica mientras que la expresión general no considera su mecanismo. En correspondencia con (Leclerc et al., 2018), el poliestireno se descompone aleatoriamente en fragmentos de diferentes longitudes, siendo ahí cuando se logran volatizar en gases de pirolisis a los fragmentos que tengan una masa lo suficientemente pequeña, sumando a la pérdida de masa de la muestra. Esta es entonces la expresión general para aquellos polímeros que siguen el modelo de reacción de escisión aleatoria, y se considera la cantidad de enlaces roturados en la despolimerización de la cadena de polímeros.

Conforme a los antecedentes expuestos, el modelo matemático de Friedman queda expresada como

$$\ln(-\ln(1 - \alpha^{0,5})) = \ln\left[\left(\frac{A}{\beta}\right) * \frac{RT^2}{E}\right] - \frac{E}{RT}$$

A partir de esta ecuación los parámetros cinéticos se obtienen mediante la gráfica de $\ln(-\ln(1 - \alpha^{0,5}))$ frente a $1/T$.

En la Figura 3-5 se observa la regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la muestra de poliestireno reciclado a 3 tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °Cmin⁻¹.

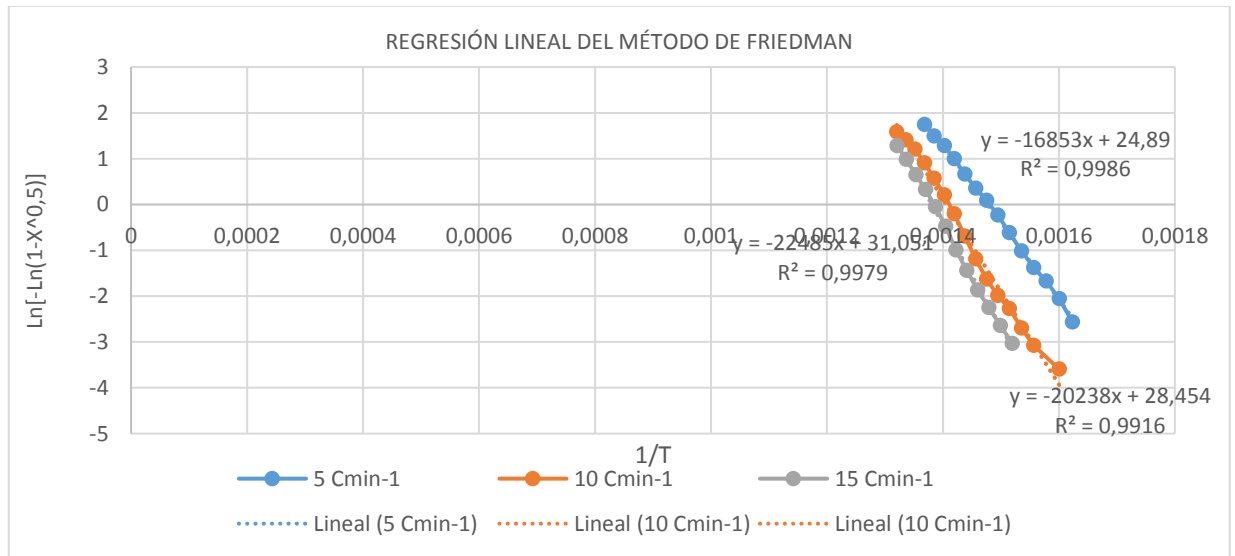


Gráfico 4-3: Regresión lineal del método de Friedman

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

El coeficiente de determinación (R²) es superior a 0.99 para las velocidades de calentamiento de 5 y 10 y 15 °C min⁻¹. Esto nos indica que los datos obtenidos del análisis termogravimétrico en el rango estudiado se ajustan de manera aceptable. Sin embargo, para una tasa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹ se puede observar una desviación en cuando a la degradación térmica de la muestra debido al mecanismo de reacción de escisión aleatorio del poliestireno que contribuye a la pérdida de masa de la muestra como se muestra en la figura 3-4.

Durante la pirolisis se produce la rotura de los enlaces de carbón C-C y se da lugar a la formación de radicales libres que reaccionan con el poliestireno y así producir radicales de cadena corta. Se considera de acuerdo con Park et al., (2020) que estas roturas ocurren en el espectro que se ubica entre 1000 y 500 cm⁻¹ lo cual es el consenso general de que una despolimerización de PS ocurre y se convierte en monómeros de estireno.

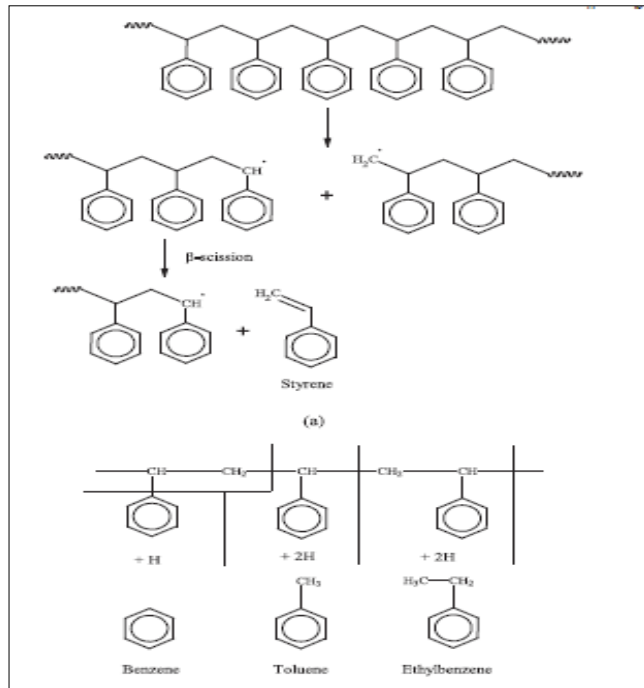


Figura 5-3: Mecanismo de reacción de poliestireno

Fuente: Park et al., 2020

3.3.2 Modelo cinético basado en el método de Kissinger -Akahira-Sunose (KAS)

Este método es un método integral donde se obtienen los parámetros cinéticos de mayor relevancia; la energía de activación y el factor pre exponencial. Esta ecuación describe la pérdida de masa como función del tiempo para una tasa de calentamiento constante β . Los valores de los parámetros cinéticos resultan de graficar $\ln \frac{-\ln(1-\alpha^{0.5})}{T^2}$ frente a $1/T$; y a partir de la pendiente se obtiene la energía de activación (E) y de la expresión de la ordenada al origen se obtiene el factor pre exponencial (A) (Romero, 2004).

$$\ln \frac{-\ln(1-\alpha^{0.5})}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{E\beta} \right) - \left(\frac{E}{RT} \right)$$

En la Figura 3-6 se observa la regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la muestra de poliestireno reciclado a 3 tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °Cmin⁻¹ para el método KAS.

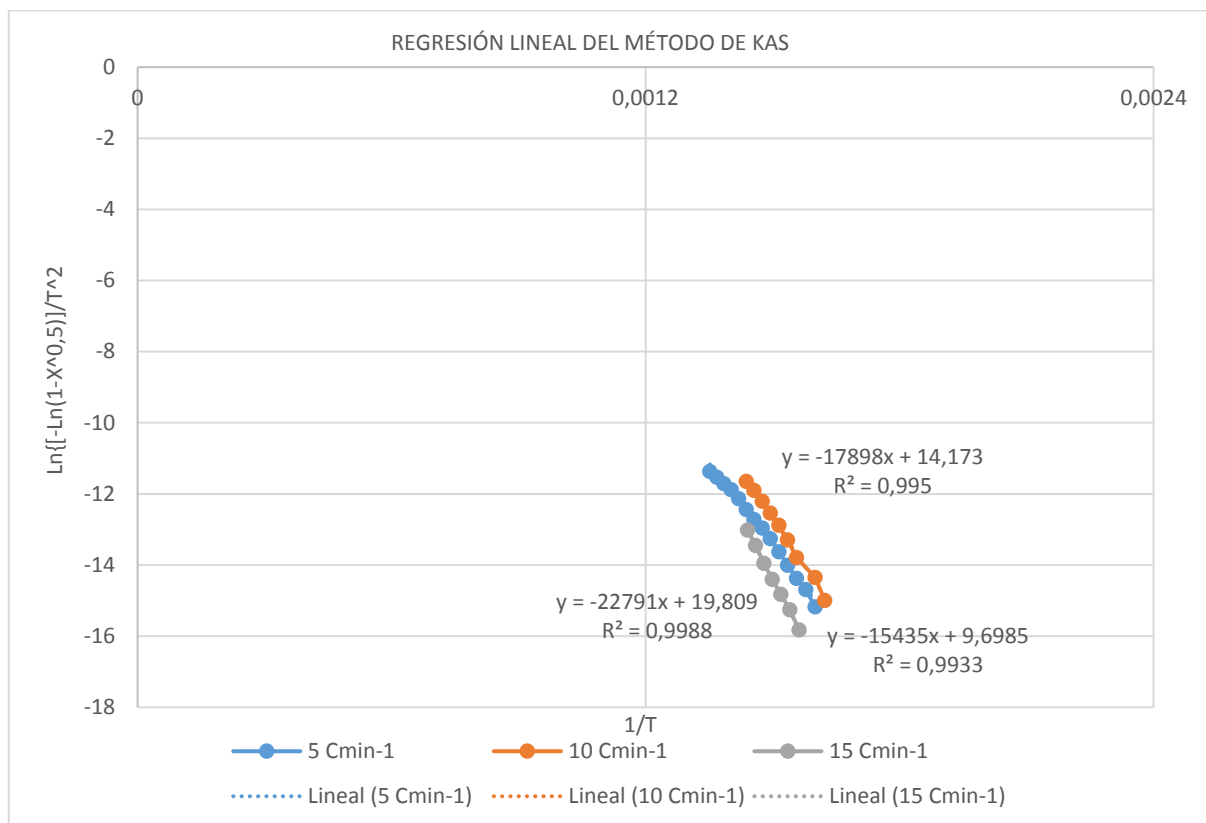


Gráfico 5-3: Regresión lineal por el método KAS

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

El coeficiente de determinación (R^2) aumentó para dos tasas de calentamiento excluyendo el de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, en el cual se tuvo una disminución insignificante. Esto sugiere los datos experimentales en el rango estudiado se ajustan de manera aceptable al modelo propuesto. Es correcto suponer que el orden de reacción sigue la expresión general para reacciones de escisión aleatoria.

3.3.3 Modelo cinético basado en el método de Starink

Este método es utilizado para la determinación de la energía de activación de la degradación térmica de polímeros (Rojas, 2016).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = C_s - 1,008 \frac{E}{RT} \quad (10)$$

Donde:

- β = velocidad de calentamiento
- R = constante universal de los gases
- C_s = constante
- T = temperatura absoluta.

De acuerdo con Majoni & Chaparzada, (2018), se dice que se ha sido considerado como uno de los métodos más precisos entre los métodos integrales isoconversivos regulares debido a sus aproximaciones matemáticas para la integral de Arrhenius.

Para una fracción de conversión dada α , los puntos de $\ln(\beta / T^{1,92})$ vs $1/T$ a diferentes velocidades de calentamiento pueden ajustarse a una línea recta, y la pendiente de la línea corresponde a $-1.008E R^{-1}$. Por tanto, la energía de activación aparente E se puede calcular a partir de la pendiente de la línea recta para la trayectoria de descomposición del poliestireno reciclado (Guida et al., 2017)

En la siguiente gráfica se puede observar la regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la muestra de poliestireno reciclado a 3 tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹ para el método Starink. Los valores de la energía de activación para diferentes valores de conversión están expuestos en la tabla 12-3.

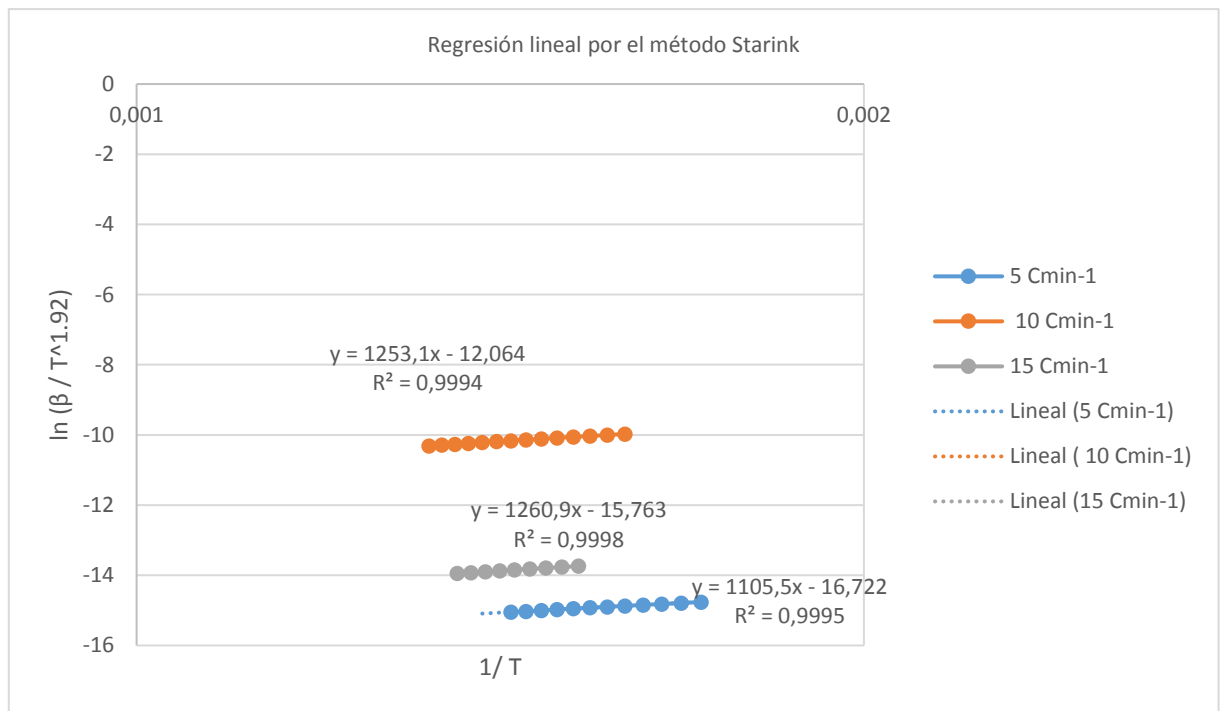


Gráfico 6-3: Regresión lineal por el método Starink

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Como se puede analizar, el coeficiente de determinación (R²) aumentó para las tres tasas de calentamiento, en comparación con los métodos de Friedman y KAS. Esto sugiere los datos experimentales en el rango estudiado se ajustan de manera aceptable al modelo propuesto. Es

correcto suponer que las aproximaciones de Starink son adecuados para el ajuste apropiado de la cinética de degradación térmica de poliestireno.

El método de Starink no permite el cálculo de los demás parámetros cinéticos como es el factor pre exponencial y la orden de reacción debido a la naturaleza de su formulación matemática. Es por esta razón que de acuerdo con Majoni & Chaparadza, (2018), en base a este modelo se puede hacer un análisis comparativo entre otros modelos matemáticos, y verificar cual se ajusta más a los valores obtenidos por Starink y de esa manera determinar cuál método tendrá mayor aproximación a valores verídicos del factor pre-exponencial.

3.3.4 *Ajuste y validación estadística de los modelos cinéticos*

El ajuste y validación de los modelos matemáticos es de vital importancia para abordar los errores en las estimaciones de los parámetros estudiados, en los modelos propuestos y en la programación de los mismos.

3.3.3.1 *Función objetivo error (FOE)*

La programación lineal es utilizada para la simplificación de modelos matemáticos, optimizando, maximizando o minimizando las funciones lineales de acuerdo con las variables reales y proponiendo restricciones lineales. De esta manera se puede entonces optimizar la función objetivo minimizando el error total y determinar los parámetros cinéticos de la energía de activación y el factor pre-exponencial.

La función objetivo queda definida por la siguiente expresión (Donoso, 2019)

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

Se evaluó además a los modelos matemáticos propuestos por medio del indicador estadístico de la media del error absoluto, el cual corresponde a la diferencia entre el valor calculado X_m y el valor experimental X_r de los datos del análisis termogravimétrico.

$$E = X_m - X_r$$

Este indicador establece que mientras mejor sea el ajuste, los residuos serán más pequeños y en consecuencia el valor de la media del error absoluto será más cercano a 0 (Donoso, 2019).

En la Tabla se observa la aproximación al valor de 0 de la función objetivo error, el cual se determinó a partir de la herramienta SOLVER ubicada en el complemento de Microsoft Excel-Datos para el ajuste de los modelos cinéticos. Las variables que se alteran al momento de ejecutar el SOLVER son la energía de activación y el factor pre exponencial tomando en cuenta la restricción aplicada que establece que la variación de masa cuando la degradación térmica llega a la temperatura máxima siendo esta la mayor pérdida de masa sea igual a la mayor cantidad de masa perdida, observada por el modelo matemático.

Tabla 9-3: Parámetros cinéticos obtenidos para 5 °C min⁻¹

MODELO Y AJUSTE PARA 5 °C min ⁻¹	Ecuación del modelo	$E_a \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	A s ⁻¹	FOE
MODELO FRIEDMAN				
MODELO	$\ln(-\ln(1-X^{0.5})) = -16853 (1/T) + 24.890$	140.115	1.88E+08	2.092E-04
AJUSTE	$\ln(-\ln(1- X^{0.5})) = -21005.265 (1/T) + 33.544$	174.637	1.344E+12	3.616E-06
MODELO KAS				
MODELO	$\ln(-\ln(1- X^{0.5}))/ T^2 = -15435 (1/T) + 9.698$	128.326	2.10E+07	2.091E-04
AJUSTE	$\ln(-\ln(1- X^{0.5}))/ T^2 = -20689.528 (1/T) + 20.005$	172.0127	8.410E+11	4.548E-06

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

Tabla 10-3: Parámetros cinéticos obtenidos para 10 °C min⁻¹

MODELO Y AJUSTE PARA 10 °C min ⁻¹	Ecuación del modelo	$E_a \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	A s ⁻¹	FOE
MODELO FRIEDMAN				
MODELO	$\ln(-\ln(1- X^{0.5})) = -20238(1/T) + 28.454$	168.258	1.588E+10	2.093E-04
AJUSTE	$\ln(-\ln(1- X^{0.5})) = -23206,553 (1/T) + 36.325$	192.939	4.775E+13	4.872E-05
MODELO KAS				
MODELO	$\ln(-\ln(1- X^{0.5}))/ T^2 = -17898 (1/T) + 14.173$	148.803	2.13E+09	1.662E-03
AJUSTE	$\ln(-\ln(1- X^{0.5}))/ T^2 = -24322.975 (1/T) + 25.503$	202.221	2.4143E+14	3.829E-05

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

Tabla 11-3: Parámetros cinéticos obtenidos para 15 °C min⁻¹

MODELO Y AJUSTE PARA 15 °C min ⁻¹	Ecuación del modelo	$E_a \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	A s ⁻¹	FOE
MODELO FRIEDMAN				
MODELO	$\ln(-\ln(1- X^{0.5})) = -22485 (1/T) + 31.051$	186.940	3.506E+11	6.842E-04
AJUSTE	$\ln(-\ln(1- X^{0.5})) = -21881.788 (1/T) + 33.586$	187.925	4.3071E+12	1.3991E-05
MODELO KAS				

MODELO	$\ln(-\ln(1 - X^{0.5})) = -22650 (1/T) + 19.595$	188.312	1.832E+12	9.571E-04
AJUSTE	$\ln(-\ln(1 - X^{0.5})) = -29010.102 (1/T) + 30.568$	210.1899	1.368E+17	1.264E-04

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

Los valores de la energía de activación para las tasas de calentamiento de 10 y 15 °C min⁻¹ varían en un rango de 192-211 kJ mol⁻¹, lo cual está en concordancia con los valores obtenidos del estudio de (Özsin & Pütün, 2017) lo cual establece que la energía de activación para el poliestireno reside en un rango de 188 y 221 kJ mol⁻¹, valores obtenidos por diferentes modelos incluyendo KAS y Friedman. De la misma manera, los valores del factor pre exponencial están dentro del rango aceptable por los autores (Majoni & Chaparadza, 2018) y (Özsin & Pütün, 2017) quienes indican un rango de valores para el factor pre exponencial de $6.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} - 10^{18}$

Generalmente, los valores de la energía de activación y el factor preexponencial determinados mediante la ecuación general de Arrhenius se han asumido constantes durante la degradación térmica de polímeros, no obstante, debido a la naturaleza de algunos polímeros, se ha visto en los métodos isoconversales que los parámetros cinéticos pueden variar con el progreso de la conversión de la reacción (α). En la degradación térmica del poliestireno reciclado, se observó un aumento en el valor de la energía de activación que es proporcional a la fracción de conversión.

Tabla 12-3: Variación de energía de activación respecto a la conversión

α	FRIEDMAN	KAS	STARINK
	$E_a \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$		
0.9	-199.01	-193.19	-198.70
0.8	-195.50	-189.82	-194.89
0.7	-192.00	-186.47	-191.43
0.6	-188.49	-183.11	-187.44
0.5	-184.93	-179.81	-183.89
0.4	-181.35	-176.61	-180.15
0.3	-177.74	-173.5	-176.32
0.2	-173.93	-170.15	-172.34
0.1	-168.88	-165.48	-168.25

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Inicialmente se observa una energía de activación baja, lo que se atribuye a la ruptura de enlaces débiles y a la eliminación de humedad y compuestos volátiles que contenga la muestra de poliestireno reciclado. Por otro lado, se puede analizar que para una conversión del 60% en adelante, la energía de activación sube de manera notable, llegando hasta un valor de superior a

193 kJ mol⁻¹. Esto se debe al mecanismo de reacción del poliestireno en la degradación térmica donde existe la formación de radicales libres dando lugar a la formación de nuevos enlaces y se rompen antiguos enlaces fuertes los que requieren de más energía para ser rotos. Según Nisar et al., (2019), al momento de alcanzar una temperatura de reacción óptima, se generan reacciones secundarias, las cuales son en forma de dimerización y polimerización dando lugar a poli aromáticos los cuales requieren de mayor energía para ser degradados.

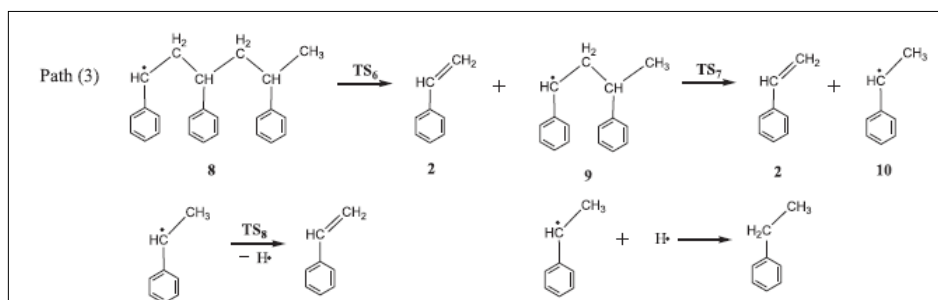


Figura 6-3: Ruta de reacción de PS

Recuperado de: Huang et al., 2020

De acuerdo con Huang et al., (2020), el poliestireno sindiotáctico sigue la ruta de reacción expuesta en la figura 5-3. El autor indica que para que este mecanismo de reacción se de la evolución de la energía de activación debe alcanzar un valor próximo de 193,4 kJ mol⁻¹, punto en el cual se da lugar a la formación de estireno. La muestra de PS reciclado cumple con este criterio, lo que indica que la ruta de reacción inicia con la descomposición en un extremo bencílico radical y un radical extremo metileno a través de una fisión de enlace C-C de la columna principal. Los radicales (9) se descomponen aún más por medio de una reacción de escisión β de cadena final, luego se obtienen los compuestos de un radical bencilo libre (10), el cual con una temperatura alta se convierte en estireno mediante una reacción de deshidrogenación. Se determina entonces que el producto principal de pirolisis de PS es el estireno. Para los modelos de Friedman, KAS y Starink respectivamente la formación de estireno ocurre en el punto de conversión de 0,70, 0,88 y 0,75 para una tasa de calentamiento de 5 °C min⁻¹. Esto se corrobora con el valor de conversión en el punto de la temperatura máxima de degradación del PS para los modelos matemáticos de Friedman y Starink, sin embargo, el valor de conversión máxima para el modelo de KAS es de 0,7 de acuerdo a la temperatura máxima de degradación. Esto sugiere que este modelo no se ajusta de manera aceptable a la cinética del PS. Estos valores están expuestos en la tabla 13-3.

Los valores de conversión máxima varían en dependencia con el valor de la tasa de calentamiento, lo que significa que mientras mayor sea la tasa de calentamiento, el punto de conversión máxima

se logra más rápido y a una conversión menor. Sin embargo, el peso de la muestra influye también en la conversión del PS durante su degradación. Esto se observa en la tasa de calentamiento de 15 °C min⁻¹, considerando que la muestra para esta tasa de calentamiento tuvo un peso menor a las muestras de las tasas de 5 y 10 °C min⁻¹.

Tabla 13-3: Conversión máxima de PS

Tasa de calentamiento (°C min ⁻¹)	α Friedman	α KAS	α Starink
5	0.71	0.70	0.71
10	0.45	0.50	0.50
15	0.50	0.58	0.55

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

Aunque los valores de energía de activación y del factor pre exponencial están entre el rango aceptable según varios autores como se indica en la figura 3-6, existe una diferencia entre aquellos valores debido a varias razones. Una de estas razones se le atribuye a la variación de peso y tamaño de las muestras. Esto genera una alteración en los valores de los parámetros cinéticos ya que se considera conforme a Carrasco & Pagès, (1996), que la energía de activación esta proporcional con el peso molecular de la muestra. Pese a esto, debido a la naturaleza ya mencionada del poliestireno, este factor también toma influencia en la cinética química dando lugar a la dispersión de la energía de activación.

α	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$		
	AICM	Starink	Friedman
0.1	156	156 ± 17	175 ± 10
0.15	172	172 ± 13	198 ± 6
0.2	179	179 ± 10	196 ± 6
0.25	183	183 ± 7	198 ± 9
0.3	184	185 ± 6	191 ± 9
0.35	186	186 ± 5	192 ± 7
0.4	187	187 ± 4	187 ± 6
0.45	188	188 ± 4	188 ± 7
0.5	188	188 ± 4	189 ± 6
0.55	188	188 ± 4	188 ± 6
0.6	188	188 ± 5	188 ± 6
0.65	188	188 ± 5	188 ± 6
0.7	188	188 ± 5	186 ± 7
0.75	187	188 ± 5	187 ± 7
0.8	186	187 ± 7	184 ± 5
0.85	186	186 ± 8	195 ± 8
0.9	186	186 ± 10	187 ± 9

Figura 7-3: Valores de la energía de activación para poliestireno

Recuperado de: Majoni & Chaparadza, 2018

Otro factor que se considera es la posible inconsistencia en el flujo de volumen de nitrógeno en el TGA a medida que aumenta la temperatura de reacción. Esto trae como consecuencia cambios considerables en el peso de la muestra que está siendo degradado. Por último, se toma en cuenta

la cinética implicada en los modelos empleados para la determinación de los parámetros cinéticos, aunque, como se pudo observar, los valores de energía de activación y factor pre exponencial no tienen una variación considerable entre los dos modelos, se puede considerar que los valores son confiables para ambos modelos, pero, se debe analizar cual modelo se ajusta de mejor manera tras la evaluación del FOE (Carrasco & Pagès, 1996).

Los valores de energía de activación obtenidos por el método Starink indican una semejanza mayoritaria con el método Friedman, teniendo una margen de diferenciación de ± 3 . Esta es una observación que se debe tomar en cuenta para la determinación del modelo que identifique a la cinética de degradación del poliestireno reciclado en cuanto a los otros parámetros cinéticos. En la gráfica 3-8 se visualiza la variación de la energía de activación con respecto a la conversión para los tres métodos integrales. Las rectas muestran que, para todo el rango de degradación de PS, los valores obtenidos de E_a de los dos métodos, Friedman y Starink son esencialmente similares teniendo la misma tendencia de aumento lineal. Los valores de E_a para el método de KAS son un poco más altos.

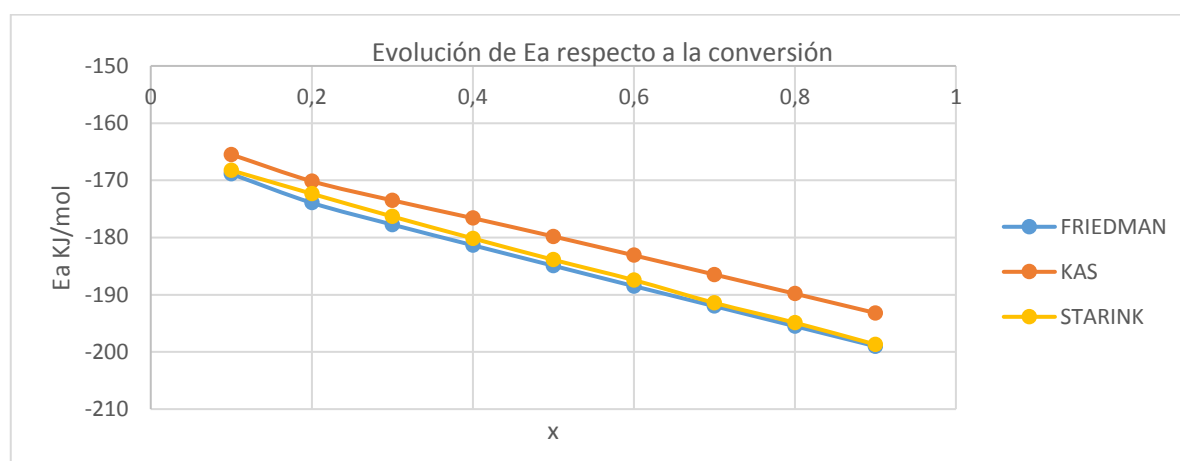


Gráfico 7-3: Evolución de E_a respecto a la conversión

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

En las tablas 3-9 al 3-11 se puede comparar los valores de la media del error absoluto, siendo que este valor fue ajustado de manera que está más cercano a 0 para ambos modelos cinéticos a las tres tasas de calentamiento estudiados. De esta forma, se puede resolver la optimización lineal de los modelos matemáticos estudiados. Visto esto de manera gráfica, las dos variables de optimización, que en este caso son los valores de FOE antes del ajuste matemático y después del ajuste por la prueba estadístico F relacionados con la gráfica DTG del poliestireno reciclado, se

trazan tras desplazarse del plano, obteniendo así una solución óptima en el primer punto en que ambos se intersecan (Urrutia, et al., 2008).

A continuación, se observan los desplazamientos entre las gráficas de DTG experimental y el DTG tras el ajuste matemático para obtener la minimización del FOE de los dos modelos estudiados con la finalidad de identificar cual modelo presenta un mejor ajuste frente a la derivada de pérdida de masa experimental.

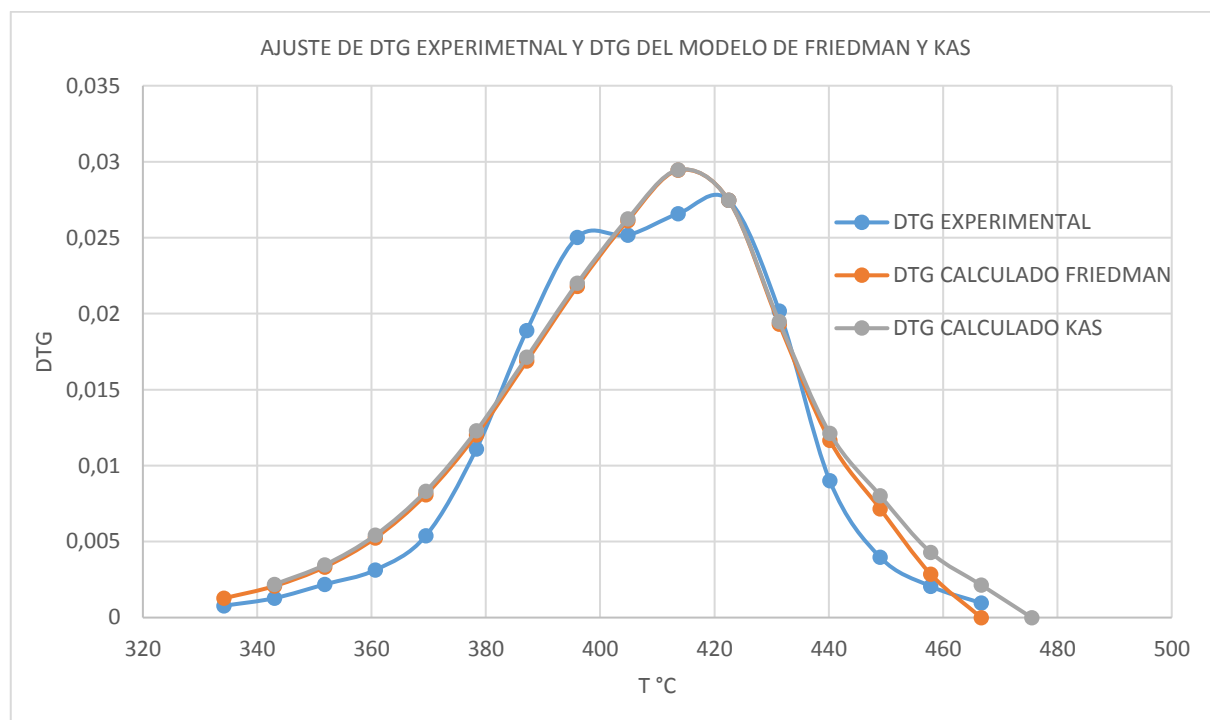


Gráfico 8-3: DTG modelo KAS vs. DTG modelo FRIEDMAN 5 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

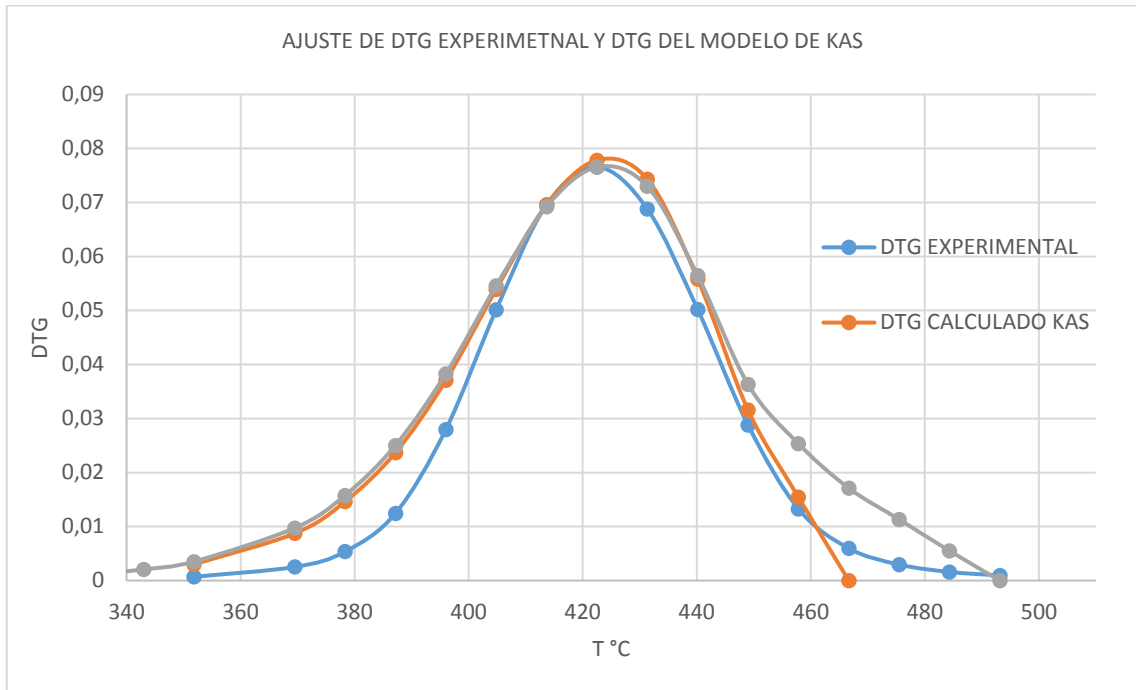


Gráfico 9-3: DTG modelo KAS vs. DTG modelo FRIEDMAN 10 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

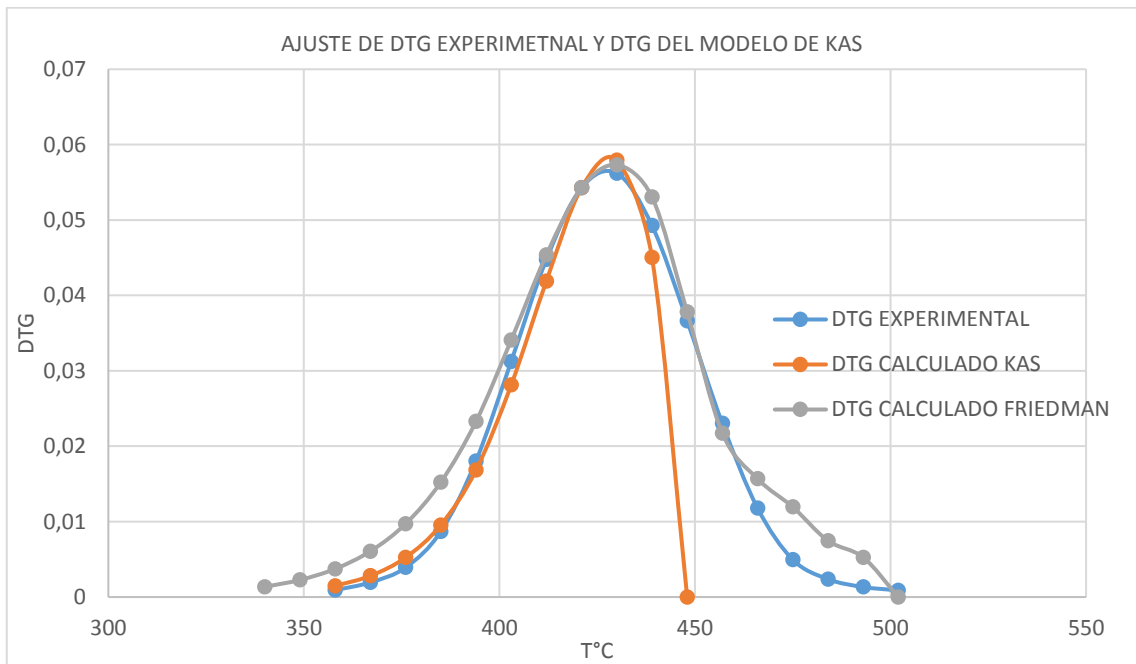


Gráfico 10-3: DTG modelo KAS vs. DTG modelo FRIEDMAN 15 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

La cinética de reacción de poliestireno reciclado se ajusta a los modelos matemáticos para una orden de reacción que sigue el mecanismo de reacción de escisión aleatoria, siendo en un rango de 0,9-1, indicando que éste es inversamente proporcional con la tasa de calentamiento. Estos

valores están en concordancia con los obtenidos por Majoni & Chaparadza, (2018) para poliestireno puro , los cuales están descritos en la siguiente tabla.

Tabla 14-3: Orden de reacción de la degradación térmica de PS

Tasa de calentamiento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	n Friedman	n KAS	n Teórico
5	0.99	0.97	1.06
10	0.96	0.94	0.91
15	0.91	0.89	0.92

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

Fuente: (Majoni & Chaparadza, 2018, p.13)

De acuerdo con las gráficas comparativas para las tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, se identifica para los tres casos que el modelo matemático que se ajusta de mejor manera al DTG experimental es el modelo matemático de Friedman.

Para una tasa de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ están presentes dos picos de temperatura máxima en el DTG experimental, lo cual es justificado por el mecanismo de reacción del poliestireno, pero para ambos modelos matemáticos, se ajusta esta desviación, indicando un solo pico de temperatura a los 417 $^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, después del pico más pronunciado el modelo de KAS es el que más se aleja del DTG experimental. En las dos siguientes graficas se observa que el modelo de Friedman se ajusta a la temperatura máxima de degradación experimental respecto al mismo valor de DTG experimental, mientras que el modelo de KAS indica el alcance a esta temperatura a un valor mayor de DTG, además el modelo KAS indica una variación de temperatura final de degradación de aproximadamente 35 $^{\circ}\text{C}$ y 51 $^{\circ}\text{C}$ para una tasa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ respectivamente , mientras que el modelo de Friedman indica una finalización de la degradación térmica a la misma temperatura experimental y esto define el ajuste apropiado. Esta desviación de temperatura según Donoso, (2019) es a causa de un requerimiento energético y tiempo de residencia necesario para la degradación térmica completa mayor que el que es estimado por el modelo.

Para el diseño y optimización de un proceso de pirolisis se requiere de un conocimiento real de la cinética del poliestireno, lo cual se tiene con el empleo de los tres modelos matemáticos, pero principalmente el modelo de Friedman para el cálculo de todos los parámetros cinéticos. Esto con la finalidad de lograr una recuperación significativa de energía. Debido a que el modelado cinético es una tarea desafiante a causa de la variedad de mecanismos de reacción existentes para los

polímeros como también la presencia de reacciones exotérmicas y endotérmicas, se ha visto la necesidad de realizar los análisis termogravimétricos (TGA) junto con los métodos espectroscópicos para obtener información sobre el proceso de descomposición térmica. Además, el empleo de dichos métodos permite la interpretación de la cinética de pirólisis y simular productos químicos o evolucionados que se generan durante una degradación isotérmica. Desde el punto de vista económica, resulta más factible realizar un proceso de pirólisis de un polímero que requiera de una menor energía de activación como es el caso del poliestireno reciclado en comparación con otros polímeros.

CONCLUSIONES

El mecanismo de reacción que sigue el poliestireno indica que las energías de disociación de enlaces de las cadenas de C-C en la columna principal son más bajas que los de C-C aromático de la cadena ramificada, lo que se comprueba en los valores iniciales de la energía de activación durante la conversión. Por lo tanto, la reacción de iniciación probablemente se origina de la ruptura del enlace C-C, y luego se procede a una reacción de escisión aleatoria. Además, de acuerdo con los valores de E_a obtenidos, se pudo determinar que el PS bajo estudio es sindiotáctico, indicando una estabilidad fuerte en comparación con los otros tipos de estructuras químicas de PS.

La caracterización de las muestras de poliestireno reciclado se realizó mediante pruebas cualitativas de solubilidad y densidad, y por la prueba FTIR, el cual indico la presencia de la cadena principal de C-C y la presencia del anillo aromático. El enlace C-H se observa a 2919.7cm^{-1} siendo el pico más alto entre el rango de $2846.42\text{-}3060.48\text{ cm}^{-1}$, el enlace C-C esta entre el rango de $1449\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. El grupo aromático junto con CH₂ se representó en un pico de 749.209 cm^{-1} y con otro de 693.284 cm^{-1} . Durante un proceso de degradación térmica, se produce la rotura de los enlaces de carbón C-C y se da lugar a la formación de radicales libres que reaccionan con el poliestireno y así producir radicales de cadena corta.

Se realizó el análisis termogravimétrico del poliestireno reciclado a las tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹. Se registraron los parámetros térmicos en los puntos característicos de la degradación térmica del poliestireno y los resultados del análisis termogravimétrico muestran que la conversión de la muestra para las tres tasas de calentamiento ocurren a temperaturas que son directamente proporcionales, es decir, en cuanto aumenta la tasa de calentamiento, hay un aumento en la temperatura inicial y máxima de degradación, mientras que existe a su vez una disminución en la variación de masa de la muestra. Las curvas del DTG en nitrógeno tienen un pico endotérmico bien definido, característicos para los mecanismos típicos de despolimerización, centrado en son 421, 422.5 y 427 °C .

El empleo de los modelos cinéticos integrales de Friedman, Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) y Starink permitieron calcular y evaluar los parámetros cinéticos de degradación de poliestireno reciclado. Al utilizar los métodos isotérmicos se pudo observar que los modelos de reacción de orden en un intervalo de 0,9-1 se ajustan mejor a los datos del análisis termogravimétrico debido

a la naturaleza del poliestireno al considerar que este sigue una reacción de escisión aleatoria durante su conversión. La cinética de degradación indica que, en un alto grado de conversión, para los tres modelos cinéticos, los valores de energía de activación aumentan en una atmosfera inerte de nitrógeno.

Debido a los ajustes matemáticos ante la integral de Arrhenius por la que se caracteriza el método Starink, se considera que este método da una buena comprensión del verdadero valor de la energía de activación del poliestireno reciclado, lo cual es comprobado por su valor del coeficiente de regresión lineal cercano a 1. Tomando esto en cuenta se realizó un análisis comparativo entre los valores de energía de activación calculada por los tres métodos integrales y se determinó que el modelo matemático que se ajustó de mejor manera a la cinética del poliestireno reciclado es el método de Friedman, registrando los valores de R^2 significativamente altos para las tres tasas de calentamiento. Los valores de la energía de activación para las tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹ son de 174, 193 y 188 kJ mol⁻¹ y los valores del factor pre exponencial son de 1.344E+12, 4.775E+13 y 4.307E+12 s⁻¹ respectivamente.

Después de realizar un ajuste de datos termogravimétricos mediante la utilización del Solver de Excel, se visualizó el desplazamiento del DTG experimental, y el obtenido a partir de los modelos de Friedman y KAS ya que la estructura matemática del método Starink solo permite el cálculo de la energía de activación. Para las tres tasas de calentamiento se observa que el modelo de Friedman es el que se ajusta de mejor manera a la curva DTG experimental, indicando que para una orden de reacción de 0,9-1 que sigue el mecanismo de reacción de escisión aleatoria, el método de Friedman es el método que se acopla de mejor manera. El modelo de KAS es el que más se aleja del DTG experimental sugiriendo un requerimiento energético y tiempo de residencia mayor al necesario para la degradación térmica completa.

RECOMENDACIONES

La preparación de las muestras de polímero debe ser caracterizados mediante métodos que permitan la evaluación de las especies presentes en dichas muestras, como son las pruebas FTIR y espectroscopias. Cuando la muestra es sólida se deben obtener submuestras homogéneas y representativas de diferentes puntos de la muestra para tener un análisis que considere todas las subespecies.

Debido a la alta sensibilidad que tiene la micro balanza del equipo TGA se debe considerar el estado físico de la muestra que será sometida a las condiciones específicas del análisis termogravimétrico. En caso de tener una muestra sólida, se debe tener una relación entre la masa y el tamaño que se acople uniformemente en el contenedor de la micro balanza, para tener una medición precisa de la variación de masa durante la conversión. Se considera que la masa óptima que debe tener una muestra es entre 10 mg y 20 mg.

Se deben considerar todos los factores que influyen en una degradación térmica del polímero a estudiar, comenzando por el estudio del mecanismo de reacción que este presenta ante temperaturas altas, aquellas que se denominan temperatura máxima de degradación, ya que es en este punto donde la rotura de enlaces es alta, así como también la formación de enlaces nuevos que dan lugar a los productos y subproductos de pirolisis, aquellos que varían de acuerdo con la naturaleza de degradación del polímero.

Además, se debe tener presente las condiciones ideales a programar para que la degradación térmica no se vea afectada. Por ejemplo, el uso de diferentes gases inertes proporciona resultados diferentes debido a la formación de gases que pueden reaccionar con el oxígeno, nitrógeno, etc. Es de vital importancia tener un entendimiento general del efecto que tiene la temperatura y tiempo de residencia con la conversión total de la muestra sometida a condiciones del TGA, para así tener una idea clara y una conceptualización de las termogramas y sus picos característicos.

Para un análisis económico completo de la pirolisis de poliestireno se debe evaluar los residuos generados en la degradación térmica con el propósito de identificar los productos generados en relación con las tasas de calentamiento empleados, y llegar a determinaciones concisas de

temperatura optima, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento que permita la obtención de productos aptos para la combustión.

GLOSARIO

Análisis termogravimétrico: En el análisis termogravimétrico, se toma como dato la pérdida de peso de una muestra en relación con el incremento de la temperatura (25C-100 °C) o del tiempo, bajo parámetros controladas de velocidad o tasas de calentamiento (0-200 $Kmin^{-1}$) y diferentes atmósferas de reacción, las cuales pueden ser nitrógeno, helio, aire estático, etc (Widmann, 2001, p.1).

Constante de velocidad: Constante representado por la letra k, que relaciona la velocidad con las concentraciones de los reactivos en la ecuación de velocidad (Viruela et al., 2010, p.3).

Curva de análisis termogravimétrico: La curva TGA es aquella donde se registran las mediciones del TGA. En esta curva la masa se traza en la ordenada y la temperatura o el tiempo en la abscisa (Widmann, 2001, p.2).

Degradación térmica: La degradación es todo cambio en las propiedades de un material, afectándolo física, química y (o) mecánicamente. En otras palabras, en los polímeros, la degradación hace referencia al cambio de las propiedades físicas que es causada por las reacciones que rompen sus enlaces (Posada, 2012, p. 71)

Ecuación de velocidad: Es la ecuación que relaciona la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos (Viruela et al., 2010, p.3).

Energía de activación: La energía de activación es la energía necesaria para que los reactivos formen el complejo activado durante una reacción y representa la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que tenga lugar la reacción (Hiru.eus, 2016).

Gasificación: Es un procedimiento de alto consumo energético, el cual somete a residuos en estado sólido a temperaturas elevadas (sobre los 600 °C) en un ambiente con niveles de oxígeno bajos. La conversión da lugar en la parte que esté formado a base de carbono, a gas de síntesis mientras que el renanamente solido es convertido en escoria, ceniza o residuo de carbón. (GAIA, 2017, p.4).

Pirólisis térmico: La pirólisis es un proceso termoquímico, en el cual la materia prima (residuos plásticos) pasan por un calentamiento en ausencia de oxígeno en donde se rompe la cadena de hidrocarburos en cadenas intermedias y más pequeñas (Klug, 2012, p.39).

Poliestireno de Alto impacto: El poliestireno de alto impacto fue creado con el propósito de mejorar la resistencia mecánica del material, mediante la adición en la polimerización hasta un 14% de caucho (Centro de Información Técnica (CIT), 2011, p.3).

Reciclaje primario o re-extrusión: Consiste en la realización de operaciones mecánicas para obtener un producto de material similar que el producto original. Este reciclado se aplica para el aprovechamiento de recortes de las plantas de producción y transformación, especialmente de las plantas productoras de plásticos ya que este reciclaje permite el aprovechamiento de residuos generando una disminución en el costo de material primas (Arandes et al., 2004, p.31)

Reciclaje secundario o mecánico: Se centra en la realización de procesos físicos que como resultado no altera la estructura química de los mismos. Los plásticos utilizados son convertidos en diferentes formas de su forma original mediante tratamientos térmicos, generalmente en pellets, perfiles o madera plástica. Se estima que solamente un 20% de los plásticos tienen las características adecuadas para poder ser reciclados de esta manera (Vazquez et al., 2016, p.8)

Reciclaje terciario o reciclaje químico: Este tipo de reciclaje se centra en el cambio de estructura de los plásticos mediante la fragmentación de las moléculas para formar nuevas similares o diferentes a los de los monómeros originales. Este es un proceso llevado a cabo con condiciones de temperatura específicas, en donde calor es suministrado a los plásticos y en el cual se tiene un control en la cantidad de oxígeno utilizado al igual que en el uso de catalizadores (Vazquez et al., 2016, p.9)

Orden de reacción: El orden de reacción es el factor exponencial que acompaña a la concentración (o cualquier propiedad que se está midiendo, ej. Presión) en la ecuación de velocidad, el cual no está relacionado con la estequiometría de la reacción (Viruela et al., 2010, p.3).

Termoplástico: Los plásticos termoplásticos se funden con el calor debido a su formación por cadenas lineales y ramificadas de hidrocarburos, y mantiene un estado sólido al enfriarse pudiendo adoptar nuevas formas. Estos plásticos mantienen su composición y propiedades independientemente del número de veces que éste sea procesado (Vazquez et al., 2016, p.3).

BIBLIOGRAFÍA

ABDULLAH, N., NOVIANTI, A., HAKIM, I., PUTRA, N., & KOESTOER, R. *Influence of temperature on conversion of plastics waste (polystyrene) to liquid oil using pyrolysis process.* Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2018.

AGUILAR, J. M. Los polímeros sintéticos en el siglo XX. *Fondo de Cultura Económica*, 2 (La Ciencia para Todos), (2001), (México) pp: 9–34.

ARANDES, J., BILBAO, J., & LÓPEZ, D. Reciclado de residuos plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(1), (2004), pp: 31.

ARANGO, M., ERIKA, A., & FARID, C. *Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula.* Universidad Pontificia Bolivariana, (2015), (España) pp: 8-10.

ARANZAZU, L. M., CÁRDENAS, P. V., CÁRDENAS, J. M., GAVIRIA, G. H., ROJAS, A. F., & CARRERO, J. I. “Kinetic Models of Polymer Thermal Decomposition: a Review”. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín* [en línea], 2013, (Medellín), 12(23), pp: 113–129. [Consulta: 12 de mayo 2020]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-33242013000200010&lng=en&nrm=iso&tlng=es

ARRIETA, M. P., LÓPEZ, J., FERRÁNDIZ, S., & PARRES, F. “Aplicación de modelos matemáticos para el estudio de degradación térmica de polímeros”. *Modelling in Science Education and Learning* [en línea], 2013, (Italia), 6(11), p.119. [Consulta: 15 de mayo 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.4995/msel.2013.1989>

BELTRÁN, M. Estructura y propiedades de los polímeros. *Polímeros*, 2011, pp:1–54.

BLANCO, I., ABATE, L., BOTTINO, F. A., & BOTTINO, P. “Thermal behaviour of a series of novel aliphatic bridged polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs)/polystyrene (PS) nanocomposites: The influence of the bridge length on the resistance to thermal degradation”. *Polymer*

Degradation and Stability [en línea]. 2014, (Italia), 102(1), pp:132–137. [Consulta: 24 de junio 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.029>

BLANCO, I., & BOTTINO, F. A. “Kinetics of degradation and thermal behaviour of branched hepta phenyl POSS / PS nanocomposites”. *Polymer Degradation and Stability* [en línea]. 2016, (Italia), 129(1), pp: 374–379. [Consulta: 26 de julio 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.005>

BONET, J. “Procesos de gasificación aplicados a los residuos plásticos”. *Valladolid*, (2011), pp: 112-116

BRIDGEWATER, A. “Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook”. *Newbury : Cpl Press, 2008, 2*, pp:12-54

BRITO, M., ROMERO, I. A., GUERRA, E. F., PARA, J., & TAPIA, R. *Papel de la modelación matemática en la formación de los ingenieros // Role of mathematical modeling in the training of engineers. 14(2)*. Ingeniería Mecánica, 2011, pp:129–139.

BUEKENS, A. “Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels”. Ed: Ohn Wiley & Sons, Ltd, (2006), (Belgium), pp:18-54

CARRASCO, F., & PAGÈS, P. “Thermogravimetric analysis of polystyrene: Influence of sample weight and heating rate on thermal and kinetic parameters”. *Journal of Applied Polymer Science* [en línea], 1996, (España), 61(1), pp: 187–197. [Consulta: 30 de junio 2020]. Disponible en: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19960705\)61:1<187::aid-app20>3.3.co;2-1](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19960705)61:1<187::aid-app20>3.3.co;2-1)

CENTRO DE INFORMACIÓN TÉCNICA (CIT). *Poliestireno características y ventajas al medio ambiente. 38*. Revista Ecoplas, 2011, pp: 1–16.

CHEN, K., HARRIS, K., & VYAZOVKIN, S. “Tacticity as a factor contributing to the thermal stability of polystyrene”. *Macromolecular Chemistry and Physics* [en línea], 2007, 208(23), pp: 2525–2532. [Consulta: 17 de julio 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/macp.200700426>

CONESA, J. *Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados*. Alicante: Universidad de Alicante, (1996).

CONTRERAS, F. Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un reactor semi-batch (Trabajo de titulación) (Tercer grado). Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, (Santiago de Chile-Chile), 2014, pp:20-89

CRUZ, M. *Solubilidad de los disolventes con los plásticos*, 2013, [16 de septiembre 2020]. Disponible en: <https://es.slideshare.net/maurajudithcruzari/solubilidad-de-los-disolventes-con-los-plasticos-1>

DONOSO, C. Evaluación de la reacción de descomposición térmica de plásticos de polipropileno reciclado como fuente alternativa de combustibles (Trabajo de titulación) (Tercer grado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, (Riobamba-Ecuador). 2019, p: 33.

ESCUELA COLOMBIANA DE INGENIERIA. Plásticos protocolo Curso de Procesos de Manufactura. 2007, Facultad ingeniería industrial laboratorio de producción, pp:23-67

FUENTES, E. G., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., LÓPEZ-FONSECA, R., GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I., & GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. “Polystyrene Thermal and Catalytic Degradation Mechanisms Under Hydrocracking Conditions”. *Avances En Ciencia e Ingeniería* [en línea], 2012, (Chile), 3(3), pp: 69–81. [Consulta: 25 de junio 2020]. Disponible en: http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

GAIA. *Gasificación y pirólisis de residuos: procedimientos de alto riesgo y baja rentabilidad para el tratamiento de residuos*, 2017, pp:7-15

GRAUSE, G., ISHIBASHI, J., KAMEDA, T., BHASKAR, T., & YOSHIOKA, T. “Kinetic studies of the decomposition of flame retardant containing high-impact polystyrene”. *Polymer Degradation and Stability* [en línea], 2010, (Japón), 95(6), pp: 1129–1137. [Consulta: 11 de junio 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.02.008>

GUALÁN, J. “La educación ambiental en la caracterización y aprovechamiento de residuos sólidos en el Mercado de Santa Clara-DMQ, período 2016 -2017”. Universidad Central Del Ecuador [en línea],

2017, (Ecuador). p: 31. [Consulta: 28 de mayo 2020]. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/11524/1/T-UCE-0010-1856.pdf>

GUIDA, M., BOUAIK, H., EL MOUDEN, L., MOUBARIK, A., ABOULKAS, A., EL HARFI, K., & HANNIOUI, A. “Utilization of Starink Approach and Avrami Theory to Evaluate the Kinetic Parameters of the Pyrolysis of Olive Mill Solid Waste and Olive Mill Wastewater”. *Journal of Advanced Chemical Engineering* [en línea], 2017, (Africa), 07(01), pp: 1–8. [Consulta: 13 de mayo 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000155>

HERNÁNDEZ, R. Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados (Trabajo de maestría). Universidad de Alicante, Facultad de Ciencias, Alicante, 2007. pp: 100-220

HIRU.EUS. *Energía De Activación. Ecuación De Arrhenius. Catálisis*, 2016, [Consulta: 14 de agosto 2020]. Disponible en: <https://www.hiru.eus/es/quimica/energia-de-activacion-ecuacion-de-arrhenius-catalisis>

HUANG, J., LI, X., MENG, H., TONG, H., CAI, X., & LIU, J. “Studies on pyrolysis mechanisms of syndiotactic polystyrene using DFT method”. *Chemical Physics Letters* [en línea], 2020, (China), 747 [Consulta 21 de abril 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137334>

INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA T CENSOS (INEC). *Información Ambiental en Hogares*, 2016, [Consulta: 13 de julio 2020]. Disponible en: https://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/webinec/Encuestas_Ambientales/Hogares/Hogares_2016/Documento%20tecnico.pdf

JORDÁN, W., & ZURITA, P. Diseño y construcción de un reactor de pirólisis térmica, para el aprovechamiento de residuos plásticos de polipropileno, generados en la ESPOCH (Trabajo de titulación) (Tercer grado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, (Riobamba-Ecuador), 2018. pp: 20-40

KLUG, M. “Pirólisis un proceso para derretir la biomasa”. *Revista de Química PUCP*, 26, 1-2, (2012), (Perú) pp: 37-40.

LECLERC, P., DOUCET, J., & CHAOUKI, J. “Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Development of a microwave thermogravimetric analyzer and its application on polystyrene microwave pyrolysis kinetics”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [en línea], 2018, (Canada), pp: 1-9. [Consulta: 06 de agosto 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.01.008>

LIBERA. *Impacto del abandono del plástico en la naturaleza*. Ecoembes, (2016) pp: 1-15.

LÓPEZ, D. *Craqueo térmico y catalítico de plásticos disueltos en un aceite de ciclo ligero*. Ed.Universidad Nacional de Ingeniería Nicaragua, 2013, pp:15-76

MAJONI, S., & CHAPARADZA, A. “Thermal degradation kinetic study of polystyrene/organophosphate composite”. *Thermochimica Acta* [en línea], 2018, (Estados Unidos) 66(2), pp: 8–15. [Consulta: 20 de agosto 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.02.001>

MANALS, E., PENEDO, M., & GIRALT, G. *Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales, 2011, p:3, [Consulta: 14 de julio 2020]. Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852011000200005*

MARTÍNEZ, A. *El reciclaje en Ecuador*. (2019), (Ecuador), pp:2-4. [Consulta: 3 de septiembre 2020]. Disponible en: <https://ww2.elmercurio.com.ec/2019/02/26/el-reciclaje-en-ecuador/>

MANCHENO, M., ASTUDILLO, S., ARÉVALO, P., MALO, I., NARANJO, T., & ESPINOZA, J. “Aprovechamiento energético de residuos plásticos obteniendo combustibles líquidos, por medio del proceso de pirólisis”. *La Granja* [en línea], 2016, (Ecuador) 23(1), pp: 53–59. [Consulta: 21 de julio 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.17163/lgr.n23.2016.06>

MARTÍNEZ, C. “Poliestireno Expandido (EPS) y su problemática ambiental”. *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco*. (2013), (México), pp: 63-65.

MELGAR, A., BORGE, D., & PÉREZ, J. “Estudio cinético del proceso de devolatilización de biomasa lignocelulósica mediante análisis termogravimétrico para tamaños de partícula de 2 A 19 mm”. *Universidad Nacional de Colombia Colombia*, (2008), (España), pp: 123-131.

MILLAN, T. (2014). Estudio de Factibilidad Técnica y Económica de una Planta de Pirolisis para la Valorización Energética de Residuos Sólidos Urbanos en el Distrito Federal (Trabajo de titulación) (Tercer grado). Universidad Autonoma Metropolitana, (D.F-México), 2014, pp: 2-58.

MINISTERIO DEL AMBIENTE. *Priorización para la Secretaría Nacional de Planificación (SENPLADES) del Proyecto: Gestión Integral de Desechos Sólidos*, (2013), (Ecuador) pp:2-3. [Consulta:5 de junio 2020]. Disponible en: <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2015/07/PNGIDS1.pdf>

MINISTERIO DEL AMBIENTE Y AGUA. *Ministerio del ambiente y agua*. Obtenido de MAE entregó estudio de Pre- inversión para Gestión Integral de Desechos Sólidos del cantón Durán (Guayas), (2013), (Ecuador), pp:2-3. [Consulta: 2 de junio 2020]. Disponible en: <https://www.ambiente.gob.ec/mae-entregó-estudio-de-pre-inversion-para-gestion-integral-de-desechos-solidos-del-canton-duran-guayas/>

NISAR, J., ALI, G., SHAH, A., IQBAL, M., KHAN, R. A., SIRAJUDDIN, ANWAR, F., ULLAH, R., & AKHTER, M. S. “Fuel production from waste polystyrene via pyrolysis: Kinetics and products distribution”. *Waste Management* [en línea], 2019, (Pakistan) 88, pp: 236–247. [Consulta: 15 de junio 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.035>

NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 2634. *Instituto Ecuatoriano de Normalización*, 2012.

NUÑEZ, R. Obtención decombustible a partir de la pirólisis térmica de poliestireno reciclado (Trabajo de titulación) (Tercer grado). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, (Riobamba-Ecuador), 2018, pp:1-90. Disponible en: http://bibliotecas.espech.edu.ec/cgi-bin/koha/opac-search.pl?q=ccl=su%3A%22PRESION%22%20and%20itype%3ATS&offset=40&sort_by=relevanc e_dsc

ÖZSIN, G., & PÜTÜN, A. E. “Insights into pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and polystyrene: Thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analysis”. *Energy Conversion and Management* [en línea], 2017, (Turquia) 149, pp: 675–685. [Consulta: 13 de agosto 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.059>

PARK, K. B., JEONG, Y. S., GUZELCIFTCI, B., & KIM, J. S. “Two-stage pyrolysis of polystyrene: Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes”. *Applied Energy* [en línea], 2020, (Korea) 259, pp: 114-240. [Consulta: 10 de agosto 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114240>

PETERSON, J. D., VYAZOVKIN, S., & WIGHT, C. A. “Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene)”. *Macromolecular Chemistry and Physics* [en línea], 2001, (Estados Unidos) 202(6), pp:775–784. [Consulta: 23 de agosto 2020]. Disponible en: [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6<775::AID-MACP775>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010301)202:6<775::AID-MACP775>3.0.CO;2-G)

PON, J. “Instrumentos para la implementación efectiva y coherente de la dimensión ambiental de la agenda de desarrollo”. *Comisión Económica Para América Latina y El Caribe* [en línea], 2019, (Costa Rica) 102. [Consulta: 15 de septiembre 2020]. Disponible en: https://www.cepal.org/sites/default/files/presentations/gestion_de_residuos_-_jordi_pon.pdf

POSADA, B. “La degradacion de plásticos”. *Revista Universidad Eafit*, 94, (2012), (Colombia), pp: 67-86

PRATHIBA, R., SHRUTHI, M., & MIRANDA, L. Pyrolysis of polystyrene waste in the presence of activated carbon in conventional and microwave heating using modified thermocouple. *Waste Management* [en línea], 2018, (India) 76, pp: 528–536. [Consulta: 02 de septiembre 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.029>

QUIROZ, E. T., & BELLÓN, O. “Simulación de un sistema de control de temperatura en un reactor de pirólisis de residuos plásticos urbanos”. *Ingenium*, 18, 36 (2017), (Colombia), pp: 110–127.

ROJAS, A. *Análisis Termogravimétrico y Estudio Cinético de la Pirólisis de Residuos Sólidos Veterinarios*, 2016, pp:15-54. [Consulta: 4 de julio 2020]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-750X2016000300003

ROMERO, M. “Expresiones analíticas de los modelos cinéticos para la reducción a temperatura programada en la ecuación generalizada de Kissinger”. *Instituto Superior Minero Metalúrgico*, (2004), pp: 79–82.

RONDÓN, J. Estudios con películas de quitosano y ácidos carboxílicos obtenidos de fuentes naturales (Trabajo de titulación) (Tercer grado). Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, (Merida-Venezuela), 2014. pp:5-89

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ. *Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas*, (2019), pp:109–117.

URRUTIA, G., ALCERRECA, J., & ORDAZ, M. Programación lineal con espacios covariante y contra variante. Una perspectiva física y matemática Linear programming in covariant and contravariant manifolds. A physical and mathematical perspective. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 2008, pp:185–204.

VAZQUEZ, A., ESPINOSA, R., MARGARITA, B., & VELASCO, M. “Reciclaje de plásticos Water treatment”. *Degradation of plastics View project* [en línea], 2016, (Ecuador) 23, pp: 53-58. [Consulta: 1 de septiembre 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4440.1527>

VELANDIA, J. “Identificación de polímeros por espectroscopia infrarroja”. *Revista Ontare*, (2017), (Colombia) 5, pp:115–140.

VIRUELA, R., CLARA, G., & REMEDIOS, G. Cinética. *Laboratorio Química Física I*, (2010), pp: 2-9

WANG, F., CHANG, L., HU, Y., WU, G., & LIU, H. “Synthesis and properties of in-situ bulk high impact polystyrene toughened by high cis-1,4 polybutadiene”. *Polymers* [en línea], 2019, (China)

11(5), pp: 153-160. [Consulta: 4 de septiembre 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/polym11050791>

WEERDT, L. DE, SASAO, T., COMPERNOLLE, T., PASSEL, S. VAN, & JAEGER, S. “Resources , Conservation & Recycling The effect of waste incineration taxation on industrial plastic waste generation : A panel analysis”. *Resources, Conservation & Recycling* [en línea], 2020, (Japón) *157*(1), pp:1-9. [Consulta: 2 de agosto 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104717>

WIDMANN, G. Información TA: Interpretación de curvas TGA. *UserCom*, (2001), pp: 1–20.

ZAMBRANO, A. Aproximación Conceptual al Análisis Térmico y sus Principales Aplicaciones (Trabajo de titulación) (Maestría). Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, (Bogotá-Colombia), 2014, pp: 1–92. Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/50615/>

ANEXOS

ANEXO A: TGA y DTG SIMULTANEO DE PS RECICLADO

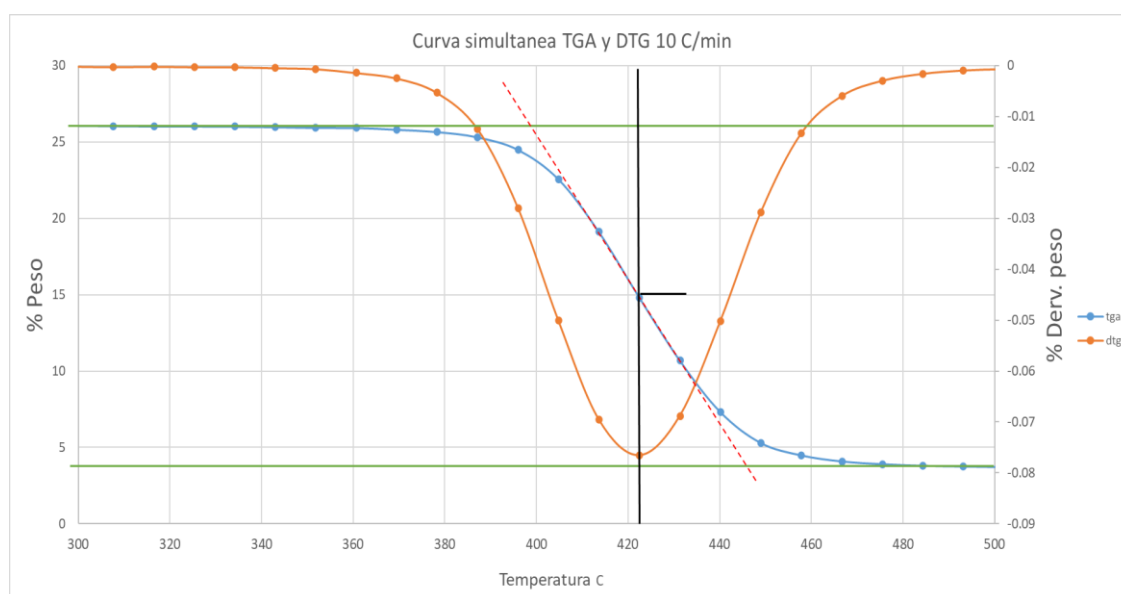


Gráfico 1-A: Curva simultánea de TGA y DTG 10 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

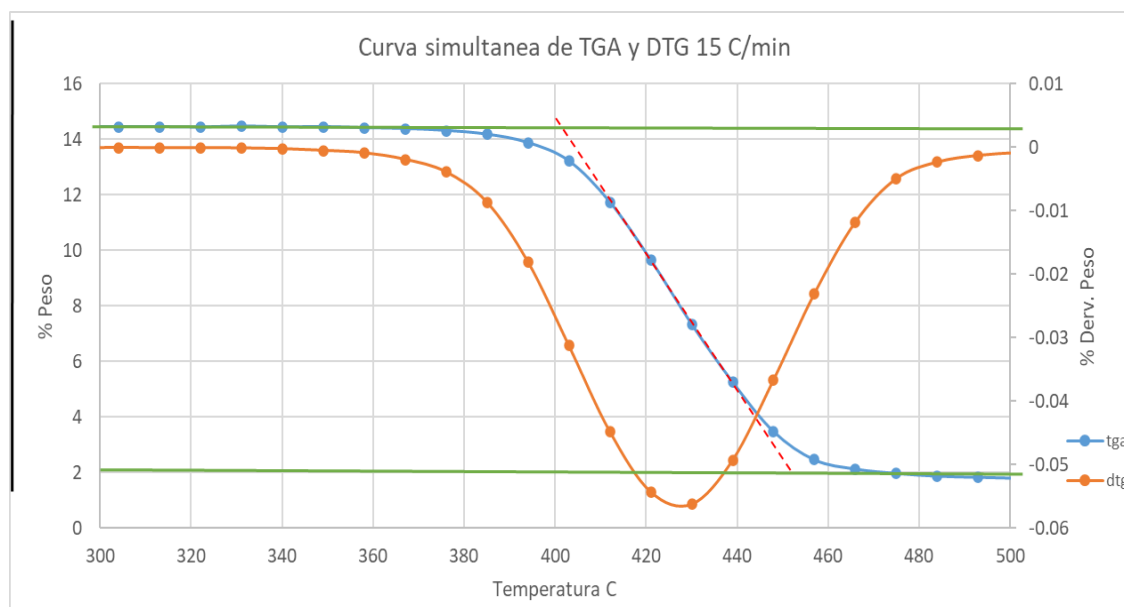


Gráfico 2-A: Curva simultánea de TGA y DTG 15 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

ANEXO B: Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo Friedman

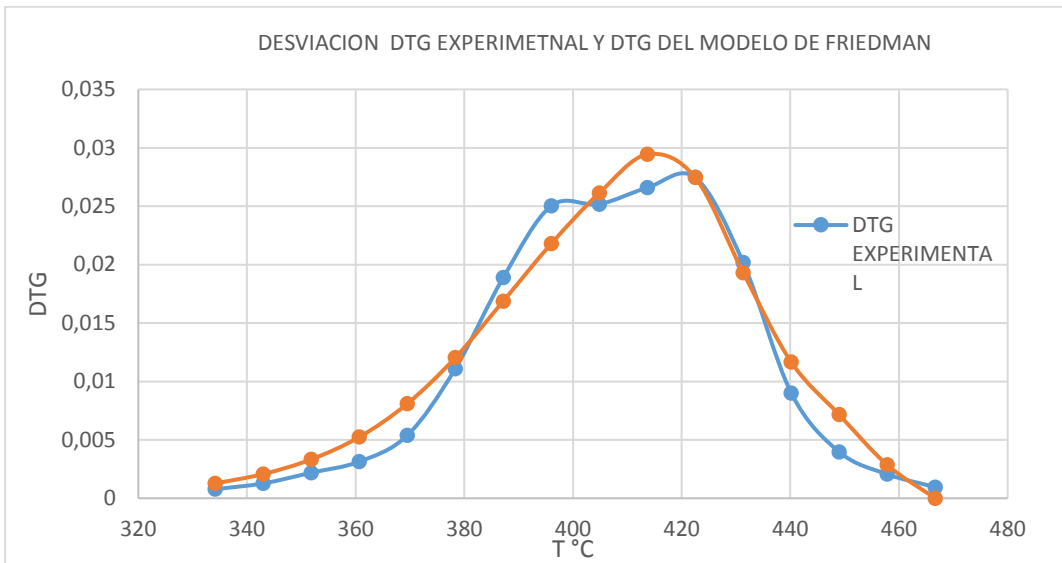


Gráfico 1-B: Desviación de DTG experimental y DTG del modelo de Friedman a 5 °C min^{-1}

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020

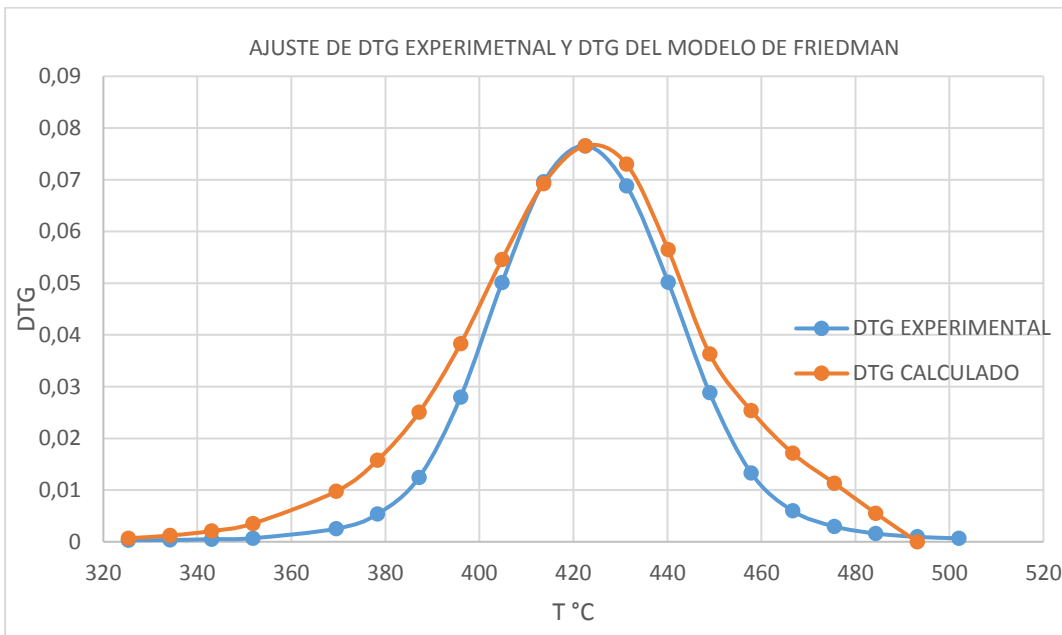


Gráfico 2-B: DTG experimental vs. DTG calculado modelo FRIEDMAN 10 °C min^{-1}

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

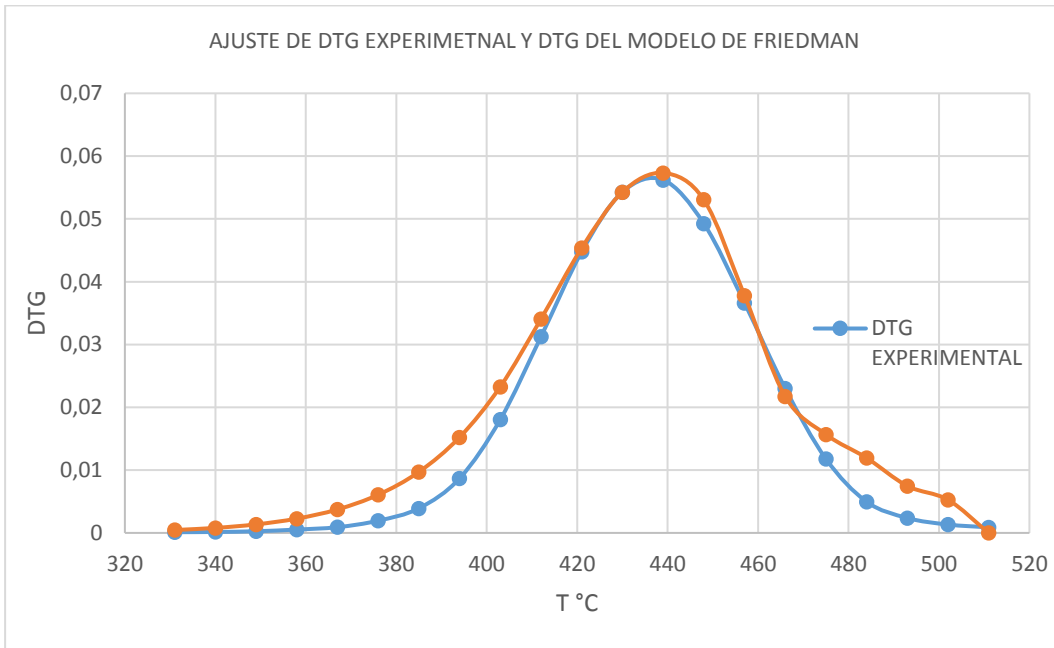


Gráfico 3-B. DTG experimental vs. DTG calculado modelo FRIEDMAN 15 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

ANEXO C: Desviación DTG experimental vs DTG calculado con el Modelo KAS

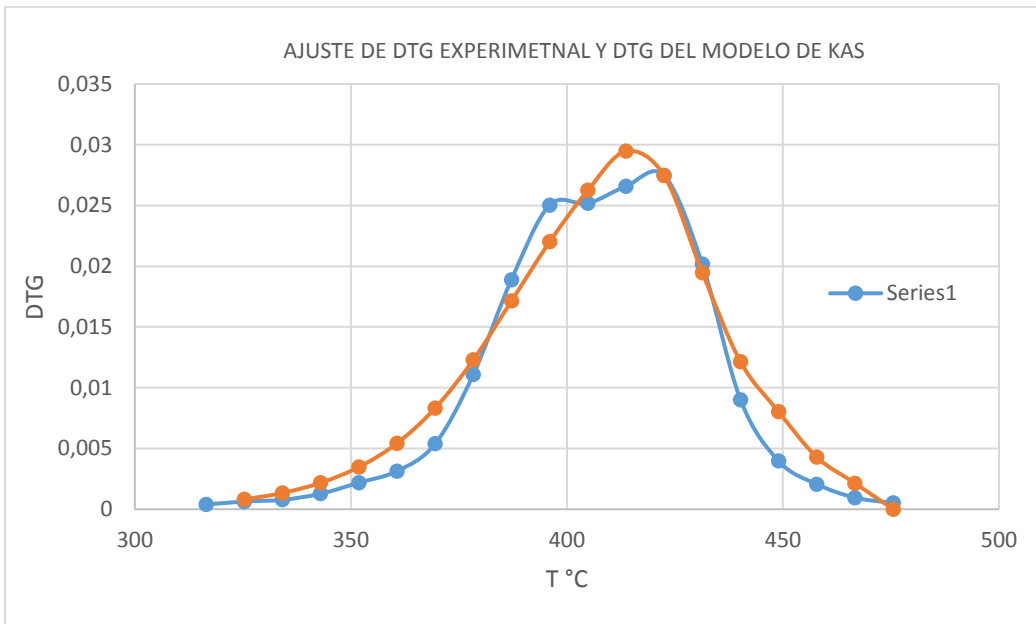


Gráfico 1- C: DTG experimental vs. DTG calculado modelo KAS 5 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

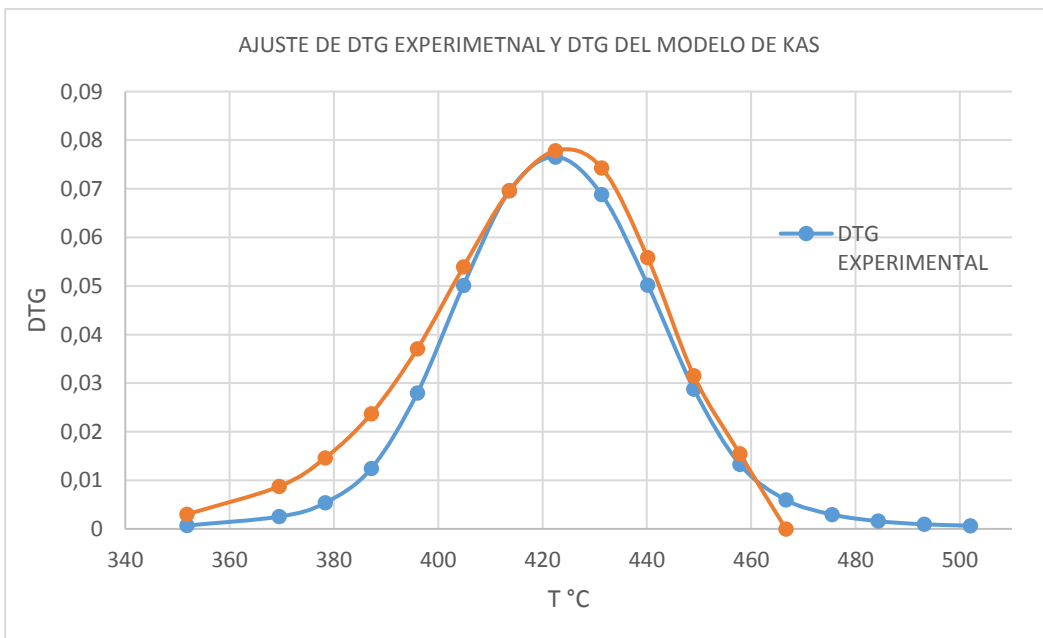


Gráfico 2- C: DTG experimental vs. DTG calculado modelo KAS 10 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.

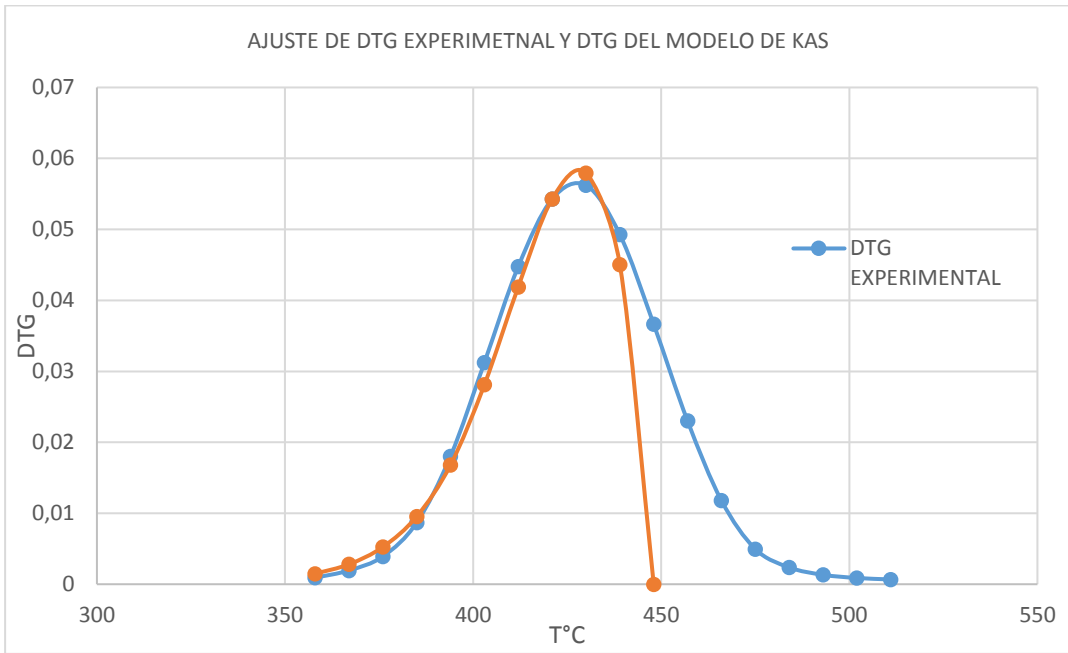


Gráfico 3-C: DTG experimental vs. DTG calculado modelo KAS 15 °C min⁻¹

Realizado por: Samaniego, Ashlyn, 2020.



**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: 27 / 01 / 2021

INFORMACIÓN DE LA AUTORA
Nombres – Apellidos: ASHLYN LOURYN SAMANIEGO PEÑARANDA
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: CIENCIAS
Carrera: INGENIERÍA QUÍMICA
Título a optar: INGENIERA QUÍMICA
f. Analista de Biblioteca responsable:



Firmado electrónicamente por:
**ELIZABETH
FERNANDA AREVALO
MEDINA**

