



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMODINÁMICOS EN
LA DEGRACIÓN DE MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y
POLIESTIRENO A TRES TASAS DE CALENTAMIENTO**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: JORDAN JOEL CASTILLO PROAÑO

DIRECTOR: ING. PAÚL GUSTAVO PALMAY PAREDES MSc.

Riobamba – Ecuador

2022

© 2022, **Jordan Joel Castillo Proaño**

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

Yo, JORDAN JOEL CASTILLO PROAÑO, declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Aquellos textos de otras fuentes están correctamente citados y referenciados.

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

Riobamba, 03 de Junio del 2022



Jordan Joel Castillo Proaño

C.I.: 080379195-3

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: el Trabajo de Integración Curricular: Tipo: Proyecto de Investigación, **DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMODINÁMICOS EN LA DEGRADACIÓN DE MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO A TRES TASAS DE CALENTAMIENTO** realizado por el señor: **JORDAN JOEL CASTILLO PROAÑO** ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo de integración curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal autorizada su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. Adrián Alejandro Rodríguez Pinos Mgs. PRESIDENTE DEL TRIBUNAL	 _____	2022-06-03
Ing. Paúl Gustavo Palmay Paredes MSc. DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR	 _____	2022-06-03
Ing. Marco Raúl Chuiza Rojas Mgs. MIEMBRO DE TRIBUNAL	 _____	2022-06-03

DEDICATORIA

A mis padres, por aparte de darme su cariño, han sido mis amigos, mi fe, mi razón de ser, mis motivos y mi todo, moldeando así y dándole forma a un buen chico con metas claras, con propósitos definidos, valores establecidos. Considerando mucho las horas dedicadas a mí, su paciencia y dedicación. También, a mi otro gran impulso que son mis hermanos, gracias a ellos he podido comprender el valor del trabajo duro, del esfuerzo, el amor que han tenido hacia mí y lo mucho que me han cuidado desde que yo era un bebé y lo que me han enseñado mediante su ejemplo. A mis abuelitas, que son las mujeres más fuertes, trabajadoras, predispuestas y muy amorosas. He tomado el cómo ellas han sabido trabajar duro, honradamente, esforzándose día a día y gracias a ellas es que he podido, trabajar en mis momentos libres, he sabido ganarme la vida, he aprendido a valorar cada centavo y ganarme las cosas por mi cuenta. Todo lo que ellos les han enseñado a sus hijos me ha dado unos padres súper que geniales, que han sido mi motor, mi razón, mi motivo, mi amor y mi impulso para todo.

A ellos, además de dedicarles este trabajo, les dedico mis triunfos, mis sueños, mis años de mucho esfuerzo, con cada pequeña meta que he cumplido, porque significa un pequeño paso para mí, pero un paso gigante en mi vida de un camino aún muy extenso por recorrer.

Jordan

AGRADECIMIENTO

Primero, agradecido infinitamente con Dios, por darme una segunda oportunidad de vivir cuando caí enfermo apenas siendo un bebé, por el regalo de la vida y las oportunidades que se me han presentado que me han permitido ser quien soy. A mis padres por su apoyo ya sea en algo pequeño o algo grande que yo haya querido hacer.

También, profundamente agradecido con el Ing. Hugo Valverde, siendo un excelente maestro, una buena persona y un gran amigo, demostrando ser alguien digno de respetar y admirar, la forma en que llega a sus alumnos, les orienta, su dedicación a ellos plasmada en cada una de sus clases. Fue la primera persona que me puso a pensar el por qué escogí esta carrera. Me ha dado los primeros fundamentos antes de ingresar a la prestigiosa carrera de Ingeniería Química. Para mí es un gusto poder decirle profesor y a su vez amigo.

Al Ing. Paúl Palmay, quien ha sido la persona que más ha sabido guiarme en la elaboración de dicho proyecto y al Ing. Daniel Chuquin por todos los conocimientos compartidos y paciencia para culminar de la mejor forma mi proyecto.

Gracias a todos.

Jordan

TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xi
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xii
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	4
1.1. Marco Teórico.....	4
1.1.1. Antecedentes.....	4
1.2. Marco Referencial.....	5
1.2.1. Plásticos.....	5
1.2.2. Polímeros.....	6
1.2.3. Clasificación de los polímeros.....	6
1.2.3.1. Termoplásticos.....	6
1.2.3.2. Termoestables.....	7
1.2.3.3. Elastómeros.....	8
1.2.4. Poliestireno.....	8
1.2.4.1. Clasificación del poliestireno.....	8
1.2.4.2. Estructura y aplicaciones del poliestireno.....	9
1.2.5. Polipropileno.....	9
1.2.5.1. Clasificación del polipropileno.....	9
1.2.5.2. Estructura del polipropileno.....	9
1.2.6. Pirólisis.....	10
1.2.7. Degradación térmica.....	10
1.2.7.1. Etapa de iniciación.....	11
1.2.7.2. Etapa de propagación.....	11
1.2.7.3. Etapa de terminación.....	11
1.2.8. Análisis termogravimétrico.....	12

1.2.8.1.	<i>Análisis termogravimétrico isotérmico</i>	13
1.2.8.2.	<i>Análisis termogravimétrico no isotérmico</i>	13
1.2.8.3.	<i>Curva de análisis termogravimétrico</i>	14
1.2.8.4.	<i>Análisis termogravimétrico diferencial DTG</i>	14
1.2.8.5.	<i>Curva de análisis termogravimétrico diferencial</i>	15
1.2.9.	<i>Cinética Química</i>	16
1.2.9.1.	<i>Ecuación de velocidad</i>	16
1.2.9.2.	<i>Orden de reacción</i>	16
1.2.9.3.	<i>Constante de velocidad</i>	16
1.2.9.4.	<i>Energía de activación</i>	17
1.2.9.5.	<i>Factor pre-exponencial</i>	17
1.2.9.6.	<i>Entalpía</i>	17
1.2.9.7.	<i>Energía libre de Gibbs</i>	17
1.2.9.8.	<i>Entropía</i>	17
1.2.10.	<i>Ecuación de Arrhenius</i>	18
1.2.11.	<i>Modelo de reacción</i>	19
1.2.12.	<i>Modelos cinéticos</i>	20
1.2.12.1.	<i>Método diferencial de Friedman (FR)</i>	21
1.2.12.2.	<i>Método integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)</i>	21
1.2.12.3.	<i>Método integral de Kissinger-Akahira-Susone (KAS)</i>	22

CAPÍTULO II

2.	MARCO METODOLÓGICO	25
2.1.	Hipótesis General	25
2.2.	Hipótesis Específicas	25
2.3.	Identificación de Variables	25
2.4.	Operacionalización de Variables	26
2.5.	Matriz de consistencia	28
2.6.	Tipo y Diseño de Investigación	30
2.6.1.	<i>Método cuantitativo</i>	30
2.6.2.	<i>Método deductivo</i>	30
2.6.3.	<i>Método inductivo</i>	30
2.7.	Diseño experimental de la investigación	31
2.8.	Unidad de análisis	32
2.9.	Población de estudio	32
2.10.	Tamaño de la muestra	32

2.11.	Selección de la muestra	33
2.12.	Técnica de recolección de datos.....	33
2.12.1.	<i>Densidad</i>	33
2.12.2.	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	34
2.13.	Presupuesto y cronograma de actividades	35
2.13.1.	<i>Presupuesto</i>	35
2.13.2.	<i>Cronograma</i>	36

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	37
3.1.	Caracterización de la mezcla de PP y PS reciclados	37
3.1.1.	<i>Determinación de la densidad</i>	38
3.1.2.	<i>Determinación del contenido de humedad</i>	38
3.2.	Análisis Termogravimétrico (TG Y DTG)	39
3.3.	Modelado cinético de degradación térmica del PP y PS reciclados	41
3.3.1.	<i>Ajuste y validación estadística de los métodos cinéticos</i>	41
3.3.1.1.	<i>Función Objetivo Error (FOE)</i>	42
3.3.2.	<i>Método cinético 1: Método diferencial de Friedman (FR)</i>	42
3.3.2.1.	<i>Ajuste y validación estadística del método Friedman</i>	45
3.3.3.	<i>Método cinético 2: Método integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)</i>	47
3.3.3.1.	<i>Ajuste y validación estadística del método Flynn-Wall-Ozawa</i>	49
3.3.4.	<i>Método cinético 3: Método integral de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)</i>	51
3.3.4.1.	<i>Ajuste y validación estadísticas del método Kissinger-Akahira-Sunose</i>	52
3.3.5.	<i>Comparación de resultados de los tres métodos FR, FWO y KAS</i>	55
3.3.6.	<i>Parámetros termodinámicos para el mejor modelo</i>	55
3.4.	Discusión.....	56

CONCLUSIONES.....	58
-------------------	----

RECOMENDACIONES.....	59
----------------------	----

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Clasificación de los termoplásticos	7
Tabla 2-1: Modelos aplicados para el mecanismo de reacción general para reacciones en estado sólido	19
Tabla 3-1: Métodos para determinar los parámetros termodinámicos de la mezcla de PP y PS ...	24
Tabla 1-2: Identificación de Variables	25
Tabla 2-2: Operacionalización de variables para el PS en la degradación térmica.....	26
Tabla 3-2: Operacionalización de las variables para el PP en la degradación térmica	27
Tabla 4-2: Matriz de consistencia General.....	28
Tabla 5-2: Matriz de consistencia Específica.....	29
Tabla 6-2: Método para determinar la densidad de la mezcla de PP y PS	33
Tabla 7-2: TGA.....	34
Tabla 8-2: Presupuesto del proyecto.....	35
Tabla 9-2: Cronograma de actividades	36
Tabla 1-3: Densidad de la mezcla de PP y PS reciclados	38
Tabla 2-3: Humedad de la mezcla de PP y PS expresada en porcentajes	39
Tabla 3-3: Lineamientos cinéticos para el método FR.....	44
Tabla 4-3: Lineamientos cinéticos ajustados a partir de Friedman	45
Tabla 5-3: Lineamientos cinéticos para el método FWO.....	48
Tabla 6-3: Lineamientos cinéticos ajustados a partir de Flynn-Wall-Ozawa	49
Tabla 7-3: Lineamientos cinéticos a partir del método KAS	52
Tabla 8-3: Lineamientos cinéticos ajustados a partir de KAS	53
Tabla 9-3: Lineamientos cinéticos ajustados de los métodos FR, FWO y KAS.....	55
Tabla 10-3: Parámetros termodinámicos para el mejor modelo (KAS).....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Obtención del poliestireno por polimerización vinílica.....	9
Figura 2-1: Estructura del polipropileno.....	10
Figura 3-1: Iniciación del poliestireno.....	11
Figura 4-1: Propagación del poliestireno.....	11
Figura 5-1: Terminación de la pirólisis del poliestireno.....	12
Figura 6-1: Instrumento de análisis termogravimétrico.....	13
Figura 7-1: Curva de análisis termogravimétrico y derivada termogravimétrica.....	14
Figura 8-1: Gráfica diferencial termogravimétrica.....	15
Figura 9-1: Curva termogravimétrica diferencial del poliestireno.....	15
Figura 1-2: Diagrama de proceso para el cálculo de lineamientos termodinámicos en la mezcla de polipropileno y poliestireno a especificaciones de degradación térmica.	31
Figura 2-2: Diagrama de ensayos del TGA para determinar los lineamientos termodinámicos de la mezcla de PP y PS a partir del método cinético adecuado.....	32
Figura 3-2: Proceso de selección de las muestras de PS y PP.....	33
Figura 1-3: Muestra de trozos de PP y PS.....	37
Figura 2-3: Peso la muestra pulverizada para el TGA.....	38

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3: TG de la mezcla de PP y PS reciclados a distintas tasas de calentamiento (5, 10 y 15 °C min ⁻¹).....	39
Gráfico 2-3: DTG de la mezcla de PP y PS reciclados a distintas tasas de calentamiento (5, 10 y 15°C min ⁻¹).....	40
Gráfico 3-3: Conversión vs Tiempo para la mezcla de PP y PS reciclados a distintas tasas de calentamiento (5, 10 Y 15 °C min ⁻¹).....	40
Gráfico 4-3: Linealización para el modelo FRIEDMAN 5 °C min ⁻¹	43
Gráfico 5-3: Linealización para el modelo FRIEDMAN 10 °C min ⁻¹	43
Gráfico 6-3: Linealización para el modelo de FRIEDMAN 15 °C min ⁻¹	43
Gráfico 7-3: Regresión lineal de la cinética de la degradación térmica a tres tasas de calentamiento (5, 10 y 15°C min ⁻¹) método Friedman (utilizando zonas de ajuste lineal).....	44
Gráfico 8-3: Ajuste del método diferencial cinético FR para la rampa 5°C min ⁻¹	46
Gráfico 9-3: Ajuste del método diferencial cinético FR para la rampa 10°C min ⁻¹	46
Gráfico 10-3: Ajuste del método diferencial cinético FR para la rampa 15°C min ⁻¹	47
Gráfico 11-3: Regresión lineal de la cinética de la degradación térmica a tres tasas de calentamiento (5, 10 y 15°Cmin ⁻¹) método FWO (utilizando zonas de ajuste lineal).....	48
Gráfico 12-3: Ajuste del método integral cinético FWO para la rampa 5°C min ⁻¹	50
Gráfico 13-3: Ajuste del método integral cinético FWO para la rampa 10°C min ⁻¹	50
Gráfico 14-3: Ajuste del método integral cinético FWO para la rampa de 15°Cmin ⁻¹	51
Gráfico 15-3: Regresión lineal de la cinética de la degradación térmica a tres tasas de calentamiento (5, 10 y 15°Cmin ⁻¹) método KAS (utilizando zonas de ajuste lineal).....	52
Gráfico 16-3: Ajuste del método integral cinético KAS para la rampa 5°C min ⁻¹	53
Gráfico 17-3: Ajuste del método integral cinético KAS para la rampa 10°C min ⁻¹	54
Gráfico 18-3: Ajuste del método integral cinético KAS para la rampa 15°C min ⁻¹	54

ÍNDICE DE ANEXOS

- ANEXO A:** DATOS EXPERIMENTALES TG Y DTG PARA LA MEZCLA DE PP Y PS
5°C min⁻¹
- ANEXO B:** DATOS EXPERIMENTALES TG Y DTG PARA LA MEZCLA DE PP Y PS
10°C min⁻¹
- ANEXO C:** DATOS EXPERIMENTALES TG Y DTG PARA LA MEZCLA DE PP Y PS
15°C min⁻¹
- ANEXO D:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL NO AJUSTADA PARA
FRIEDMAN 5°C MIN⁻¹
- ANEXO E:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA
PARA FRIEDMAN 10°C MIN⁻¹
- ANEXO F:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA
PARA FRIEDMAN 15°C MIN⁻¹
- ANEXO G:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA
PARA FLYNN-WALL-OZAWA 5°C MIN⁻¹
- ANEXO H:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA
PARA FLYNN-WALL-OZAWA 10°C MIN⁻¹
- ANEXO I:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA
PARA FLYNN-WALL-OZAWA 15°C MIN⁻¹
- ANEXO J:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA
PARA KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE 5°C MIN⁻¹
- ANEXO K:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA
PARA KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE 10°C MIN⁻¹
- ANEXO L:** DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS
TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA
PARA KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE 15°C MIN⁻¹

- ANEXO M:** COMPARATIVA DE LOS MÉTODOS DE FRIEDMAN, FLYNN-WALL-OZAWA Y KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE A $5^{\circ}\text{C MIN}^{-1}$
- ANEXO N:** COMPARATIVA DE LOS MÉTODOS DE FRIEDMAN, FLYNN-WALL-OZAWA Y KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE A $10^{\circ}\text{C MIN}^{-1}$
- ANEXO O:** COMPARATIVA DE LOS MÉTODOS DE FRIEDMAN, FLYNN-WALL-OZAWA Y KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE A $15^{\circ}\text{C MIN}^{-1}$
- ANEXO P:** TERMOGRAVIMETRÍA Y DIFERENCIAL TERMOGRAVIMÉTRICA
- ANEXO Q:** TERMOGRAVIMETRÍA Y VALOR ABSOLUTO DE DIFERENCIAL TERMOGRAVIMÉTRICA
- ANEXO R:** RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA MEZCLA DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO A TRES TASAS DE CALENTAMIENTO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

TGA	Análisis Termogravimétrico
R	Constante del gas ideal ($0.008314\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
K	Constante de velocidad
DTG	Diferencial Termogravimétrica
Ea	Energía de activación (kJ mol^{-1})
A	Factor pre-exponencial (s^{-1})
FOE	Función Objetivo Error
α	Grado de avance
mg	Miligramos
n	Orden de reacción
m	Pendiente
w_o	Peso al comienzo del análisis
w_f	Peso al culminar el análisis
w_t	Peso en el tiempo t
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
R2	Reacción controlada por límite de fase: área de contracción
β	Tasa de calentamiento (K min^{-1})
T	Temperatura absoluta (K)
Tm	Temperatura máxima degradativa (K o °C)

RESUMEN

El objetivo del presente proyecto investigativo fue determinar los parámetros termodinámicos de la reacción de degradación térmica de mezclas de polipropileno (PP) y poliestireno (PS) reciclados. Los plásticos fueron muestreados de manera aleatoria, para luego continuar con el análisis termogravimétrico (TGA) en pruebas dinámicas a tres velocidades de calefacción 5, 10 y 15 °C min⁻¹ mediante atmósfera inerte de nitrógeno desde la temperatura de referencia hasta 697 °C; mediante la cual, se midió el comportamiento de la conversión de masa a través de termogravimetría, para luego emplear la ecuación de Arrhenius que permitió ajustar las curvas DTG. Así, se obtuvieron los parámetros cinéticos por medio de la aplicación y comparación entre métodos cinéticos isoconversionales: Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Se estableció mediante la implementación de diferentes modelos de reacción que el modelo óptimo fue la reacción controlada por límite de fase: área de contracción (R2), siendo que la mezcla presentó un mejor comportamiento para este modelo. A partir de los datos experimentales, se realizó la curva de conversión de masa en relación al tiempo transcurrido vs inverso de la temperatura y se obtuvieron el valor de la pendiente que representa la energía de activación (Ea) y en el punto de la ordenada al origen el factor pre-exponencial (A). Una vez efectuados los cálculos e implementado la Función Objetivo Error (FOE) para la optimización de la desviación de la termogravimetría diferencia en la calculada, se comparó los distintos coeficientes de correlación lo que llevó a la conclusión que KAS es el método que mejor se ajustó al proceso de degradación térmica de mezcla de polipropileno y poliestireno a tres tasas de calentamiento. Se recomienda establecer desde el comienzo el comportamiento de la mezcla, logrando que se determinen los cálculos de una mejor manera en el proceso de degradación.

Palabras clave: <POLIPROPILENO>, <POLIESTIRENO>, <ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO>, <MODELOS CINÉTICOS>, <PARÁMETROS TERMODINÁMICOS>.



1484-DBRA-UTP-2022

ABSTRACT

The objective of this research project consisted of determining the thermodynamic parameters of the thermal degradation reaction of recycled polypropylene (PP) and polystyrene (PS) blends. The plastics were randomly sampled and then followed by thermogravimetric analysis (TGA) in dynamic tests at three heating speeds 5, 10 and 15 °C min⁻¹ using an inert nitrogen atmosphere from the reference temperature up to 697°C; by means of which, the mass conversion behavior was measured through thermogravimetry, and then the Arrhenius equation was used to adjust the DTG curves. Thus, kinetic parameters were obtained through the application and comparison between isoconversional kinetic methods: Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger- Akahira-Sunose (KAS). It was established through the implementation of different reaction models that the optimal model was the phase boundary-controlled reaction: shrinking area (R2), finding out that the mixture presented a better behavior for this model. From the experimental data, the mass conversion curve was carried out in relation to the elapsed time vs the inverse temperature and the value of the slope representing the activation energy (E_a) and at the point of the ordinate to the origin the pre-exponential factor (A) were obtained. Once the calculations were made and the Objective Error Function (FOE) was implemented for the optimization of the thermogravimetry deviation a difference in the calculated one, the different correlation coefficients were compared, which led to the conclusion that KAS is the method that best suited to the thermal degradation process of polypropylene and polystyrene mixture at three heating rates. It is recommended to establish from the beginning the behavior of the mixture, making it possible to determine the calculations in a better way in the degradation process.

Key words: <POLYPROPYLENE>, <POLYSTYRENE>, <THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS>, <KINETIC MODELS>, <THERMODYNAMIC PARAMETERS>.



Dra. Ana Gabriela Reinoso Espinoza, Mgtr.

CI: 110369613-2

INTRODUCCIÓN

Los plásticos convencionales son materiales sintéticos, los cuales se generan partiendo de materia de tipo no renovable. La mayor parte de los plásticos tienen un tiempo extenso de degradación, teniendo así que los plásticos que son fabricados con polietileno de baja densidad, tardan alrededor de 150 años en descomponerse totalmente. Esto, a la final, es un impacto grave en el ecosistema, debido a la acumulación de residuos plásticos que contaminan el medio ambiente. Estableciendo así que, la determinación de los parámetros termodinámicos nos ayuda a comprender el comportamiento del proceso de degradación de plásticos para así diseñar tecnologías y equipos que permitan controlar los residuos (Palmay et al., 2021b: p.1).

Para el año 2002 en nuestro país se produjeron cerca de 336 millones día⁻¹ de residuos plásticos los cuales proceden de las industrias, hogares; entre otros provocando así un impacto en el medio ambiente el cual presenta variaciones como: el aprovechamiento de los recursos no renovables y problemas de disposición-tratamiento de residuos (Mancheno et al., 2016, p. 2).

Como sabemos, un problema a gran escala es la contaminación ambiental, que debido a diferentes agentes y factores adversos que producen los desechos inadecuados de residuos, lo cual nos pone frente a una realidad catastrófica, que con el paso del tiempo va a ir acabando con la naturaleza y el beneficio que ésta posee para con el hombre de brindar componentes esenciales para la vida. El problema de los plásticos y los residuos que producen, es el tratamiento que toca emplear, en este caso la pirólisis, que no es otra cosa que la degradación térmica de una componente si la necesidad de oxígeno, sufriendo una reacción de descomposición por medio de adición de calor sin producirse combustión. Es así, que la degradación es alguna modificación no deseada en las propiedades, que se presenta luego que dicho componente lo pongan en servicio (Mancheno et al., 2016, p.2).

Además de ello, se establece que, en la degradación térmica, las macromoléculas orgánicas presentan estabilidad únicamente por debajo de ciertas temperaturas específicas, un rango que oscila entre 100 y 200°C, y en casos muy raros, pocos centenares de grados por arriba (Poletto, 2017, pp. 42-46).

La estabilidad térmica de cualquier material plástico se basa en mecanismos como: un proceso de tipo reversible que representa el ablandamiento del material conforme se eleva la temperatura (la variación en sus propiedades depende de un factor temporal debido a la relajación del material) y el mecanismo de descomposición irreversible de la sustancia debido al calor (depende de la temperatura, tiempo y se ve afectado por factores como la atmósfera circundante). Respecto a la degradación de mezclas de plásticos, no se encuentra mucha información, debido a que los diferentes estudios más se centran en la implementación de nuevas técnicas que permitan aprovechar la energía de degradación de un polímero en

específico y mediante su descomposición generar un producto de valor agregado (Mancheno et al., 2016, p.2).

Es importante el estudio de la degradación de los plásticos, para así nosotros, tener una idea a qué condiciones es posible descomponer los residuos generados de estos materiales, ya que el tiempo de deterioro de estos es mucho y dependiendo del tipo de plástico, como en el presente trabajo, al tratarse de plásticos convencionales que tienen como materia prima recursos no renovables. La degradación de los plásticos se refiere a los cambios que se generan de forma no deseada en las propiedades de los materiales (la manera en cómo interactúa dicho material con su entorno). Como sabemos, el material plástico posee en su estructura polímeros a los cuáles se les añade diferentes aditivos que les dan sus propiedades y características. Los polímeros presentan grandes limitaciones, como en el caso de su fundición que ocurre a temperaturas superiores a 200°C (Poletto, 2017, pp. 42-46).

Las macromoléculas orgánicas son estables solo por debajo de ciertas temperaturas límites y para casos especiales unos cuantos centenares de grados por encima. La degradación térmica se presenta en el instante en que el polímero, a condiciones elevadas de temperatura, experimenta cambios en su composición química sin la intervención de otras sustancias. Es así, que mediante los parámetros termodinámicos se puede entender como es el comportamiento de las mezclas de plásticos en tratamientos térmicos a diferentes tasas de calentamiento. La necesidad de reducir este grave problema que con el transcurso de los años va a contaminar recursos renovables como son: ríos, lagos; entre otros. El suelo es el más perjudicado, debido a los miles de toneladas que se entierran en vertederos, generando así esterilidad en aquellas zonas y sus alrededores (Palmay et al., 2021b: pp.1-15).

El desarrollo de la presente temática se dio a cabo con el proyecto de investigación: “Reciclaje Químico: Degradación Térmica y Catalítica de Residuos Plásticos Como Fuente Alternativa De Combustible”. Efectuado por el equipo investigativo, ambiental y desarrollo GIADE. Estableciendo así lineamientos cinéticos del proceso de pirólisis a través de procedimientos termogravimétricos que acaparó el avance del proceso de reciclaje químico del poliestireno y polipropileno.

OBJETIVOS

❖ Objetivo General

- ✓ Determinar los parámetros termodinámicos en la degradación de mezclas de poliestireno y polipropileno a tres tasas de calentamiento.

❖ Objetivos Específicos

- ✓ Calcular los parámetros cinéticos del proceso de degradación a diferentes tasas mediante el uso de tres modelos isoconversionales.
- ✓ Establecer el modelo que más se ajusta a los datos experimentales.
- ✓ Determinar y analizar los parámetros termodinámicos con el mejor modelo.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Marco Teórico

1.1.1. Antecedentes

En el tema “Una revisión del enfoque del estudio cinético para la pirólisis de desechos plásticos utilizando análisis termogravimétrico” (Mortezaeikia & Khodaparasti, 2021, p.1) abarca el desafío que se presenta al momento de degradar los plásticos, encontrando una posible solución como lo es la pirólisis, permitiendo así una gestión adecuada al ciclo de vida de los plásticos tratando de recuperar una parte de la energía. Mediante un estudio exhaustivo sobre estos métodos y aplicando escisión aleatoria se llega a una interpretación casi real de la degradación de los residuos plásticos.

La pirólisis se divide en térmica y catalítica. La primera implica la descomposición de materiales poliméricos por medio de la temperatura cuando se aplica en condiciones atmosféricas inertes. Por lo general, este proceso trabaja con temperaturas entre 350 y 900°C. Por ende, la pirólisis catalizada promueve estas reacciones de descomposición a temperaturas más bajas y tiempos más cortos, debido a la presencia de catalizadores que ayudan en el proceso. Las ventajas de la pirólisis catalítica son: un menor consumo de energía y la formación de productos con una distribución más estrecha del número de átomos de carbono, que pueden dirigirse a hidrocarburos aromáticos (Zaker et al., 2021, pp.2-3).

Como consecuencia de la baja conductividad térmica de los polímeros a la par con la endotermia del agrietamiento, la pirólisis térmica consume elevadas cantidades de energía en contraparte de la catalítica. Es así, se ha puesto a disposición tecnologías que favorecen el agrietamiento a temperaturas muy disminuidas, que da como resultado menor consumo de energía y mayores tasas de conversión (Díaz, 2020, p.34).

Se presenta un gran inconveniente con el poliestireno (PS) a causa de su volumen, a pesar de ser un material químicamente inerte no biodegradable. Luego de ser utilizado, el PS es arrojado a vertederos, lo cual, si no se cumple con las respectivas normas, generará graves problemas en el medio ambiente. Es así, que se presentan diferentes métodos químicos, aptos para el reciclaje de desechos de poliestireno, sin embargo, los procedimientos químicos por lo común implican el uso de sustancias peligrosas (Poletto, 2017, pp.42-46).

Otro estudio, cuyo tema: “Investigación térmica de la pirólisis de residuos sólidos plásticos mediante la técnica de deconvolución utilizando la función sigmoideal doble asimétrica: Determinación del triplete cinético, parámetros termodinámicos, vida térmica y composición de

aceite pirolítico para la recuperación de energía limpia” (Mumbach et al., 2019, p.1) establece a la pirólisis como una posible alternativa en el reciclaje térmico y el aprovechamiento de la energía generada en este proceso para producir electricidad mediante la movilización de las turbinas de generación eléctrica.

En el tema “Determinación de los parámetros termodinámicos del proceso de pirólisis de termoplásticos postconsumo mediante análisis termogravimétrico no isotérmico” (Palmay et al., 2021a: pp.1-15) establece a la pirólisis como método de tratamiento final de desechos plásticos de mucha importancia en la actualidad, mediante el estudio de los parámetros de incidencia en este proceso. Partiendo de los datos cinéticos de la degradación de polipropileno (PP), poliestireno (PS), polipropileno de alta densidad (HDPE) y cloruro de polivinilo (PVC), se calcularon los parámetros termodinámicos, con un enfoque en el análisis de la energía libre de Gibbs, relevante para determinar la “facilidad” de pirolización de compuestos plásticos. En este contexto, los resultados obtenidos muestran que las bajas tasas de calefacción ($5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) disponen de “facilidad” menor de procesamiento, mientras las otras tasas de calentamiento no disponen de diferencias relevantes, a pesar de mostrar mayor facilidad en contraparte con ($5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$).

Una última investigación “Determinación de parámetros termodinámicos de ácido poliláctico por termogravimetría en condiciones de pirólisis” (Palmay et al., 2021b: p.9) concluye que con los principales parámetros termodinámicos obtenidos mediante el respectivo proceso, se puede predecir la estabilidad de la pirólisis térmica de los plásticos, como en este caso del ácido poliláctico.

1.2. Marco Referencial

1.2.1. Plásticos

Los plásticos son materiales que provienen de materia orgánica que presentan una elevada masa molecular y presentan como propiedad intensiva la maleabilidad que les da la facultad de adoptar varias formas. Un plástico es un producto proveniente del petróleo, estructurados fundamentalmente por hidrocarburos diferenciados de otros productos de la industria petroquímica debido a características como ser altamente resistentes y muy densos, que permiten ser moldeados a través de presión y calor (Posada, 2012, pp.67-74).

1.2.2. Polímeros

Desde la percepción química, el concepto de polímero va arraigado a que es una macromolécula en que su estructura está establecida por moléculas pequeñas entrelazadas, las cuáles son llamadas “monómeros” (Poletto, 2017, p.42-26).

1.2.3. Clasificación de los polímeros

De acuerdo a García et al., (2019, pp.11-15) los polímeros se clasifican en 4 clases o familias que son:

Según su origen

- Naturales o Biopolímeros
- Sintéticos

De acuerdo a su composición

- Homo polímeros
- Hetero polímeros

Según su estructura

- Reticulados
- Entrecruzados

De acuerdo a su comportamiento frente al calor

- Termoplásticos
- Termoestables
- Elastómeros

Se estudiarán los polímeros según su comportamiento frente al calor.

1.2.3.1. Termoplásticos

De acuerdo a Poletto (2017, pp.42-26) los termoplásticos son conjuntos de materiales integrados por polímeros unidos mediante fuerzas intermoleculares que dan a la formación de estructuras lineales o ramificadas. Se vuelven flexibles o deformables a altas temperaturas.

Lo establecido por el código internacional de identificación respecto a materiales termoplásticos, se estructuran a continuación:

Tabla 1-1: Clasificación de los termoplásticos

CARACTERÍSTICAS	IDENTIFICACIÓN
Tereftalato de polietileno (PET o PETE). Encontramos recipientes con características de: transparencia, ductilidad, coloración verdosa o cristalina. Entre estos tenemos los envases para: bebidas, medicamentos, recipientes para microondas	
Polietileno de alta densidad (HDPE). Recipientes opacos, variedad de color, que presentan rigidez, con una línea en longitud y profundidad del cuerpo, como son envases de alimentos, de bolsas de basura; entre otros	
Vinilo (Cloruro de polivinilo o PVC). Envases de tipo transparente, como de shampoo, cremas para peinar, funditas de bolo, bolsas plásticas; etc.	
Polietileno de baja densidad (LDPE). Su uso se da principalmente en películas y bolsas, transparentes, empleado además en tuberías.	
Polipropileno (PP). Plástico con características opacas que empleadas en filmes, empaques, sacos, los recipientes de productos lácteos y en un sinfín de conglomerados	
Poliestireno (PS). Se presentan dos tipos, el espumado y el cristalino, el cual es utilizado para recipientes transparentes de cocina (vasos, tazas), envases para carne.	
Otros. Representa una minoría (cerca del 4%) de los plásticos.	

Fuente: NTE INEN 2634, 2012.

Realizado por: Castillo, J, 2022.

1.2.3.2. Termoestables

Nitruros que obtienen una estructura fija permanente tras ser sometidos a elevadas temperaturas para ser moldeados, debido a que no admiten una nueva fundición, ya que, se quemarían, generando como consecuencia que no vuelvan a ser moldeados. No obstante, las propiedades que ofrecen son de uso tales como: durabilidad, peso ligero y calidad estupenda en fibras (Posada, 2012, pp.67-74).

1.2.3.3. *Elastómeros*

Disponen de una forma elástica como consecuencia de que su estructura química no presenta elementos metálicos. Además de esto, se debe indicar sus usos y las tipologías que pueden presentar, entre otras características (Posada, 2012, pp.67-74).

1.2.4. *Poliestireno*

Es un polímero versátil, que se obtiene a partir de la polimerización del estireno, usado por lo general en materiales transparentes, como lo son: envases de alimentos, equipos de laboratorio. Existen, principalmente, 4 tipos de poliestireno (Samaniego, 2021, pp.22-24).

1.2.4.1. *Clasificación del poliestireno*

❖ *Poliestireno Cristal*

Lo estipulado por Samaniego (2021, pp.22-24) nos indica que es un termoplástico, de excelente transparencia y rigidez, que acorde a sus propiedades de tipo mecánicas; otras características y el medio ambiente se lo emplea en numerosas aplicaciones de consumo:

- ✓ Cuidado de la salud: cajas Petri, dosificadores de jarabes.
- ✓ Eléctricos y electrónicos: anaqueles de refrigeradores.
- ✓ Productos de consumo e institucionales: exhibidores y materiales navideños.

Teniendo propiedades físicas que entre en las importantes destacan:

- ✓ Sólido transparente, duro y frágil.
- ✓ Vítreo a temperaturas menores de 100°C.
- ✓ Por arriba de 100°C, es de fácil procesamiento y se le puede adquirir diversas formas.

❖ *Poliestireno de Alto Impacto*

De acuerdo con el Centro de Información Técnica (CIT) (2011, p.3) el poliestireno de alto impacto fue fabricado con la finalidad de mejorar la resistencia mecánica del material, que entre sus propiedades destacan:

- ✓ Fuerte y con la capacidad de resistir impactos sin romperse.
- ✓ Posee opacidad.

Se encuentra presente en:

- ✓ Envases: de yogurt, crema, gelatina y lactobacilos.
- ✓ Publicidad: láminas para anuncios y señaléticas.

❖ *Poliestireno Expandido*

Material conformado a partir de la implementación de agentes de expansión de diminutas esferas de PS, que, debido a la acción del mismo y de factores como la temperatura aumenta su

volumen y disminuye la densidad, adquiriendo así propiedad como: liviandad y sobresaliente aislamiento térmico (Centro de Información Técnica (CIT), 2011, p.3).

❖ *Poliestireno Extruido*

Es el resultado de la fusión de la resina de plástico con otros ingredientes, en el instante en que se inyecta un volátil se genera espuma rígida (Centro de Información Técnica (CIT), 2011, p.3).

1.2.4.2. *Estructura y aplicaciones del poliestireno*

Según Samaniego (2021, pp.22-24) las uniones reiterativas de estireno dan como resultado el polímero.



Figura 1-1: Obtención del poliestireno por polimerización vinílica

Fuente: Centro de Información Técnica (CIT), 2011

1.2.5. *Polipropileno*

Polímero correspondiente a las poliolefinas y derivado del propileno, posee una buena versatilidad, esto debido a sus características y propiedades que los convierten en uno de los polímeros más utilizados en todo el mundo (Czajczyńska et al., 2017, pp.171-197).

1.2.5.1. *Clasificación del polipropileno*

Por lo general existen tres clases de polipropileno: homopolímero, copolímero random y copolímero de bloque. Siendo que la molécula de polímero que más se une al polipropileno es el estireno, formando así lo que se conoce como copolímero (Morocho, 2019, pp.8-11).

1.2.5.2. *Estructura del polipropileno*

En todos sus átomos presenta una unión con un grupo metilo, esto ocurre por la polimerización que presenta el propileno (Morocho, 2019, pp.8-11).

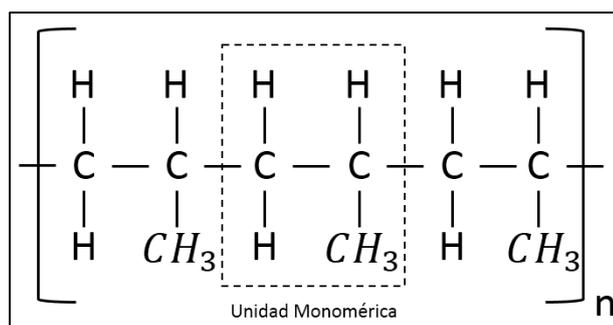


Figura 2-1: Estructura del polipropileno

Fuente: Morocho, 2019.

1.2.6. Pirólisis

De acuerdo con Figueroa (2020,p.35-36), la pirólisis es la degradación de un componente sin la presencia de oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión, transformando materia orgánica en combustibles útiles con porcentajes de rendimiento elevados, mediante elevación de temperatura moderada (350-650°C).

Las características básicas de este procedimiento son las indicadas a continuación:

- El oxígeno sólo se encuentra presente en los residuos a manipular.
- Por lo general presenta temperaturas de funcionamiento de 300 a 800°C las cuales son menores a las de un proceso de gasificación
- Como consecuencia de ello, se presenta:
 - Un gas, el cual en su composición encontramos sustancias como: CO, CO₂, H₂, CH₄ y sustancias más agresivas las cuales provienen del cracking que ocurre entre las distintas moléculas orgánicas.
 - Residuo líquido, conformado primordialmente por cadenas extensas de hidrocarburos entre los que se puede mencionar, alquitrán, fenoles; entre otros.
 - Residuo sólido, que en su estructura posee no combustibles, que son originarios de una condensación con elevada presencia de carbón, metales pesados y materias inertes (Figueroa, 2020,p.35-36).

1.2.7. Degradación térmica

Es toda modificación en las características de un componente, que lo afecta químicamente o de diferentes formas. La degradación se refiere a la transformación de las características físicas de un polímero, ocasionada por reacciones que destruyen los enlaces (Posada, 2012, p.67-74).

Está presente mediante tres tipos de reacciones: iniciación, propagación y terminación (Fuentes et al, 2012, p.69-81).

1.2.7.1. Etapa de iniciación

Las macromoléculas reaccionan a través de la rotura de las uniones C-C produciendo así radicales primarios que difieren en magnitud (Fuentes et al., 2012, p.69-81).

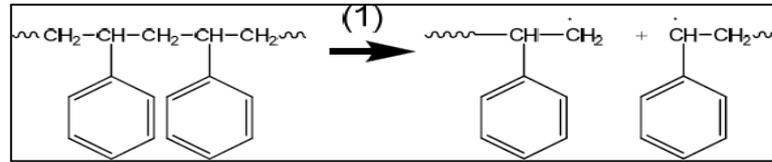


Figura 3-1: Iniciación del poliestireno

Fuente: Fuentes et al, 2012, p.79

1.2.7.2. Etapa de propagación

Los electrones desapareados del polímero se comportan como intermediarios, que, mediante reacciones de final de cadena, dan productos de menor peso molecular (Fuentes et al., 2012, p.69-81). La degradación de cadena monomérica del PS es baja, indica que el estireno y el metilestireno padecen una reacción de hidrogenación de sus correspondientes grupos alquilo, generando como productos el etil-benceno y propil-benceno (Fuentes et al., 2012, p.79).

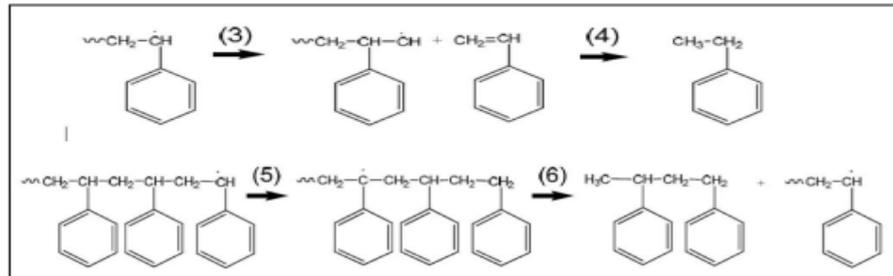


Figura 4-1: Propagación del poliestireno

Fuente: Fuentes et al., 2012.

1.2.7.3. Etapa de terminación

Los radicales que se forman van a reaccionar de tal forma que se generan componentes más estables. Las reacciones más comunes son:

- Recombinación: dos radicales se unen dando lugar a un nuevo componente.
- Desproporción: la reacción de un par de electrones produce, una molécula saturada y una cadena insaturada (Fuentes et al., 2012, p.79).

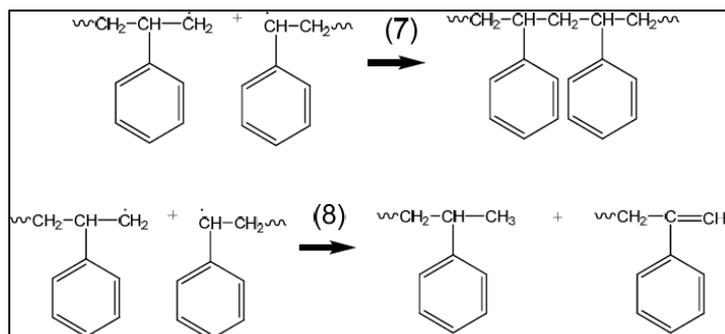


Figura 5-1: Terminación de la pirólisis del poliestireno

Fuente: Fuentes et al., 2012.

1.2.8. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se emplea para el estudio de reacciones de descomposición, permitiendo así la caracterización de un sinnúmero de propiedades de los materiales y determinación de parámetros tales como son la energía de activación, factor pre-exponencial, energía libre de Gibbs; entre otros, debido a la intervención de la temperatura bajo determinadas condiciones atmosféricas, proporcionando así, datos relevantes para tener el respectivo control de calidad, el desarrollo y la investigación (Aranzazu, 2013, p.113-129).

En el análisis termogravimétrico, mientras se controla la velocidad de calentamiento y las diferentes atmosferas para los medios de reacción, se registra la disminución de peso en la muestra en tanto que se eleva la temperatura (teniendo como máximo un valor de 1200°C). Este análisis es efectuado en un equipo de termogravimetría, constituido por una balanza que posee una sensibilidad que oscila los 5-20mg, un horno, un codificador de temperatura, un controlador de atmósfera y un microprocesador que arroja la información de la pérdida de peso, en el que se desarrollará dos curvas, una de ellas establecida como termograma y otra definida como análisis termogravimétrico diferencial (Carrier et al., 2011, p.298).

Es así, que las curvas TGA presentan fracciones de masa perdida como consecuencia de:

- Reacciones químicas (como cristalización, reducción; entre otras).
- Transformaciones físicas (tales como el caso de: evaporación, vaporización, sublimación; etc.) (Aranzazu, 2013, p.113-129).

Para TGA como DTG las formas en como el calentamiento se desarrolla el tipo de análisis termogravimétrico, entre los más importantes se encuentran:

- Isotérmica: temperatura invariable.
- Cuasi-isotérmica: el material es calentado hasta un peso invariable a cambios mínimos de temperatura.

- Dinámica: cambios en la temperatura de forma ya establecida, de preferencia linealmente (rapidez de calentamiento invariable) (Aranzazu, 2013, p.113-129).

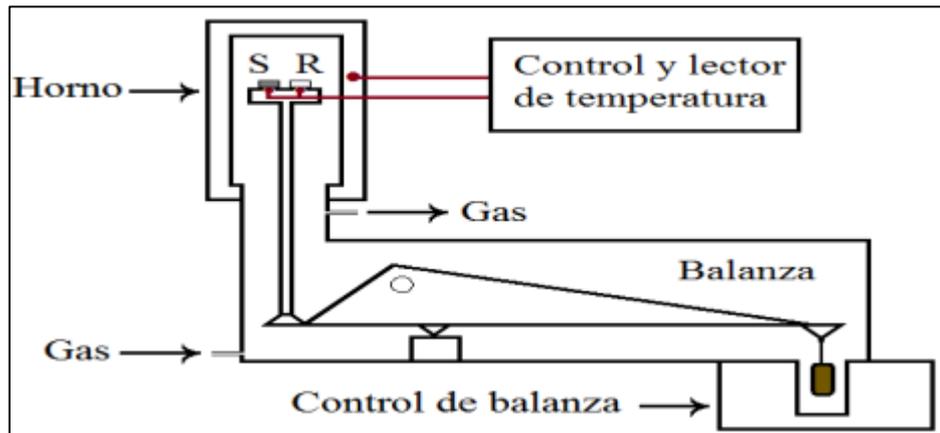


Figura 6-1: Instrumento de análisis termogravimétrico

Fuente: Morocho, 2019.

1.2.8.1. Análisis termogravimétrico isotérmico

Tipo de análisis que se emplea a condiciones establecidas y a temperatura invariable, que destaca como ventaja principal la evasión de cambios térmicos en el material, esto se debe a la transferencia de energía de forma no estacionaria y como desventaja debido a que el material requiere más tiempo para que se produzca ascenso en la temperatura, esto va a provocar cambios que afecten en los resultados, que a su vez, no se detalla la temperatura al principio del proceso provocando que este dato térmico se desvíe de lo establecido como consecuencia de procesos exergónicos o endergónicos, anulando así los resultados (Aranzazu, 2013, p.113-129).

1.2.8.2. Análisis termogravimétrico no isotérmico

Procedimiento más puntual para establecer los parámetros termodinámicos y establece una solución a las restricciones que posee el modelo isotérmico. Entre las principales ventajas del análisis isotérmico están:

- Es probable tener una vasta información trabajando solo una vez un material, debido a que el análisis termogravimétrico establece lineamientos como la temperatura a la rapidez tope de descomposición, siendo así que, partiendo de resultados del TGA se logra determinar lineamientos termodinámicos.
- En este modelo, se presenta una fase de precalentamiento siendo probable que ocurra una degradación única en el instante en que la temperatura inicial de la reacción está por debajo de la temperatura de ensayos isotérmicos (Samaniego, 2021, pp.22-24).

1.2.8.3. Curva de análisis termogravimétrico

Registro de valores del TGA mediante una gráfica, donde las mediciones de peso se encuentran en el eje de ordenadas y las de tiempo o temperatura en el eje de abscisas. La mayoría de estas curvas simbolizan la disminución de la masa como consecuencia de:

- Reacciones químicas.
- Cambios físicos.

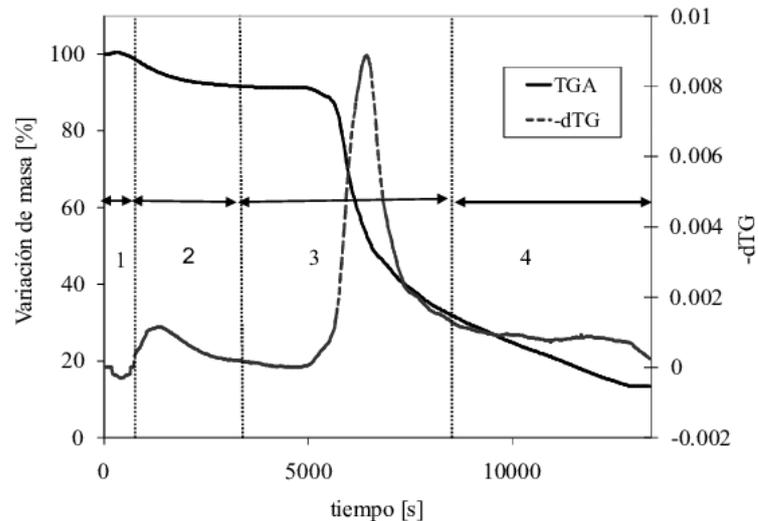


Figura 7-1: Curva de análisis termogravimétrico y derivada termogravimétrica

Fuente: Morocho, 2019.

1.2.8.4. Análisis termogravimétrico diferencial DTG

Se cuantifica la rapidez de disminución de peso en el transcurso del calentamiento del material para especificaciones controladas. En este análisis se observa que en un sistema establecido por ser una unión de componentes es sometido a varios cambios siempre que se encuentre regido a una temperatura estable y condiciones atmosféricas. Siendo que, el termograma se va a expresar a través de puntos altos y bajos, que indica si el sistema necesita o desprende energía (Samaniego, 2021, pp.22-24).

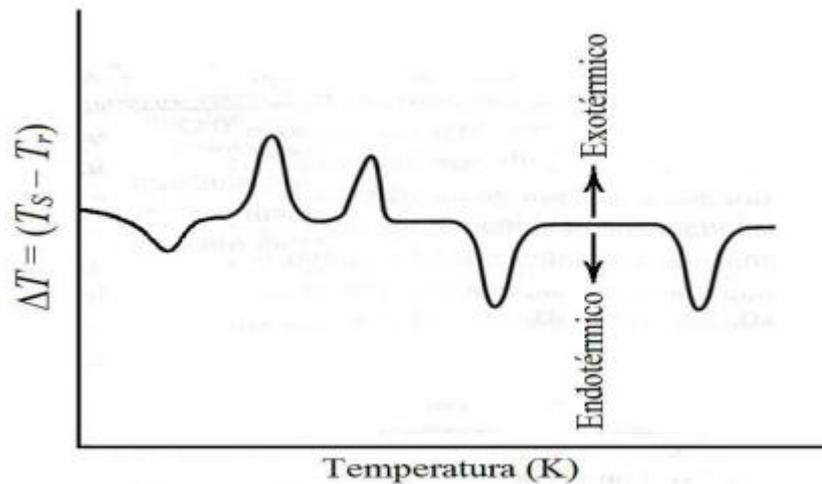


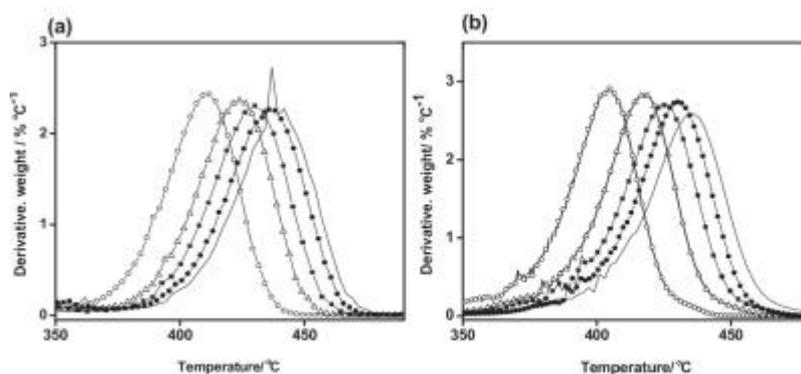
Figura 8-1: Gráfica diferencial termogravimétrica

Fuente: Samaniego, 2021.

La manera en que se representa un termograma va acorde de diferentes factores que intervienen en la pirólisis del material como los lineamientos cinéticos y la naturaleza química del material. La tasa de calefacción establece la manera del termograma ya que dicho cambio de temperatura cuantifica el flujo de energía de la fuente al sistema. Por ello, a distintas tasas de calefacción de un procedimiento se va establecer la dispersión de estas gráficas (Samaniego, 2021, pp.22-24).

1.2.8.5. Curva de análisis termogravimétrico diferencial

Representa la derivada de primer orden y tiene una proporcionalidad a la rapidez de calefacción estipulada (Samaniego, 2021, pp.22-24).



5 (a) and its composite (b) at different heating rates: 5 K min⁻¹ open circle, 10 K min⁻¹ open triangle, 15 K min⁻¹ closed squares, 20 K min⁻¹ closed circle, line.

Figura 9-1: Curva termogravimétrica diferencial del poliestireno

Fuente: Morocho, 2019.

1.2.9. Cinética Química

Las velocidades de las reacciones químicas constituyen el campo de estudio de la cinética química, además de esto, es la encargada de determinar el mecanismo de reacción (Samaniego, 2021, p.36).

Es así, que se puede determinar resultados sólo experimentalmente y tener una idea del cómo se desarrollarán dichas reacciones, esto se le conoce como, **mecanismo**.

El interés por la cinética química es primordial porque se centra en dos aspectos fundamentales:

- Predecir la velocidad que se dará en una reacción a circunstancias específicas de presión, temperatura, concentración; entre otros.
- Determinar y entender el mecanismo de reacción (Samaniego, 2021, p.36).

La velocidad de reacción se calcula en función de la rapidez con que se generan los productos o con la que se consumen los reactantes. Es así que, además de la naturaleza de los reactivos, hay distintos factores que influyen en que tan rápido transcurre un proceso, entre estos tenemos:

- Influencia de la temperatura.
- Influencia de la concentración.
- Influencia de la superficie de contacto.
- Intervención de los catalizadores (Samaniego, 2021, p.36).

1.2.9.1. Ecuación de velocidad

Expresión que relaciona la rapidez de la reacción respecto a la concentración de los reactantes (Samaniego, 2021, p.37).

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

Siendo que, *m* y *n* indican órdenes de reacción

1.2.9.2. Orden de reacción

En relación a cualquier componente está establecido como la potencia a la cual está elevada la concentración de este componente en la ley de velocidad (Samaniego, 2021, p.37).

1.2.9.3. Constante de velocidad

También denominado como coeficiente de velocidad, representado por *k*, la cual establece una relación entre la rapidez y las concentraciones de los reactantes en la ecuación de velocidad (Samaniego, 2021, p.37).

1.2.9.4. *Energía de activación*

De acuerdo a lo establecido por Atkins (1998, p.18), la probabilidad de que cuando haya una colisión, ésta tenga lugar con energía suficiente para reaccionar está determinada por la distribución de Boltzmann. Es decir que E_a es la energía necesaria para que una reacción se lleve a cabo.

1.2.9.5. *Factor pre-exponencial*

Denominado también como factor de frecuencia. Es índice ligado a la recurrencia de los choques entre las moléculas de los reactantes (Atkins, 1998, p.18).

1.2.9.6. *Entalpía*

Función de estado, la cual puede relacionarse de manera directa con el flujo de calor a presión constante. El cambio de entalpía se define como el calor transferido en un sistema a presión invariable (Atkins, 1998, p.125).

1.2.9.7. *Energía libre de Gibbs*

También denominada como potencial termodinámico, es una función de estado que nos permite determinar el trabajo máximo que se puede llevar a cabo en un sistema, y si un proceso ocurre o no de forma espontánea (Atkins, 1998, p.157).

1.2.9.8. *Entropía*

Magnitud física encargada de medir la energía que no puede emplearse para llevar a cabo trabajo y como consecuencia de ello, dicha energía se pierde. Respecto a la segunda ley de la termodinámica, que nos conduce a la función de estado, *entropía*, (símbolo: S) que permite establecer si se puede llegar a un estado partiendo de otro mediante un cambio *espontáneo*: siendo así que la entropía del universo debería ser superior luego de efectuado un cambio espontáneo (Atkins, 1998, p.111).

1.2.10. Ecuación de Arrhenius

La rapidez para la mayor parte de las reacciones químicas se eleva con el aumento de la temperatura. Siendo que la temperatura no afecta en mayor medida a la concentración, k debe ser mayor al aumentar la temperatura (Atkins, 1998, p.818).

Arrhenius descubrió que casi la totalidad de datos de velocidad de reacción se rigen a una expresión presentada a continuación, que relaciona a k con la temperatura de reacción (Atkins, 1998, p.818).

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

Donde:

K : Constante de velocidad [s^{-1}]

E_a : Definido como energía de activación [$kJ \cdot mol^{-1}$]

A : Establecido como factor pre-exponencial [s^{-1}]

R : Valor de constante del gas ideal [$0.008314 kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

T : La temperatura absoluta [K]

Según Samaniego (2021, pp.38-39) la variable dependiente se expresa en función de α , $\frac{d\alpha}{dt}$ o ambas. La variación $\frac{d\alpha}{dt}$ se calcula de forma experimental mediante diferencial termogravimétrico o se determina tomando como punto de partida datos α vs. t (TGA). En termogravimetría no isotérmica se emplea el cambio en función de la temperatura, $\frac{d\alpha}{dT}$.

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

Siendo k , la expresión de Arrhenius.

La función $f(\alpha)$ depende del orden de reacción n . Es así, que para un modelo cualquier la ley de potencia expresamos como:

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

Pero existen otras maneras de $f(\alpha)$. A , E_a , n es el conjunto de criterios de los cuales se rige la Ec. (3), que son obtenidos de los datos experimentales $\frac{d\alpha}{dt}$, T , y α (Palmay et al., 2021b: p.4).

Tomando valores de α a variadas temperaturas, la función $f(\alpha)$ se mantiene constante y los lineamientos como factor pre-exponencial y energía de activación del proceso de pirólisis se vuelven independientes, entonces la expresión (3) reemplazada la constante cinética e introduciendo logaritmos naturales, tenemos:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln k(T) + \ln f(\alpha) \quad (5)$$

Siendo que, para cada temperatura, los gráficos serán $\ln \frac{d\alpha}{dt}$ vs. $\ln \ln f(\alpha)$, que desarrollando esto nos da una pendiente, que incluye la energía de activación aparente y la intersección al valor del factor pre-exponencial.

1.2.11. Modelo de reacción

Para el modelo $f(\alpha)$ que se integra en el triplete termodinámico a la par de la energía de activación E_a y el factor pre-exponencial A , es el lineamiento que define el posible mecanismo que sufra la reacción de degradación térmica. Debido a que esta no presenta un ajuste o no presenta el mismo comportamiento de una cinética de primer orden. Se definieron entonces relaciones que nos permitan determinar el orden de reacción, evitando así posibles errores y contratiempos por usar el modelo de reacción de primer orden. Representando dichas relaciones a través de la siguiente tabla:

Tabla 2-1: Modelos aplicados para el mecanismo de reacción general para reacciones en estado sólido

Modelo de reacción	Símbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Ley de Potencia	Pn	$n\alpha^{(n-1)/n}$	$\alpha^{1/n}$
Difusión unidimensional	D1	$1/(2\alpha)$	α^2
Orden de reacción	Fn	$(1 - \alpha)^n$	$\frac{[(1 - \alpha)^{1-n} - 1]}{n - 1}$
Avrami-Erofeev	An	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
Difusión tridimensional (Ecuación de Jander)	D3	$3(1 - \alpha)^{2/3}/2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Difusión Bidimensional	D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
Reacción controlada por límite de fase (área de contracción)	R2	$(1 - \alpha)^{1/2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
Reacción controlada por límite de fase (volumen de contracción)	R3	$2/3(1 - \alpha)^{2/3}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Difusión tridimensional (Ecuación de Ginstling-Brounshtein)	D4	$3[2((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$

Mampel (primer orden)	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
-----------------------	----	--------------	--------------------

Fuente: (Mortezaeikia & Khodaparasti, 2021, p.14)

Realizado por: Castillo, J, 2022.

De acuerdo a diferentes estudios establecidos por (Dubdub & Al-Yaari, 2021, p.8) se recomienda emplear el modelo de reacción R2, ya que este a la de utilizarlo, va a ver una mayor aproximación más a los reales del equipo TGA, además de esto que su orden de reacción tiene tendencia a el valor de 1.

1.2.12. Modelos cinéticos

El enfoque de esta investigación es determinar los parámetros cinéticos (energía de activación, factor pre-exponencial, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs) de los productos volátiles que se generan en la pirólisis.

De acuerdo a Palmay et al., (2021b: p.2-3) para evaluar los datos obtenidos en la degradación de la mezcla de polipropileno y poliestireno a diferentes rampas de calentamiento, se realizó la respectiva modelación de la cinética química de la reacción de pirólisis por tres métodos isoconversionales.

De la ecuación establecida como:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (6)$$

Donde w_0 , w_t y w_∞ representa, el peso al comienzo, en el tiempo t , y al culminar el análisis del material, correspondientemente. Los valores de α quedan en el intervalo 0 a 1, haciendo connotación al cambio general de un inicio (muestra) hasta el final (productos).

La expresión para la rapidez de calefacción (β) es:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

Siendo dT la variación de temperatura y dt variación de tiempo (Palmay et al., 2021b: p.2-3).

No obstante, $\frac{d\alpha}{dt}$ y $\frac{d\alpha}{dT}$ están ligadas por la rapidez de calefacción (β)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (8)$$

Es así, que, uniendo la fórmula general de la ecuación cinética Ec. (7) y la expresión de Arrhenius Ec. (2), nos resulta modelos cinéticos que se rigen a la siguiente forma:

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (9)$$

Definido con anterioridad $f(\alpha)$ y establecido el triplete de lineamientos regidos en la expresión (3), tenemos que los métodos cinéticos serán integrales o diferenciales, respecto a la variable dependiente. Siendo que, los valores de $\frac{d\alpha}{dt}$ para los modelos diferenciales, van ajustados

respecto de T y α , mientras que los integrales emplean valores de α o una integral del mismo tipo, respecto de t y T (Palmay et al., 2021b: p.2-3).

Los análisis termogravimétricos efectuados a distintas tasas de calefacción, siendo que $\beta = \frac{dT}{dt}$, se reordenan pudiendo expresarse como:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{\beta} dT \quad (10)$$

1.2.12.1. Método diferencial de Friedman (FR)

Es un modelo isoconversional diferencial propuesto por Friedman (1964), fundamentado principalmente en la comparación de la rapidez de pérdida de masa $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ para una pérdida de masa fraccional, empleando distintivas tasas de calefacción. Es así que este modelo hace uso de la ecuación mostrada a continuación para variadas velocidades de calentamiento β , tomando que $\beta = \frac{dT}{dt}$ y asumiendo que es de primer orden (Palmay et al., 2021b: p.4):

$$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} + \ln[(1 - \alpha)^1] \quad (11)$$

Siendo que se emplea el modelo R2 para f(α). Al implementar este método es importante conservar en un intervalo de grados de avance para que la linealización sea óptima. Obteniendo así de tal manera un valor de R² próximo a la unidad (Palmay et al., 2021b: p.4).

1.2.12.2. Método integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Derivado del método isoconversional integral (Flynn y Wall., 1966) (Osawa, 1965). Como en los otros modelos, considera la expresión estándar que describe la caída de peso como función del tiempo para una rapidez de calentamiento constante, se diferencia de KAS, principalmente porque FWO emplea la expresión de Doyle. En este método se asume que A, f(α) y E no dependen de la temperatura (Palmay et al., 2021a: p.4). Por esta razón integrando la ecuación $\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$ y reemplazando k(T) por la ecuación de Arrhenius, se tiene:

$$-\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (12)$$

Así, tenemos que T₀ es la temperatura cuando t = t₀. Por otra parte, la tasa de reacción es muy baja para temperaturas bajas, por lo que:

$$\int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dt = \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (13)$$

Entonces, al desarrollar la ec. 11 y reemplazando el modelo de reacción R2 para g(α), se tiene:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A_0 E_a}{R \ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}\right) - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (14)$$

1.2.12.3. Método integral de Kissinger-Akahira-Susone (KAS)

El método de KAS consiste en un modelo isoconversional integral fundamentado a partir de las aproximaciones de los métodos establecidos por Coats y Redfern, la diferencia radica en que KAS implementa serie de datos variados a distintas velocidades de calefacción. El modelo de Kissinger está fundamentado en el cambio de temperatura degradativa T_m , respecto a la rapidez de calefacción, β . Se obtiene el E_a , partiendo del gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ en función de $\frac{1}{T_p}$, que se comporta linealmente y la pendiente es $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ (Palmay et al., 2021b: p.2-3).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (15)$$

Partiendo de lo establecido por Kissinger:

Determinamos la supuesta energía de activación partiendo de la amplitud del pico respecto a la rapidez de calefacción. Dicho modelo asume una función de primer orden supuesto para $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, siendo que α es el grado de avance, que establece el progreso en la evolución de la muestra, relacionada al progreso de la reacción, que en números es similar a la fracción del reactante convertida hasta el momento t , también denominada conversión fraccional (Samaniego, 2021, p.44).

Reemplazando las expresiones (2) y (4) en la ecuación (3), teniendo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (16)$$

Siendo que n para polímeros es 1, al derivar la expresión anterior, obtenemos:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot \frac{E_a}{RT^2} \left(\frac{dT}{dt}\right) + A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot \left(-\frac{d\alpha}{dt}\right) \quad (17)$$

Reemplazando el valor de cero en $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$, se podría obtener la rapidez máxima de reacción, a lo que T se transforma en T máxima degradativa o también dicho T_m y $\frac{dT}{dt}$, de lo antes establecido en la expresión (7), es la rapidez de calefacción β .

$$A \cdot (1 - \alpha) \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)} \cdot \frac{E_a}{RT_m^2} \cdot \beta = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \quad (18)$$

Igualando en la ec. (17), la ec. (15) se llega a:

$$\frac{A \cdot (1 - \alpha) \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{A \cdot (1 - \alpha) \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)}} \cdot \frac{E_a}{RT_m^2} \cdot \beta = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)} \quad (19)$$

$$\frac{E_a}{RT_m^2} \cdot \beta = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)} \quad (20)$$

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{AR}{E_a} \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)} \quad (21)$$

Empleamos logaritmos a la expresión (20) para quitar el número Euler, teniendo así la ecuación general del modelo de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (22)$$

El modelo de Kissinger-Akahira-Sunose es un método integral en el que podemos determinar los lineamientos termodinámicos de mayor importancia, la energía de activación y el factor pre-exponencial. Siendo que esta expresión representa el gradiente de peso respecto al tiempo para una rapidez de calefacción constante β . Empleamos la ec. (10) teniendo en cuenta una condición al inicio $\alpha = 0$ a una temperatura inicial de cero, así:

$$g(\alpha) = -\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (23)$$

Asumiendo entonces que el factor pre-exponencial (A), la función de la conversión de peso $f(\alpha)$ y la energía de activación no dependen de T, es así, al integrarse se obtiene:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta T} \left[\frac{e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT}} - \int_{-\infty}^{\frac{E_a}{RT}} \frac{e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT}} d(T) \right] \quad (24)$$

Se establece como:

$$P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT}} - \int_{-\infty}^{\frac{E_a}{RT}} \frac{e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT}} d(T) \quad (25)$$

Así, se sustituye $P\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ en la Ec. (24), teniendo:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta T} P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (26)$$

Empleando logaritmo:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \frac{AE_a}{\beta T} + \ln P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (27)$$

El modelo diferencial de Kissinger – Akahira – Sunose se fundamenta en la aproximación de Coats-Redfern, que establece:

$$P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT_m}} = \frac{R^2 T^2 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{E_a^2} \quad (28)$$

Siendo que:

T_m : Máxima temperatura degradativa

Estableciendo una relación entre la Ec. (27) y Ec. (28), se tiene:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + \ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (29)$$

Aplicando el modelo de reacción R2 para $g(\alpha)$, se tiene la ecuación:

$$\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \ln \beta - \frac{E_a}{RT} \quad (30)$$

Tabla 3-1: Métodos para determinar los parámetros termodinámicos de la mezcla de PP y PS

Método	Expresión
Friedman	$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) + \ln(f(\alpha)) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$
FWO	$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$
KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$

Realizado por: Castillo, J, 2022.

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Hipótesis General

Los lineamientos termodinámicos de la degradación térmica de la mezcla de polipropileno y poliestireno serán determinados a través de la degradación térmica utilizando el análisis termogravimétrico (TGA) a diferentes tasas de calentamiento.

2.2. Hipótesis Específicas

- Mediante el TGA no isotérmico habrá datos de pérdida de masa a tres tasas de calentamiento.
- La caracterización de las muestras de polipropileno y poliestireno permite interpretar los datos del análisis termogravimétrico, ya que se conocerán a mayor profundidad las reacciones que transcurren y los intermedios generados durante la descomposición térmica.
- Con la respectiva evaluación de los distintos modelos diferenciales cinéticos se podrá determinar el modelo que más se ajuste en la pirólisis de la mezcla polipropileno-poliestireno.

2.3. Identificación de Variables

Tabla 1-2: Identificación de Variables

Etapas del proceso	Variables independientes	Variables dependientes
Caracterización de muestras de polipropileno y poliestireno reciclado	<ul style="list-style-type: none">➤ Cantidad de muestra➤ Tamaño de partícula Humedad	-
Análisis termogravimétrico	Tasa de calefacción	<ul style="list-style-type: none">➤ Cambio 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: Castillo, J. 2022.

2.4. Operacionalización de Variables

Tabla 2-2: Operacionalización de variables para el PS en la degradación térmica

Variable	Tipo de variable	Definición operacional	Categorización	Indicadores	Instrumento de medición	Valor
Poliestireno	Independiente, cualitativo unidimensional, continua	Polímero obtenido de la polimerización del estireno monómero	Termoplástico	Densidad	Materiales y reactivos de laboratorio	
Cantidad de muestra	Independiente, cuantitativa unidimensional, continua	Porción que se quiere decir el material a utilizar		Masa	Balanza digital	0.75g
Humedad	Independiente, continua, unidimensional	Cantidad de agua, vapor de agua o cualquier otro líquido que esté presente		% de humedad	Balanza de humedad	<0.01%
Temperatura	Independiente, continua, unidimensional	Magnitud escalar que mide la cantidad de energía térmica	Temperatura del TGA	Calor	Equipo de TGA	
			Temperatura máxima degradativa	Calor	Equipo de TGA	
Tasas de calentamiento	Independiente, unidimensional, continua	Mide la cantidad de calor que se incrementa de un sistema en función del tiempo		Calor Tiempo	Equipo de TGA	5, 10, 15°Cmin ⁻¹
Energía de activación	Dependiente, cuantitativa, multidimensional, continua	Es la energía mínima que necesita un sistema para que un proceso se lleve a cabo		Método cinético	Coefficiente de correlación lineal	
Factor pre-exponencial	Dependiente, cuantitativa, multidimensional, continua	Frecuencia con la que se producen las colisiones en la mezcla reactiva por unidad de concentración		Método cinético	Coefficiente de correlación lineal	

Realizado por: Castillo, J, 2022.

Tabla 3-2: Operacionalización de las variables para el PP en la degradación térmica

Variable	Tipo de variable	Definición operacional	Categorización	Indicadores	Instrumento de medición	Valor
Polipropileno	Independiente, cualitativo unidimensional, continua	Polímero obtenido de la polimerización del estireno monómero	Termoplástico	Densidad	Materiales y reactivos de laboratorio	
Cantidad de muestra	Independiente, cuantitativa unidimensional, continua	Porción quiere decir el material a utilizar		Masa	Balanza digital	0.25g
Humedad	Independiente, continua, unidimensional	Cantidad de agua, vapor de agua o cualquier otro líquido que esté presente		% de humedad	Balanza de humedad	<0.01%
Temperatura	Independiente, continua, unidimensional	Magnitud escalar que mide la cantidad de energía térmica	Temperatura del TGA	Calor	Equipo de TGA	
			Temperatura máxima degradativa	Calor	Equipo de TGA	
Tasas de calentamiento	Independiente, unidimensional, continua	Mide la cantidad de calor que se incrementa de un sistema en función del tiempo		Calor Tiempo	Equipo de TGA	5, 10, 15°Cmin ⁻¹
Energía de activación	Dependiente, cuantitativa, multidimensional, continua	Es la energía mínima que necesita un sistema para que un proceso se lleva a cabo		Método cinético	Coefficiente de correlación lineal	
Factor pre-exponencial	Dependiente, cuantitativa, multidimensional, continua	Frecuencia con la que se producen las colisiones en la mezcla reactiva por unidad de concentración		Método cinético	Coefficiente de correlación lineal	

Realizado por: Castillo, J, 2022.

2.5. Matriz de consistencia

Tabla 4-2: Matriz de consistencia General

ASPECTOS GENERALES		
Problema General	Objetivo General	Hipótesis General
<p>El problema que presentan los plásticos y los residuos de estos, es el tratamiento que toca emplear, en este caso pirólisis, siendo una degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno, descomponiéndose sin la generación de reacciones de combustión.</p> <p>Además de ello, establece que, en la degradación térmica, las macromoléculas orgánicas presentan estabilidad únicamente por debajo de ciertas temperaturas específicas, un rango que oscila entre 100 y 200°C, siendo en casos muy raros, pocos centenares de grados por arriba.</p>	<p>Determinar los parámetros termodinámicos en la degradación de mezclas de poliestireno y polipropileno a tres tasas de calentamiento.</p>	<p>Los parámetros termodinámicos de la pirolisis térmica de la mezcla de polipropileno y poliestireno serán determinados a través de la degradación térmica utilizando el análisis termogravimétrico (TGA) a diferentes tasas de calentamiento</p>

Realizado por: Castillo, J, 2022.

Tabla 5-2: Matriz de consistencia Específica

ASPECTOS ESPECÍFICOS				
Problemas específicos	Objetivos específicos	Hipótesis específicas	VARIABLES de las hipótesis específicas	Técnicas de recolección de datos
No se disponen suficientes investigaciones que especifiquen los lineamientos térmicos ni termodinámicos de sustancias plásticas para emplear métodos de reciclaje.	Desarrollar una recopilación bibliográfica anterior a la experimentación relacionado a métodos cinéticos idóneos para la pirólisis térmica de diferentes materiales de polímeros reciclados.	H1: Se entenderá el cómo se lleva a cabo el proceso de pirólisis y el cómo opera el análisis termogravimétrico para el cálculo de lineamientos termodinámicos en la pirólisis de la mezcla de PP y PS.	Fechas de investigaciones efectuadas	Análisis bibliográfico
Los lineamientos térmicos y cinéticos de la mezcla de PP y PS no se han efectuado de manera exacta debido al empleo de métodos de análisis isotérmicos	Conseguir las muestras de polipropileno y poliestireno reciclados para realizar el TGA no isotérmico y poder medir la pérdida de peso en los materiales respecto a la rapidez de calefacción	H2: Mediante el TGA no isotérmico se comprenderán los valores de pérdida de peso a distintas velocidades de calentamiento para la pirólisis de la mezcla de PP y PS.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tasa de calefacción ➤ T máxima degradativa ➤ Temperatura TGA ➤ Pérdida de peso 	Implementación del equipo Mettler Toledo TGA-1
No se ha establecido el método óptimo que permita llegar a los valores lineamientos cinéticos exactos para la mezcla de PP y PS reciclados	Identificar el modelo cinético óptimo en la pirólisis térmica de la mezcla de PP y PS reciclados fundamentado por la expresión de Arrhenius.	H3: A través de la valoración de distintos métodos cinéticos establecer el modelo óptimo en la pirólisis de la mezcla de PP y PS.	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Energía de activación ➤ Factor pre-exponencial ➤ Orden de reacción ➤ Temperatura degradativa 	Cálculo del coeficiente de correlación lineal

Realizado por: Castillo, J, 2022.

2.6. Tipo y Diseño de Investigación

La presente investigación es de tipo exploratoria puesto que establece una base para el estudio de la degradación térmica de mezclas de plásticos, temática de la que poco se ha estudiado y considerado para su descomposición como parte del desarrollo de nuevos métodos de reciclaje químico o bien para el diseño de reactores destinados a este tipo de reciclaje.

2.6.1. Método cuantitativo

Mediante este método se identificará los lineamientos termodinámicos en la pirólisis de la mezcla de poliestireno (PS) y polipropileno (PP) reciclados tales como son: la energía de activación, el orden de reacción, el factor pre-exponencial, entalpía, energía libre de Gibbs y entropía empleando los métodos cinéticos de Friedman, FWO, KAS y la determinación del coeficiente de correlación lineal. Los valores experimentales se obtendrán a través de un Mettler Toledo TGA-1 por método isoconversional no isotérmico, mismo que proporcionará los datos de variación de masa y demás parámetros térmicos necesarios para el estudio de la pirólisis de este material.

2.6.2. Método deductivo

A través del método deductivo, se aparenta determinar un método cinético que se ajuste en el proceso de degradación de la mezcla de poliestireno (PS) y polipropileno (PP) reciclado, métodos derivados de la ecuación general de Arrhenius, tomando como valores de cálculo los conseguidos de forma experimental a través del TGA. Una vez identificado el método que mejor se acople a la reacción de degradación, se podrán determinar los parámetros de diseño para futuros reactores de reciclaje terciario.

2.6.3. Método inductivo

Por medio del método inductivo, se pretende definir explicaciones, usando la exploración y la valorización de distintos sucesos de estudio respecto al TGA de plásticos. Este estudio se llevó a cabo a través de un análisis bibliográfico respecto a investigaciones desarrolladas tanto nacional como internacional de la pirólisis térmica de distintas especies de plásticos, especialmente de PS y PP permitiendo establecer las condiciones adecuadas de pirólisis de estos materiales.

2.7. Diseño experimental de la investigación

Desarrollado basándonos en el enfoque de hallar los lineamientos cinéticos en la pirólisis de la mezcla de poliestireno (PS) y polipropileno (PP) reciclados. Siendo un procedimiento que se llevará a cabo en tres partes. La primera se basa en la recolección de los materiales y su respectiva reducción de tamaño, la segunda en el análisis termogravimétrico del material y la última consiste en el ajuste y validación de los métodos para determinar E_a , A y el coeficiente de correlación lineal.

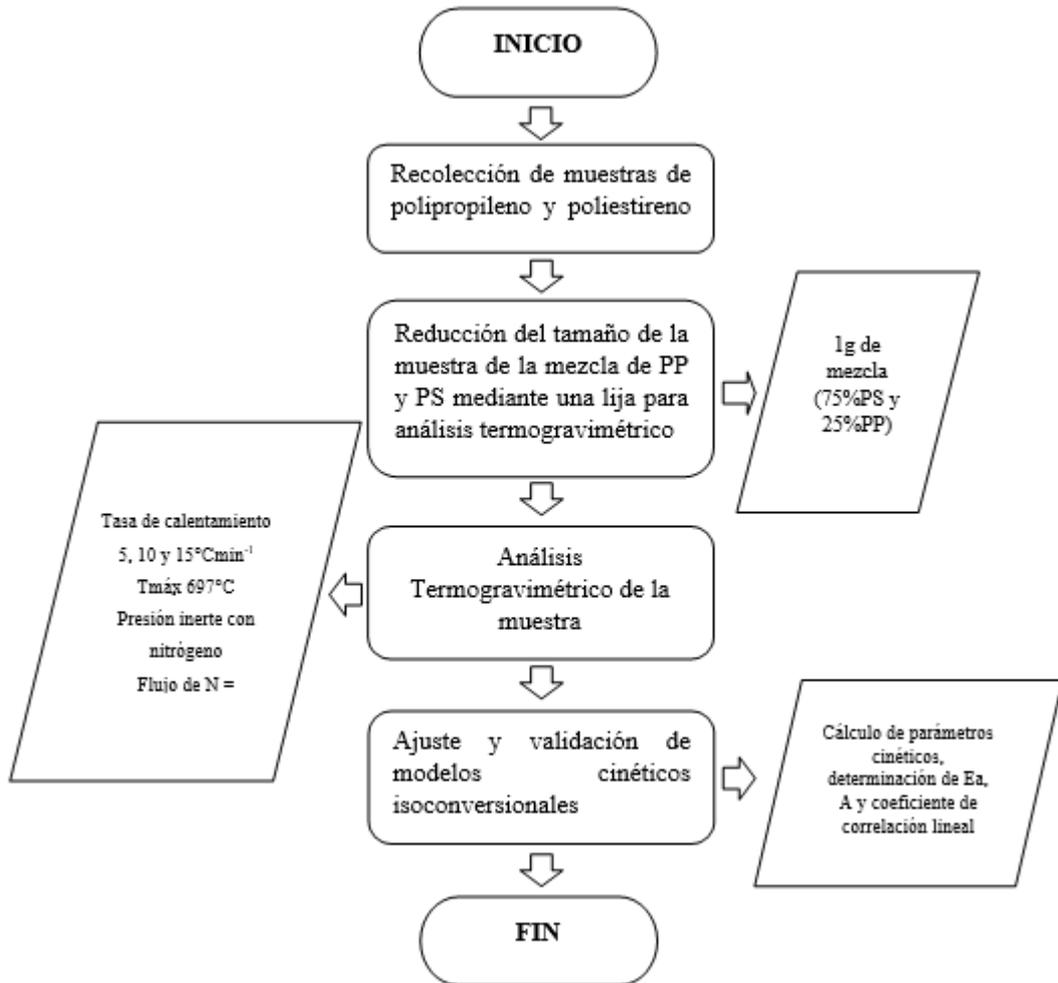


Figura 1-2: Diagrama de proceso para el cálculo de lineamientos termodinámicos en la mezcla de polipropileno y poliestireno a especificaciones de degradación térmica.

Realizado por: Castillo, J, 2022.

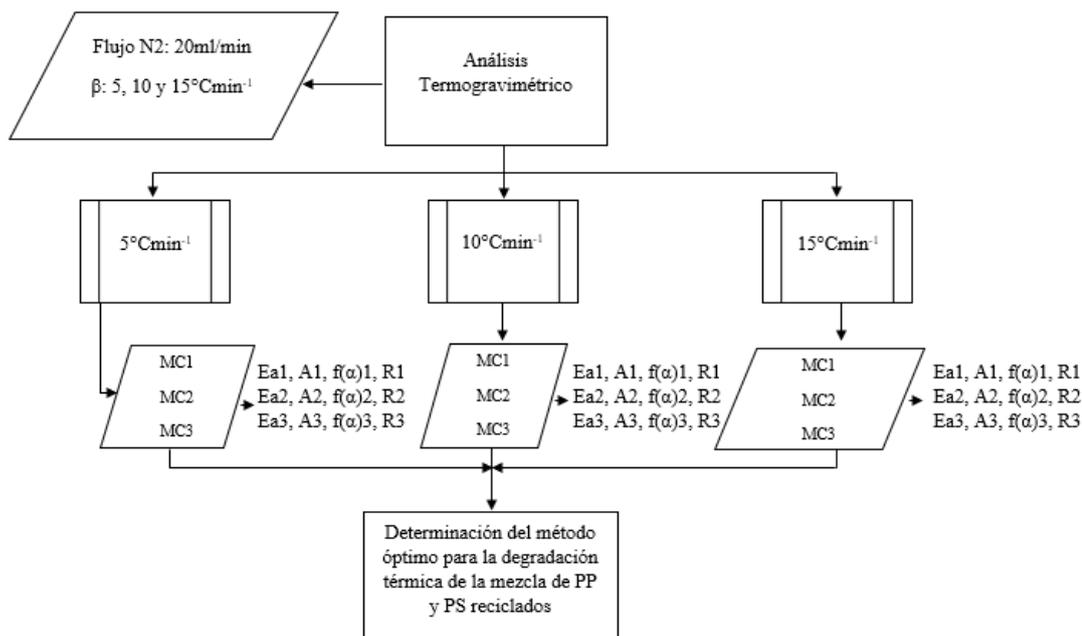


Figura 2-2: Diagrama de ensayos del TGA para determinar los lineamientos termodinámicos de la mezcla de PP y PS a partir del método cinético adecuado

Realizado por: Castillo, J, 2022.

2.8. Unidad de análisis

La unidad de análisis para este proyecto es la mezcla de poliestireno (PS) y polipropileno (PP) reciclados. Luego, siendo sometidos a pirólisis a través de TGA, para así, obtener los datos experimentales de dicho análisis. Estos son la pérdida de peso y temperatura máxima degradativa. A continuación, se realizará la comprobación de los métodos mediante la determinación de lineamientos 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.

Se muestreó 100g de cada plástico para generar una muestra compuesta de la cual se tomó 1g.

2.10. Tamaño de la muestra

Para el cálculo del tamaño de la muestra, se tomó un valor experimental 1g (75%PS y 25%PP) de mezcla de polipropileno y poliestireno tomando en cuenta probables errores aleatorios, para

el respectivo análisis TG de las tres tasas de calefacción (5, 10 y 15°Cmin⁻¹) se usó un valor estimado de 30 mg de muestra.

2.11. Selección de la muestra

Para escoger las muestras de PP y PS se dispone el siguiente diagrama de proceso efectuado:

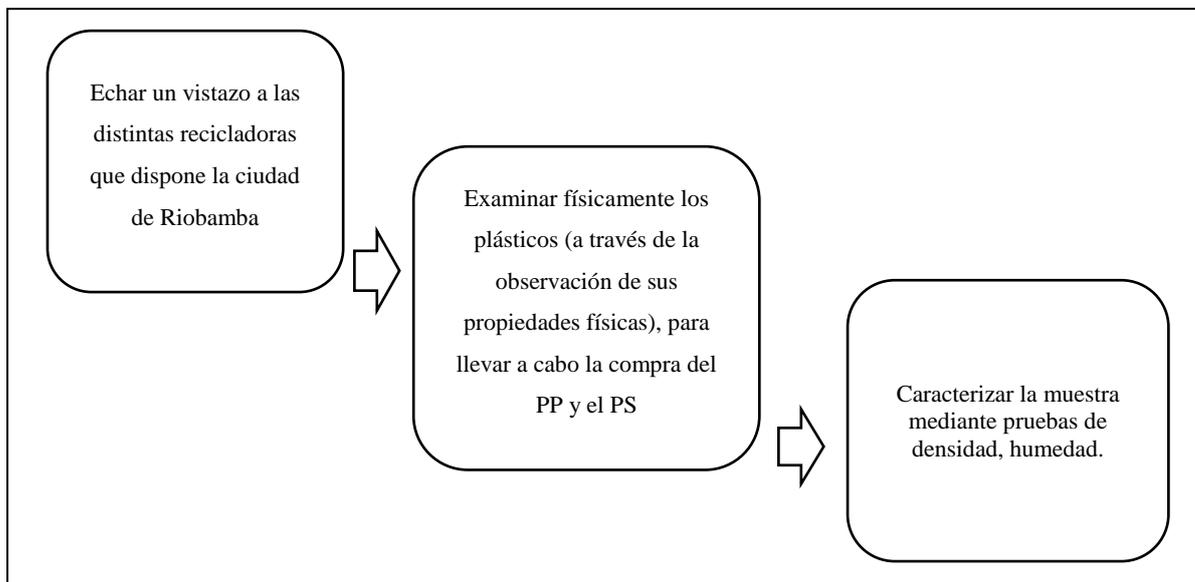


Figura 3-2: Proceso de selección de las muestras de PS y PP

Realizado por: Castillo, J, 2022.

2.12. Técnica de recolección de datos

Ahora, se detallará las metodologías respectivas a los procedimientos que se llevó a cabo en las muestras de la mezcla de PS y PP reciclados para ser caracterizado:

2.12.1. Densidad

Tabla 6-2: Método para determinar la densidad de la mezcla de PP y PS

Determinación de la densidad de la mezcla de PP y PS	
Materiales y Equipos	Sustancias y reactivos
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Balanza ➤ Probeta 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Muestra de mezcla de PP y PS reciclados.
Procedimiento	

Adquirir una muestra pequeña de mezcla de PP y PS.

Medir la masa de la mezcla de PP y PS en una balanza analítica.

Medir el volumen mediante el desplazamiento de un líquido. Es decir, llenar una probeta hasta una medida establecida con agua, y luego poner la muestra de la mezcla de plásticos para determinar el volumen a desplazar.

Realizar el procedimiento tres veces.

Efectuar el respectivo cálculo con el valor medio de las tres muestras.

Realizado por: Castillo, J, 2022.

2.12.2. Análisis Termogravimétrico

Tabla 7-2: TGA

Análisis Termogravimétrico	
Materiales y Equipos	Sustancias y reactivos
<ul style="list-style-type: none"> Equipo TGA 1 STAR System, marca METTLER TOLEDO 	<ul style="list-style-type: none"> Muestra de mezcla de PP y PS reciclados.
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none"> Encender el equipo presionando el switch Power. Para comenzar el barrido, ejecutar el software Spectra Manager en el ordenador conectado al equipo. Limpiar con un poco de alcohol y algodón el área de trabajo (cristal de seleniuro de zinc, soporte y capuchón de tornillo), encontrado de 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 encontrado 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 superior, halar para adelante el tornillo de ajuste, ajustarlo hasta que presente fricción, cerrar la tapa y presionar Start. Procesar el espectro utilizando el programa Spectra Analysis, evaluar las escalas elegidas y quitar el CO₂. Establecer e indicar los picos más relevantes así ganando límites de lectura. Generar las líneas auxiliares. Guardar el espectro como un archivo del mismo programa o un procesador de texto. Finalmente cerrar todos los programas y apagar el equipo de ambos switches, apagar el ordenador y desconectar los equipos. 	

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

Realizado por: Castillo, J, 2022.

2.13. Presupuesto y cronograma de actividades

2.13.1. Presupuesto

Tabla 8-2: Presupuesto del proyecto

PRESUPUESTO			
ACTIVIDAD	MONTO	FUENTE DE FINANCIAMIENTO	
		INTERNA	EXTERNA
Diseño del anteproyecto y aprobación	15	X	
Obtención de la muestra de polipropileno y poliestireno reciclados	8	X	
Tres ensayos del análisis termogravimétrico	235	X	
Preparación del material de presentación	10	X	
Defensa del trabajo final	40	X	
Redacción, revisión e impresión del trabajo de titulación	40	X	
Imprevistos	20	X	
TOTAL	368		

Realizado por: Castillo, J, 2022.

2.13.2. Cronograma

Tabla 9-2: Cronograma de actividades

Actividad	Tiempo de duración																							
	1° mes				2° mes				3° mes				4° mes				5° mes				6°mes			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Revisión bibliográfica																								
Toma de muestras																								
Declaración de la investigación																								
Elaboración del anteproyecto																								
Caracterización de las muestras																								
Ensayos del TGA																								
Interpretación de curvas y datos																								
Excel con métodos cinéticos																								
Interpretación y tabulación de parámetros cinéticos obtenidos																								
Redacción de resultados																								
Elaboración de borradores																								
Corrección de borradores																								
Redacción del trabajo final																								
Auditoria académica																								
Defensa del trabajo final																								
Empastado del proyecto																								

Realizado por: Castillo, J, 2022.

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Caracterización de la mezcla de PP y PS reciclados

Se muestreó 100 g de cada material para pulverizar una muestra compuesta de la que se tomó 1 g (75%PS y 25%PP).



Figura 1-3: Muestra de trozos de PP y PS

Fuente: Castillo, J, 2022.



Figura 2-3: Peso la muestra pulverizada para el TGA

Fuente: Castillo, J, 2022.

3.1.1. *Determinación de la densidad*

La densidad (ρ) de la mezcla de PP y PS se calculó por medio del desplazamiento de volumen de 3 muestras anteriormente pesadas y empleando la expresión:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (31)$$

Donde:

m: masa (g)

v: volumen desplazado (ml)

Obteniendo los valores:

Tabla 1-3: Densidad de la mezcla de PP y PS reciclados

Experimento	Peso (g)	Volumen (mL)	Resultado (g ml ⁻¹)	Media
1	7,1449	7	1,0207	1,0203
2	6,1200	6	1,0200	
3	6,6313	6,5	1,0202	

Realizado por: Castillo, J, 2022.

3.1.2. *Determinación del contenido de humedad*

Para calcular el porcentaje de humedad se realizaron tres repeticiones, considerando en cada una el peso inicial y final de la muestra, usando la ecuación presentada a continuación:

$$\%H = \frac{P_i - P_f}{P_i} \quad (32)$$

Siendo:

P_i: peso inicial (g)

P_f: peso final (g)

Tabla 2-3: Humedad de la mezcla de PP y PS expresada en porcentajes

Experimento	Peso inicio (g)	Peso fin (g)	Resultado (%)	Media
1	1,6578	1,6578	0,0000	0,00203
2	1,6397	1,6396	0,0061	
3	1,6604	1,6604	0,0000	

Realizado por: Castillo, J, 2022.

3.2. Análisis Termogravimétrico (TG Y DTG)

Se llevó a cabo en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador, en el equipo TGA-1 marca Mettler Toledo, cuya termobalanza procesa muestras de hasta 20 mg con exactitud de $\pm 0,001$ mg.

En la gráfica 1-3 correspondiente a los resultados del análisis termogravimétrico (TGA), que muestran la pérdida de peso de la mezcla de PP y PS respecto al tiempo y temperatura, se puede observar, distinguir y analizar las pendientes que indican como transcurre el cambio de masa en pirólisis térmica, cuyos datos se emplean para desarrollar los métodos cinéticos isoconversionales y poder determinar los parámetros termodinámicos.

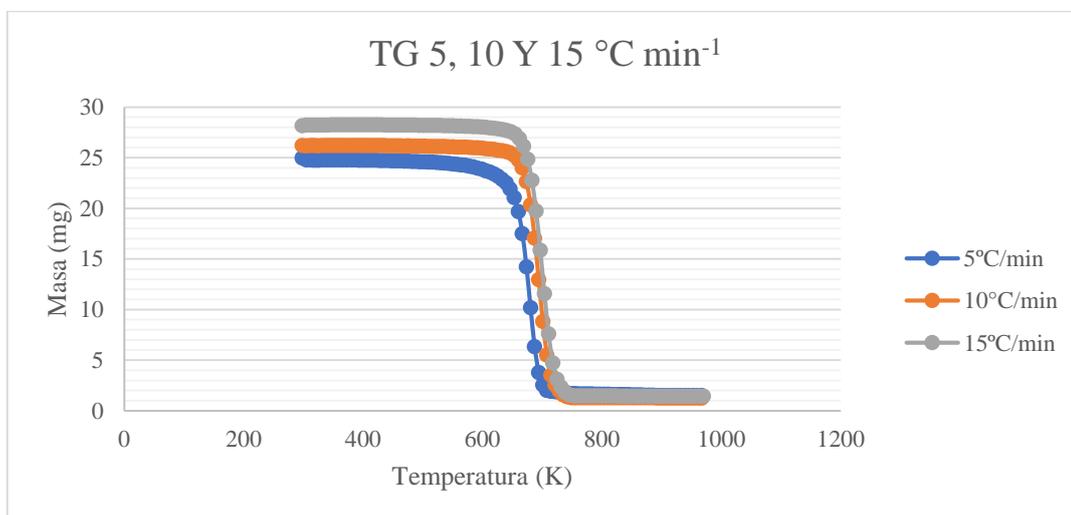


Gráfico 1-3: TG de la mezcla de PP y PS reciclados a distintas tasas de calentamiento (5, 10 y 15 °C min⁻¹)

Realizado por: Castillo, J, 2022.

En la gráfica 2-3, podemos observar los valores del DTG, que forman una curva y nos permite analizar la pérdida de masa respecto a la temperatura. Además, se definió el límite, pico o

temperatura máxima degradativa, las cuales son: 680,67, 694,3 y 697 K respectivamente para las tasas de 5, 10 y 15°C min⁻¹.

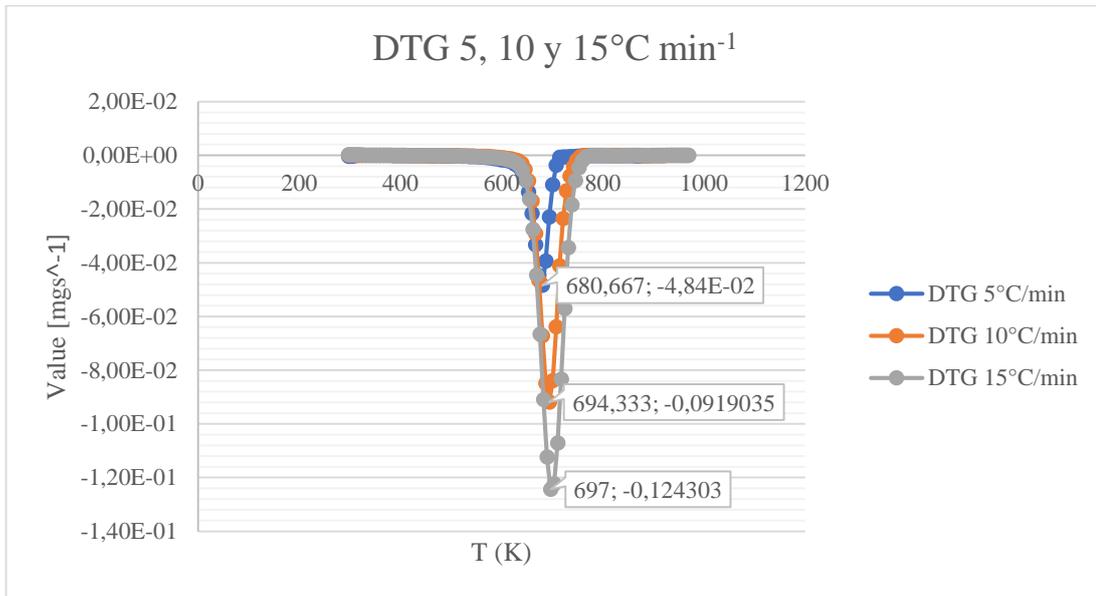


Gráfico 2-3: DTG de la mezcla de PP y PS reciclados a distintas tasas de calentamiento (5, 10 y 15°Cmin⁻¹)

Fuente: Castillo, J, 2022.

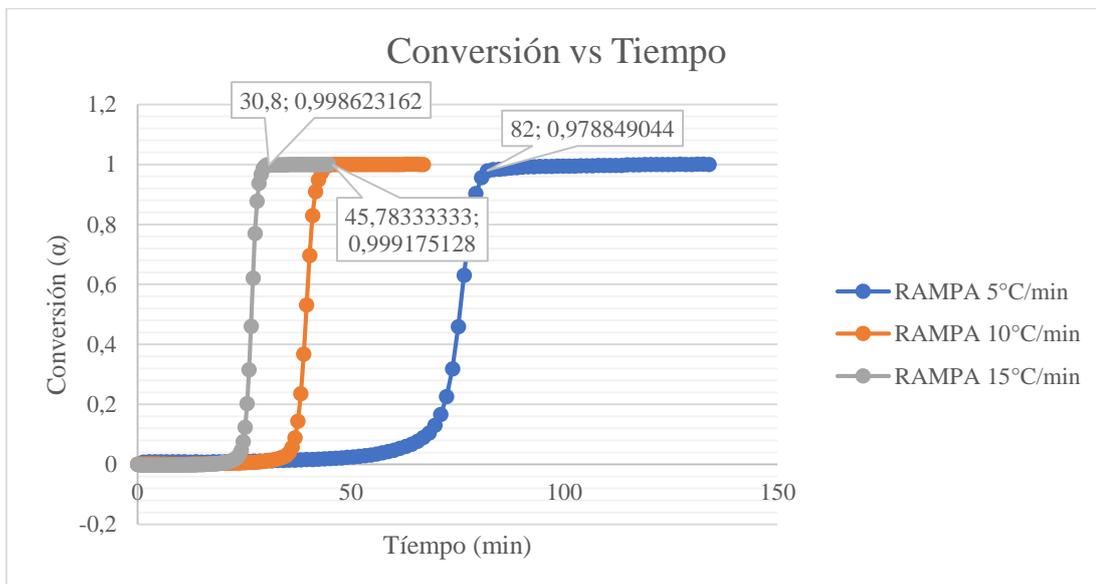


Gráfico 3-3: Conversión vs Tiempo para la mezcla de PP y PS reciclados a distintas tasas de calentamiento (5, 10 Y 15 °C min⁻¹)

Realizado por: Castillo, J, 2022.

Considerando las temperaturas degradativas tope mostradas en el gráfico 2-3, 680,667, 683 y 697 K correspondientemente para 5, 10 y 15°Cmin⁻¹. Se analiza la influencia de la rapidez de calefacción, estableciendo que mientras superior sea la tasa da calefacción inferior será el

tiempo de residencia hasta presentar una conversión constante y mayor será la temperatura máxima degradativa presentada.

3.3. Modelado cinético de degradación térmica del PP y PS reciclados

Fundamentado en diferentes estudios cinéticos de la degradación de mezcla de polipropileno y poliestireno como en la investigación establecida por (Dubdub & Al-Yaari, 2021, pp.3-4) entre otros autores. De los modelos cinéticos existentes, tres han sido recomendados en específico para estos tipos de plásticos, por su facilidad de combinarse con otras resinas, con la finalidad de añadir mejoras a las propiedades del producto final y la generación de aceite pirolítico de valor agregado, que mediante diferentes estudios, se evaluó la degradación, generando así una alternativa como fuente de combustible.

La cinética de las reacciones del estado sólido, por lo común se describen mediante la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (33)$$

Es así que:

α : Masa total de volátiles liberados

k: Constante de velocidad cinética

β : Tasa de calentamiento

$f(\alpha)$: función de conversión

Obteniéndose que la variación de la temperatura con respecto a k sigue la expresión de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Definiendo así la tasa de conversión como:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f}$$

Siendo que:

$$w = w_0 - w_t \quad (34)$$

Combinando la ec. (2) y la ec. (33) la rapidez de reacción está descrita por:

$$\beta \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (35)$$

3.3.1. Ajuste y validación estadística de los métodos cinéticos

Determinados los cálculos de los modelos cinéticos, se procede a realizar una optimización de estos, que reside en una nivelación y comprobación de los métodos a través de parámetros estadísticos que nos establezca una relación entre los valores experimentales con los calculados.

Siendo muy importante para incluir los errores en las valoraciones de los lineamientos abarcados para los métodos propuestos y en el desarrollo de los mismos.

3.3.1.1. Función Objetivo Error (FOE)

Al ajustar el FOE, disminuyendo el error total, serán establecidos los parámetros regidos a dicha condición para cada método, obteniéndose así la fórmula definitiva de la función objetivo:

$$FOE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{dx_{i\text{exp}}}{dt} - \frac{dx_{i\text{cal}}}{dt} \right)^2}{N} \quad (36)$$

El ajuste de los métodos isoconversionales respecto a los datos experimentales, se debe emplear el indicador estadístico: media del error absoluto. En tanto, la aproximación sea mejor, serán más pequeños los residuos y por lo tanto la media del error absoluto se aproximará a cero.

Para disminuir el valor medio de la función objetivo de los modelos cinéticos, usamos el SOLVER, que se encuentra en el complemento de Microsoft Excel-Datos. Por tanto, las variables a ajustar no son otras que el E_a y A . Se debe emplear una restricción para obtener así una aproximación adecuada, en el que se establecieron que la mayor pérdida de masa experimental sea menor o igual a la pérdida de masa experimental.

3.3.2. Método cinético 1: Método diferencial de Friedman (FR)

Establecido como el más común, siendo fundamentado por la expresión:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) - \frac{E_a}{RT} + \ln(f(\alpha)) \quad (37)$$

Sabiendo que $f(\alpha)$ se acoge al orden de reacción y que para un modelo cualquier la ley de potencia es $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, siendo que Friedman se acoge más a una reacción controla por límite de fase (área de contracción), también establecido como modelo R2. Empleando dicho modelo en este método y despejando β al otro lado de la expresión, tenemos:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} + \ln(2 \cdot (1 - \alpha)^{1/2}) \quad (38)$$

Para efectuar el cálculo de E_a se necesita trabajar en un rango de grados de avance α en el que la aproximación lineal sea ajustada. Para determinar estos ajustes se presenta $\frac{d\alpha}{dT}$ ó $\frac{d\alpha}{dt}$ en función de α .

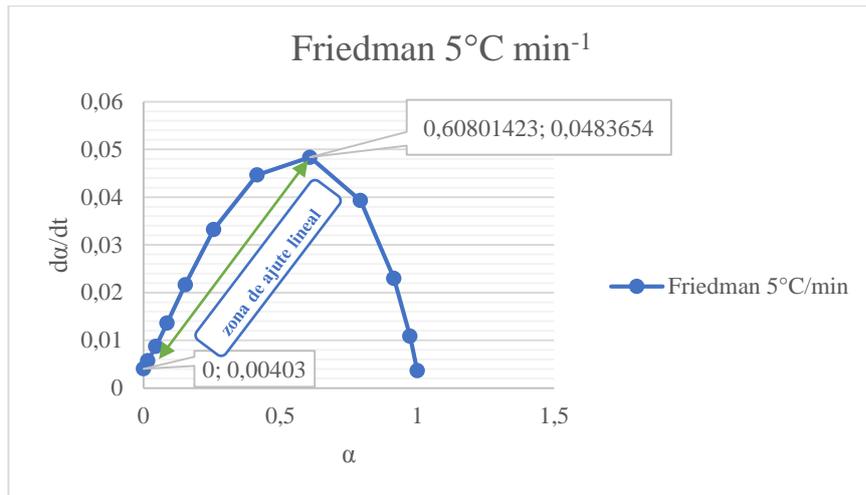


Gráfico 4-3: Linealización para el modelo FRIEDMAN 5 °C min⁻¹

Realizado por: Castillo, J, 2022.

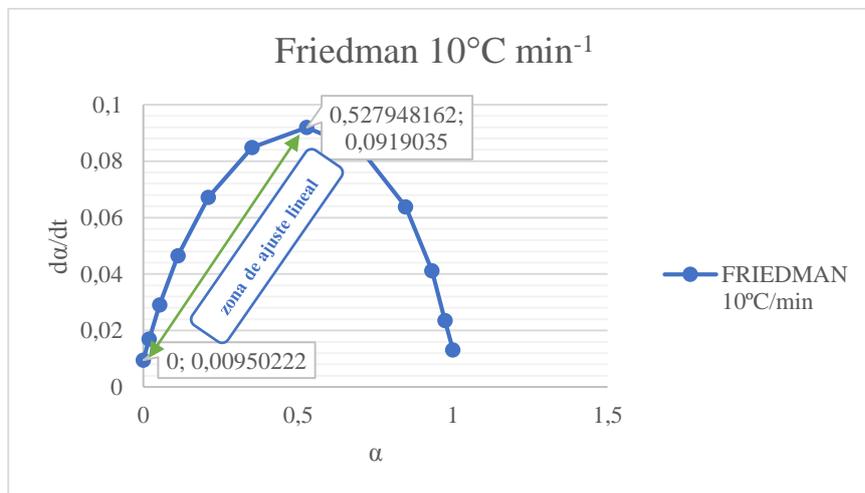


Gráfico 5-3: Linealización para el modelo FRIEDMAN 10 °C min⁻¹

Realizado por: Castillo, J, 2022.

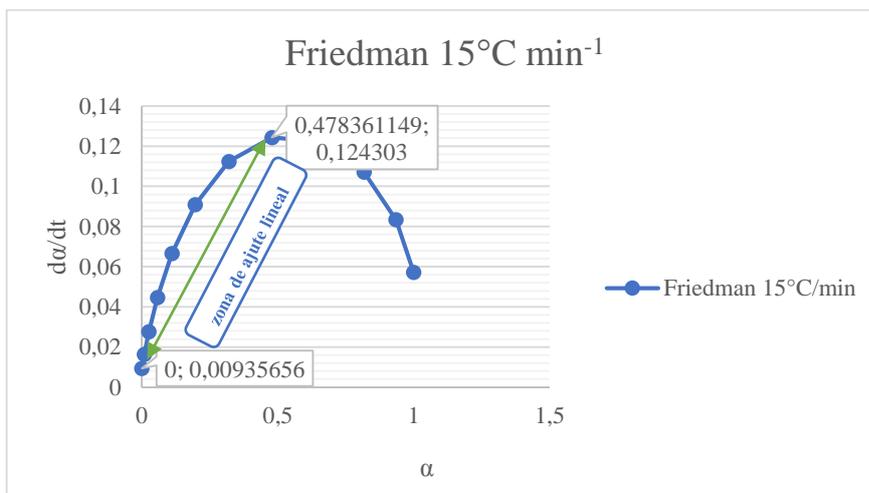


Gráfico 6-3: Linealización para el modelo de FRIEDMAN 15 °C min⁻¹

Realizado por: Castillo, J, 2022.

Una vez determinadas las zonas de ajuste lineal para su respectiva tasa de calentamiento, procedemos a emplear la ecuación de Friedman (38). Graficamos $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ vs $\frac{1}{T}$, a partir del valor de m (pendiente), obtenemos el valor de Ea (energía de activación) y el valor de A (factor pre-exponencial) en el eje de las ordenadas.

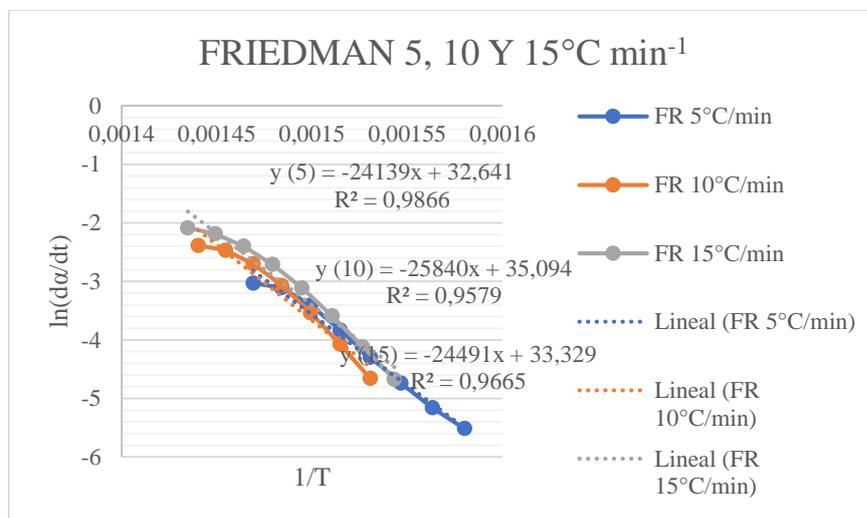


Gráfico 7-3: Regresión lineal de la cinética de la degradación térmica a tres tasas de calentamiento (5, 10 y 15°C min⁻¹) método Friedman (utilizando zonas de ajuste lineal)

Realizado por: Castillo, J, 2022.

A partir de la Tabla 3-3, evidenciamos los lineamientos cinéticos tomando como punto de partida la ordenada y la pendiente, para la linealización a las diferentes tasas del método Friedman.

Tabla 3-3: Lineamientos cinéticos para el método FR

β (°C min ⁻¹)	Ajuste lineal	R ²	Ea (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 32,641 - \frac{24139}{T}$	0,9866	200,691	1,835x10 ¹⁰
10	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 35,094 - \frac{25840}{T}$	0,9579	214,834	4,183x10 ¹¹
15	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 33,329 - \frac{24491}{T}$	0,9665	203,618	1,700x10 ¹¹

Realizado por: Castillo, J, 2022.

3.3.2.1. Ajuste y validación estadística del método Friedman

Dispuestos los resultados para Friedman luego de emplear el SOLVER de Microsoft Excel para realizar la optimización del método, empleando los valores del equipo, se presentan a continuación:

Tabla 4-3: Lineamientos cinéticos ajustados a partir de Friedman

β (°C min ⁻¹)	Valor	Ajuste lineal	Ea (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 32,641 - \frac{24139}{T}$	200,691	1,835x10 ¹⁰	7,013x10 ⁻⁴
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 34,530 - \frac{19587,14}{T}$	162,847	1,214x10 ¹¹	7,877x10 ⁻⁵
10	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 35,094 - \frac{25840}{T}$	214,834	4,183x10 ¹¹	3,087x10 ⁻³
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 29,665 - \frac{16688,45}{T}$	138,748	1,835x10 ⁹	3,116x10 ⁻⁴
15	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 33,329 - \frac{24491}{T}$	203,618	1,700x10 ¹¹	6,699x10 ⁻³
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 32,519 - \frac{18846,32}{T}$	156,688	4,762x10 ¹⁰	3,781x10 ⁻⁴

Realizado por: Castillo, J, 2022.

El promedio del error absoluto está muy próximo a cero para todas las optimizaciones efectuadas, cuyos FOE se encuentran en el intervalo de 10⁻³ a 10⁻⁵.

Además, se realizó la prueba F para varianzas de dos muestras, siendo que el dato ajustado debe ser menor al calculado por debajo de 0,05 para que la hipótesis (método FR) no se rechace. Los resultados fueron de 3,78x10⁻⁸, 1,27x10⁻⁹ y 3,08x10⁻⁷ para 5, 10 y 15°C min⁻¹ correspondientemente permitiendo concluir que los resultados son óptimos y el modelo es completo.

Ahora, en los gráficos del 8-3 al 10-3 se presenta la paridad (comparación) entre el DTG del equipo (dato real) y el DTG del método diferencial de Friedman luego de haber realizado la optimización de la media del error absoluto.

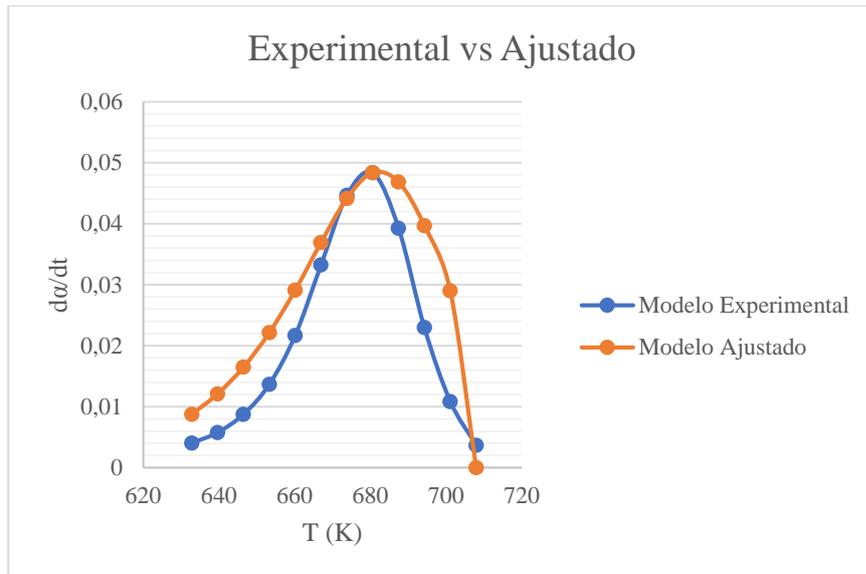


Gráfico 8-3: Ajuste del método diferencial cinético FR para la rampa 5°C min⁻¹

Realizado por: Castillo, J, 2022.

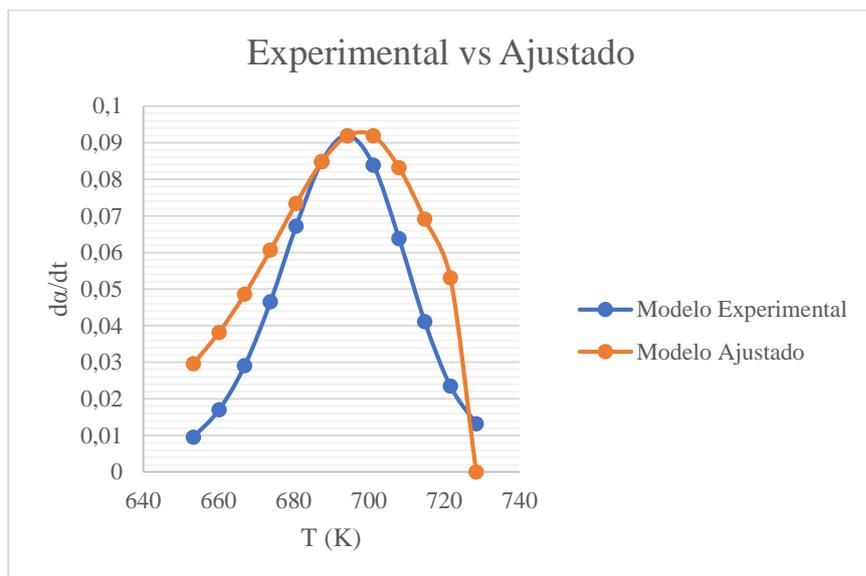


Gráfico 9-3: Ajuste del método diferencial cinético FR para la rampa 10°C min⁻¹

Realizado por: Castillo, J, 2022.

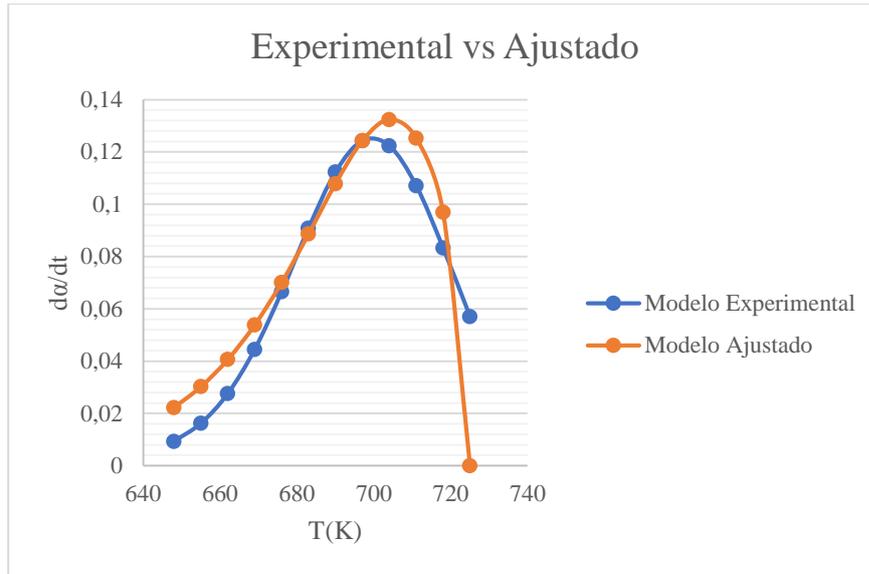


Gráfico 10-3: Ajuste del método diferencial cinético FR para la rampa 15°C min⁻¹

Realizado por: Castillo, J, 2022.

No es necesario un ajuste estadístico, ya que, al ser un método directo, se trabaja con los datos del DTG para poder determinar los parámetros cinéticos.

3.3.3. Método cinético 2: Método integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Se diferencia del método de KAS debido a que FWO emplea la aproximación de Doyle, siendo que el lado derecho de la ec. (23) está fundamentada por la función P:

$$\int_0^T e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dT = \frac{E_a}{R} \cdot P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (39)$$

Siendo que:

$$P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \int_{\frac{E_a}{RT}}^{\infty} \frac{e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2} \quad (40)$$

Pudiendo aproximar dicha expresión a la siguiente fórmula:

$$\ln P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -5,33 - 1,052 \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (41)$$

Regresando a la expresión (23), para valores definidos de α , se asume que $f(\alpha)$ y por ende $g(\alpha)$ es constante. Reemplazando en la expresión (39) en la expresión (40), tenemos:

$$g(\alpha) = \text{cte} = \frac{A}{\beta} \cdot \frac{E_a}{R} \cdot P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (42)$$

Empleando el logaritmo de la ec. anterior y reemplazando $\ln P$ de la expresión (41), se llega a:

$$\ln(\beta) = \text{constante} - 1,052 \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (43)$$

Dicha constante es:

$$\text{Constante} = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 \quad (44)$$

Empleando el modelo R2 para $g(\alpha)$ en la ec. (43) y sustituyendo en la expresión (44), tenemos lo mostrado a continuación:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{R \cdot (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}})}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (45)$$

Acomodando la ec. (45), se tiene:

$$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = \ln\left(\frac{AE_a}{R\beta}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (46)$$

Graficamos $\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right)$ vs $\frac{1}{T}$, a partir del valor de m (pendiente), obtenemos el valor de E_a (energía de activación) y el valor de A (factor pre-exponencial) en el eje de las ordenadas.

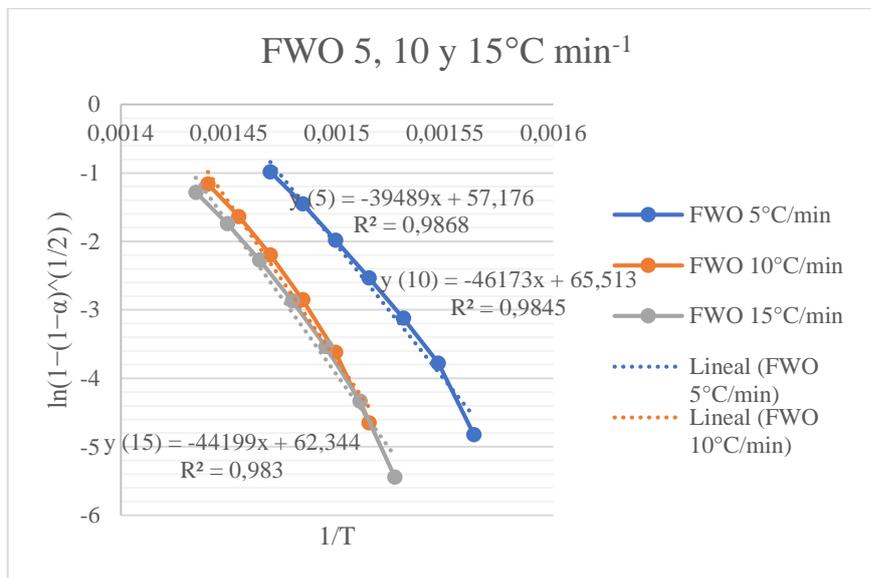


Gráfico 11-3: Regresión lineal de la cinética de la degradación térmica a tres tasas de calentamiento (5, 10 y 15°C min⁻¹) método FWO (utilizando zonas de ajuste lineal)

Fuente: Castillo, J, 2022.

En la Tabla 5-3 se presentan los lineamientos cinéticos tomando como punto de partida la ordenada y la pendiente, para la linealización a las diferentes tasas del método FWO.

Tabla 5-3: Lineamientos cinéticos para el método FWO

β (°Cmin ⁻¹)	Ajuste lineal	R ²	Ea (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 57,176 - \frac{39489}{T}$	0,9866	312,083	1,892x10 ²⁵
10	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 65,513 - \frac{46173}{T}$	0,9579	364,907	8,877x10 ²⁸

15	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 62,344 - \frac{44199}{T}$	0,9665	349,307	$5,318 \times 10^{27}$
----	---	--------	---------	------------------------

Realizado por: Castillo, J, 2022.

3.3.3.1. Ajuste y validación estadística del método Flynn-Wall-Ozawa

Ahora que disponemos los resultados del método de Flynn-Wall-Ozawa, se emplea la herramienta SOLVER para realizar el ajuste del modelo respecto a los datos experimentales:

Tabla 6-3: Lineamientos cinéticos ajustados a partir de Flynn-Wall-Ozawa

β (°Cmin ⁻¹)	Valor	Ajuste lineal	Ea (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 57,176 - \frac{39489}{T}$	312,083	$1,892 \times 10^{25}$	21,069
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 59,291 - \frac{38907,03}{T}$	307,484	$5,235 \times 10^{22}$	$1,948 \times 10^{-5}$
10	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 65,513 - \frac{46173}{T}$	364,907	$8,877 \times 10^{28}$	99,342
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 59,454 - \frac{39514,10}{T}$	312,282	$6,068 \times 10^{22}$	$1,907 \times 10^{-4}$
15	Calculado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 62,344 - \frac{44199}{T}$	349,307	$5,318 \times 10^{27}$	141,983
	Ajustado	$\ln\left(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}\right) = 56,190 - \frac{37434,38}{T}$	295,846	$3,672 \times 10^{21}$	$4,680 \times 10^{-4}$

Realizado por: Castillo, J, 2022.

Además, se llevó a cabo la prueba F para varianzas de dos muestras, siendo que el dato ajustado debe ser menor al calculado por debajo de 0,05 para que la hipótesis (método FWO) no se rechace. Los resultados fueron de $2,53 \times 10^{-63}$, $5,17 \times 10^{-63}$ y $9,45 \times 10^{-57}$ para 5, 10 y 15°C min⁻¹ correspondientemente permitiendo concluir que los resultados son óptimos y el modelo no es rechazado.

Ahora, presentaremos mediante los gráficos 12-3, 13-3 y 14-3 la paridad entre el DTG del equipo (dato real) y el DTG del método integral de Flynn-Wall-Ozawa luego de haber realizado la optimización de la media del error absoluto:

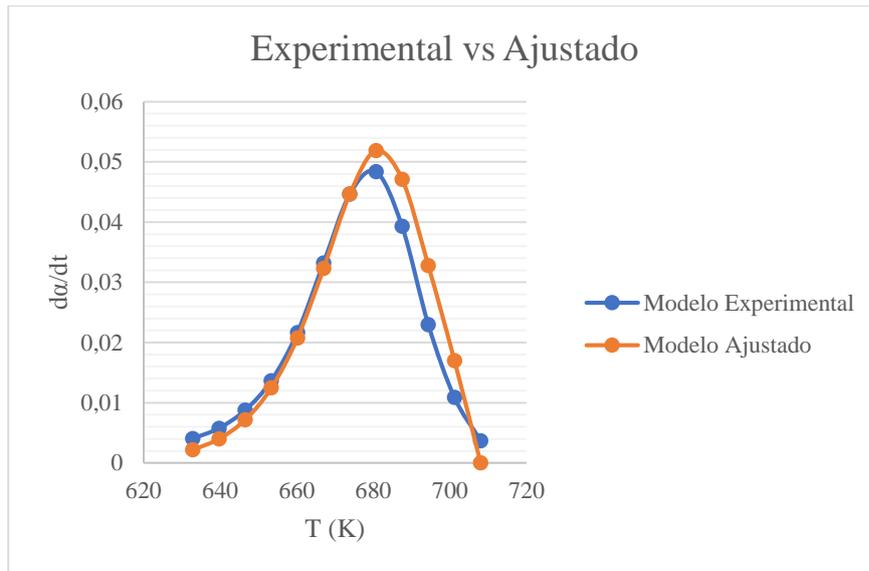


Gráfico 12-3: Ajuste del método integral cinético FWO para la rampa 5°C min⁻¹

Fuente: Castillo, J, 2022.

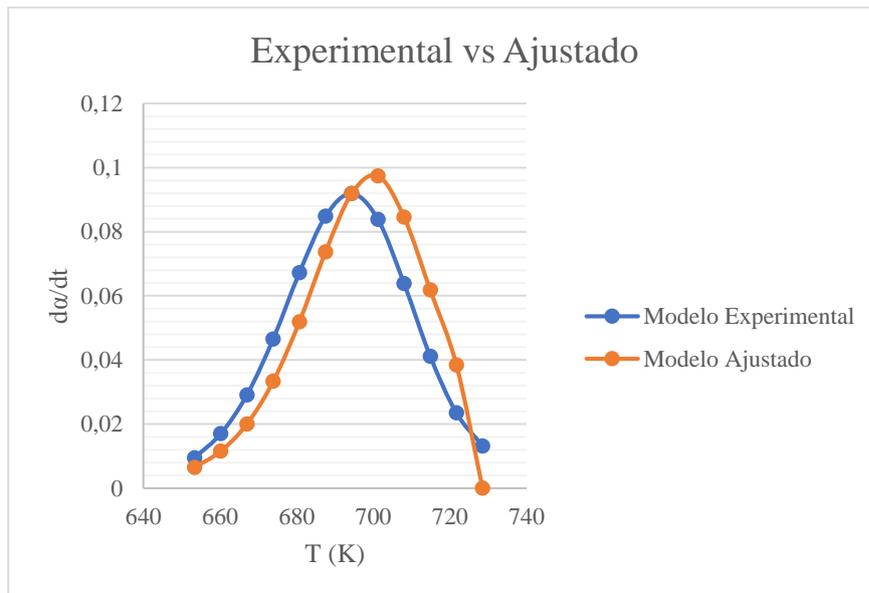


Gráfico 13-3: Ajuste del método integral cinético FWO para la rampa 10°C min⁻¹

Fuente: Castillo, J, 2022.

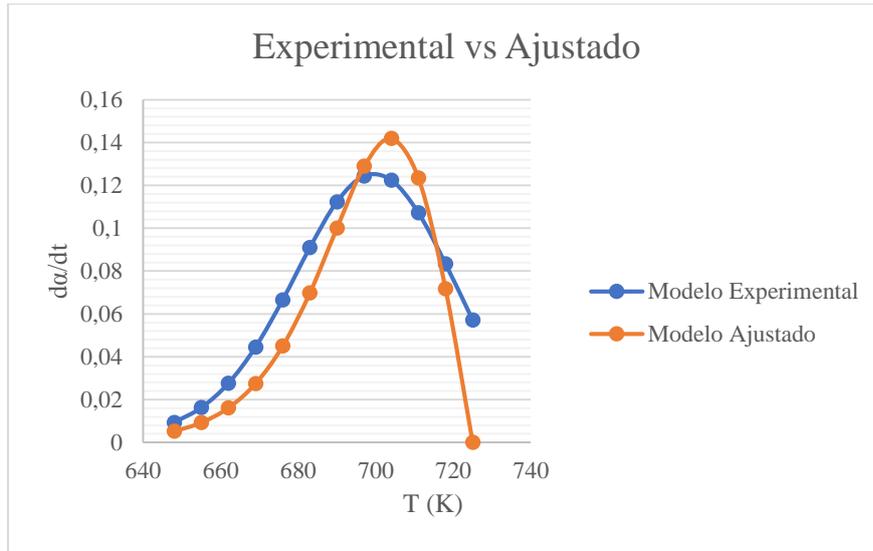


Gráfico 14-3: Ajuste del método integral cinético FWO para la rampa de 15°C min⁻¹

Fuente: Castillo, J, 2022.

3.3.4. Método cinético 3: Método integral de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Método integral, fundamentado en un ajuste de dicha integral presente en la ecuación (12), que se presenta como:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} dT \quad (47)$$

Considerando que:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) \quad (48)$$

Tomando en cuenta condiciones iniciales como cero, reemplazando la ecuación (48) en la (47), A, E_a y f(α)

$$g(\alpha) = \frac{A E_a}{\beta T} \left[\frac{e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT}} - \int_{-\infty}^{\frac{E_a}{RT}} \frac{e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT}} d(T) \right] \quad (49)$$

Reemplazando $\frac{e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT}} - \int_{-\infty}^{\frac{E_a}{RT}} \frac{e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RT}} d(T) = P\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ y que $P\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}}{\frac{E_a}{RTm}} = \frac{R^2 T^2 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}}{E_a^2}$

tenemos la siguiente expresión implementada el modelo R2:

$$\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \ln \beta - \frac{E_a}{RT} \quad (50)$$

Para la gráfica 15-3, se presenta $\ln\left(\frac{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right)$ vs $\frac{1}{T}$, donde, partiendo de la pendiente, obtenemos el dato de E_a y A.

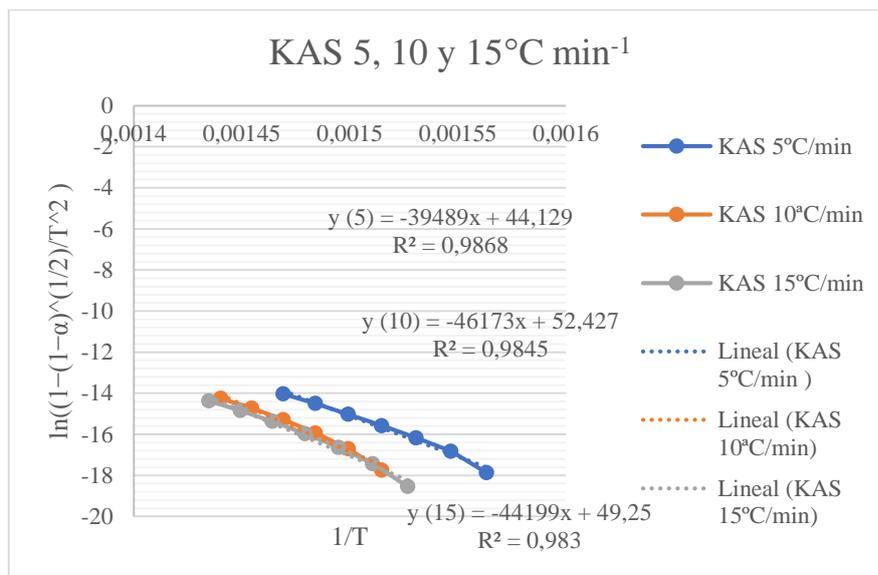


Gráfico 15-3: Regresión lineal de la cinética de la degradación térmica a tres tasas de calentamiento (5, 10 y 15°C min⁻¹) método KAS (utilizando zonas de ajuste lineal)

Fuente: Castillo, J, 2022.

Es así, que en la Tabla 7-3, evidenciamos los lineamientos cinéticos tomando como punto de partida la ordenada y la pendiente, para la linealización a las diferentes tasas del método KAS.

Tabla 7-3: Lineamientos cinéticos a partir del método KAS

β (°C min ⁻¹)	Ajuste lineal	R ²	Ea (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 44,12 - \frac{39489}{T}$	0,9868	328,312	2,460x10 ²⁵
10	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 52,427 - \frac{46173}{T}$	0,9845	383,882	1,379x10 ²⁹
15	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 449,25 - \frac{44199}{T}$	0,983	367,470	5,163x10 ²⁷

Realizado por: Castillo, J, 2022.

3.3.4.1. Ajuste y validación estadística del método Kissinger-Akahira-Sunose

Ahora, presentes los datos calculados del método de Kissinger-Akahira-Sunose, se usa SOLVER para ejecutar la optimización del modelo respectos a los datos reales:

Tabla 8-3: Lineamientos cinéticos ajustados a partir de KAS

β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Valor	Ajuste lineal	Ea (kJmol^{-1})	A (s^{-1})	FOE
5	Calculado	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 57,176 - \frac{39489}{T}$	328,312	$2,460 \times 10^{25}$	2,350
	Ajustado	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 23,434 - \frac{23319,66}{T}$	193,880	$2,922 \times 10^{13}$	$9,700 \times 10^{-5}$
10	Calculado	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 52,427 - \frac{46173}{T}$	383,882	$1,379 \times 10^{29}$	11,577
	Ajustado	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 31,167 - \frac{29612,71}{T}$	246,200	$1,695 \times 10^{17}$	$7,938 \times 10^{-4}$
15	Calculado	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 49,25 - \frac{44199}{T}$	367,470	$5,163 \times 10^{27}$	4,805
	Ajustado	$\ln\left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}}{T_m^2}\right) = 28,818 - \frac{28092,59}{T}$	233,562	$2,301 \times 10^{16}$	$7,842 \times 10^{-4}$

Realizado por: Castillo, J, 2022.

También, se llevó a cabo prueba F para varianzas de dos muestras, siendo que el dato ajustado debe ser menor al calculado por debajo de 0,05 para que la hipótesis (método KAS) no se rechace. Los resultados fueron de $7,28 \times 10^{-45}$, $7,28 \times 10^{-45}$ y $9,75 \times 10^{-57}$ para 5, 10 y $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ correspondientemente permitiendo concluir que los resultados son óptimos y el modelo no es rechazado.

A continuación, presentaremos mediante los gráficos del 16-3 al 18-3 la comparación entre DTG real vs DTG del método de Kissinger-Akahira-Sunose luego del ajuste del error absoluto:

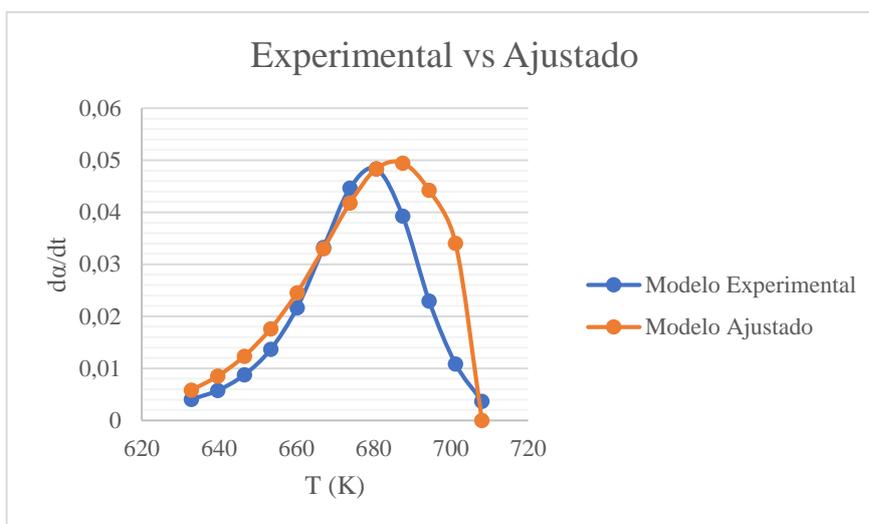


Gráfico 16-3: Ajuste del método integral cinético KAS para la rampa $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Fuente: Castillo, J, 2022.

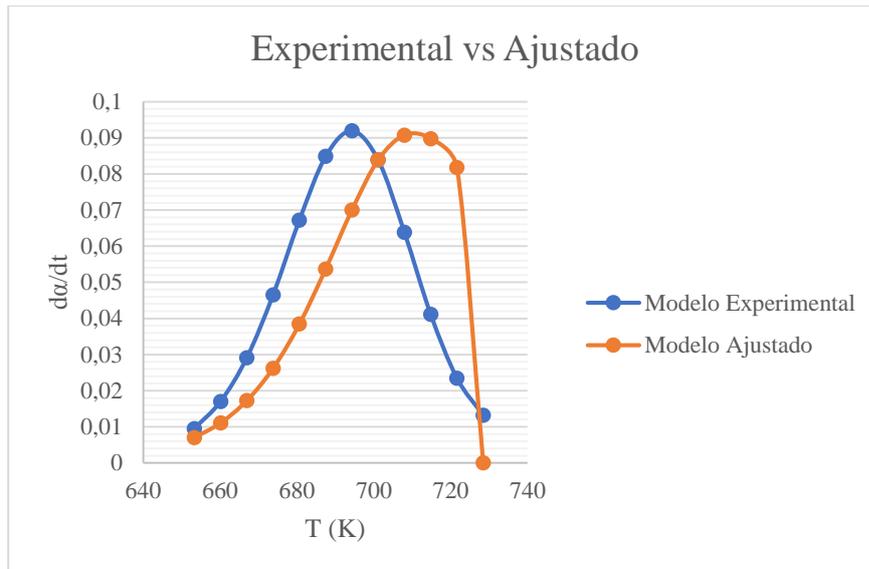


Gráfico 17-3: Ajuste del método integral cinético KAS para la rampa $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Fuente: Castillo, J, 2022.

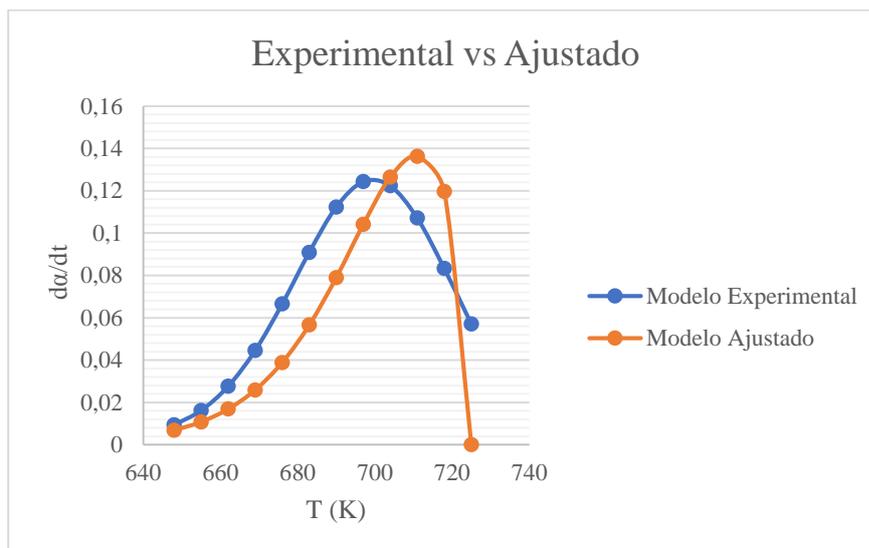


Gráfico 18-3: Ajuste del método integral cinético KAS para la rampa $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Fuente: Castillo, J, 2022.

3.3.5. Comparación de resultados de los tres métodos FR, FWO y KAS

Tabla 9-3: Lineamientos cinéticos ajustados de los métodos FR, FWO y KAS

MODELO	CONDICIÓN DE INICIO (EXPERIMENTAL)	RESULTADOS			
	Tasa de calentamiento β ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)	T máx. (K)	Energía de activación (kJmol^{-1})	Factor pre-exponencial	Modelo de reacción
FR	5	680,667	162,847	$1,214 \times 10^{11}$	R2
	10	694,333	138,748	$1,835 \times 10^9$	R2
	15	697	156,688	$4,762 \times 10^{10}$	R2
FWO	5	680,667	307,484	$5,235 \times 10^{22}$	R2
	10	694,333	312,282	$6,068 \times 10^{22}$	R2
	15	697	295,846	$3,672 \times 10^{21}$	R2
KAS	5	680,667	193,880	$2,922 \times 10^{13}$	R2
	10	694,333	246,200	$1,695 \times 10^{17}$	R2
	15	697	233,562	$2,301 \times 10^{16}$	R2

Realizado por: Castillo, J, 2022.

3.3.6. Parámetros termodinámicos para el mejor modelo

De acuerdo a los coeficientes de correlación calculados, se tiene que KAS es el modelo más ajustado a los datos experimentales, determinando así los otros parámetros de dicho modelo, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = E_a - RT \quad (51)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \cdot \ln \left(\frac{K_b \cdot T_m}{h \cdot A} \right) \quad (52)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (53)$$

Siendo:

K_b : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

ΔG : cambio de energía libre de Gibbs

ΔH : cambio de entalpía

ΔS : cambio de entropía

Tabla 10-3: Parámetros termodinámicos para el mejor modelo (KAS)

Modelo	β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	E_a (kJ mol^{-1})	A (s^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
KAS	5	193,880	$2,922 \times 10^{13}$	322,652	168,938	0,225
	10	246,200	$1,695 \times 10^{17}$	378,110	171,484	0,298
	15	233,562	$2,301 \times 10^{16}$	361,676	173,291	0,270

Realizado por: Castillo, J, 2022.

3.4. Discusión

Mediante los datos experimentales del análisis TGA y el uso correcto de los métodos isoconversionales se calcularon la energía de activación, factor pre exponencial y de acuerdo a los resultados obtenidos, se establece que la validación de los métodos, se lleva a través del coeficiente de correlación, estableciendo así que KAS es el que mejor se ajusta a la pirólisis de la mezcla de PP y PS a tres tasas de calentamiento, debido a que presenta un mayor valor de correlación, teniendo un R^2 de 0,9868, mientras más se aproxima a uno, mejor será el ajuste. El valor de la E_a para el modelo de KAS es $193,880 \text{ kJ mol}^{-1}$, $246,200 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $233,562 \text{ kJ mol}^{-1}$ para las tasas de 5 , 10 y $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ respectivamente.

Por otra parte, el valor más próximo de E_a respecto a lo establecido por Dubdub & Al-Yaari (2021) de 163 kJ mol^{-1} para una conversión de $0,600$ es para el método de KAS con un valor de $193,880 \text{ kJ mol}^{-1}$ para una conversión del $0,608$, presentando una variación en $30,880 \text{ kJ mol}^{-1}$, siendo que dichos autores emplean una mezcla binaria de composición equis-masa de polipropileno y poliestireno ($50\% \text{PP}$ y $50\% \text{PS}$), mientras que en nuestra investigación se empleó una mezcla de $75\% \text{PS}$ y $25\% \text{PP}$, dicho porcentaje en la mezcla es debido a una investigación desarrollada por Palmay et al., (2022, pp.1-3) en el que se evaluó las propiedades físico químicas del aceite pirólítico, a su vez caracterizando la fracción líquida obtenida en función de dichas propiedades, siendo que la fracción líquida de interés que se dispone como excelente agente aditivo presentó un rendimiento del 82% , mientras que para otras mezclas ($25\% \text{PS}$ y $75\% \text{PP}$) o ($50\% \text{PP}$ y $50\% \text{PS}$) los rendimientos fueron inferiores, concluyendo que en una mezcla a mayor contenido de poliestireno, se va a generar más fracciones de compuestos aromáticos (ligeros) por encima del 70% con un contenido de 5% de componentes con pesos por encima del C_{28} , siendo que en la pirólisis de una mezcla de plástico $75\% \text{PS}$ y $25\% \text{PP}$ se logra obtener un producto con un elevado potencial de uso.

Es importante resaltar de que no se puede generar un promedio como tal para las tres tasas ya que no se dispone de la misma rapidez de calentamiento y es necesario dicha condición, debido a que la mezcla se va a comportar de una forma diferente siendo que se demore menos tiempo en degradar para la rapidez de calentamiento mayor o más tiempo en degradarse para la tasa menor.

La energía libre de Gibbs de menor valor le corresponde a la tasa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de $168,938 \text{ kJmol}^{-1}$, indicando que el proceso se lleva a cabo de mejor manera a dicha velocidad de calentamiento de y a su vez la entropía es menor para dicha tasa $0,225 \text{ kJ}^{-1}\text{mol}^{-1}$, relacionando con que se puede llegar de una condición a otra de forma más espontánea. Como último la entalpía de mayor valor $378,110 \text{ kJmol}^{-1}$ es para la tasa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ lo que indique que se transfiere mayor cantidad de calor en el sistema para dicha rapidez de calentamiento.

CONCLUSIONES

- Se determinó la energía de activación, factor pre exponencial, cambio de entalpía, variación de entropía y energía libre de Gibbs que son parámetros termodinámicos importantes en el estudio de la degradación térmica de mezclas de polipropileno (PP) y poliestireno (PS) a tres tasas de calentamiento.
- Mediante tres métodos isoconversionales: Friedman, FWO y KAS se calcularon los diferentes parámetros establecidos con anterioridad a tasa de calentamiento de 5, 10 y 15°C min⁻¹.
- Se estableció que KAS es el modelo que más se ajusta a los datos experimentales del equipo, debido a tener un coeficiente de determinación (r^2) de 0,9868, El cuál es el más alto y por ende cercano a 1, indicando así un mejor ajuste y menor dispersión de los datos.
- Se determinó parámetros termodinámicos como la energía libre de Gibbs de 168,938 kJmol⁻¹, 171,484 kJmol⁻¹ y 173,291 kJmol⁻¹ para las tasas de 5, 10 y 15°C min⁻¹ respectivamente, la entropía igual a 0,225 kJK⁻¹mol⁻¹, 0,298 kJK⁻¹mol⁻¹ y 0,270 kJK⁻¹mol⁻¹ para dichas tasas y los valores de entalpía de 322,652 kJmol⁻¹, 378,110 kJmol⁻¹ y 361,676 kJmol⁻¹ para las tasas anteriormente mencionadas concluyendo que la tasa más rápida es la de 5°C min⁻¹ de acuerdo a la energía libre de Gibbs.

RECOMENDACIONES

- Realizar una gráfica de zona de ajusta lineal previo, que nos permita establecer que datos escoger para así poder llevarlos a la tabla principal donde se desarrollarán los respectivos cálculos y ajustes de los lineamientos cinéticos.
- Al poseer una alta sensibilidad la micro balanza del equipo Mettler Toledo TGA-1 se toma en cuenta el estado en que se encuentra la muestra antes de efectuar el TGA. Si se tiene una muestra sólida, le corresponde un peso al tamaño acoplado de forma uniforme en el recipiente de la balanza, para tener una medida exacta del gradiente de peso en la transformación. Lo más óptimo es disponer de una masa en un rango de 10mg a 20mg.
- En caso de que las gráficas presenten variaciones entre los datos experimentales y los ajustados, se debe escoger un rango de valores antes y después de la temperatura máxima degradativa.
- Verificar la correcta utilización de las ecuaciones y si es en caso éstas no se adaptan al comportamiento de la mezcla, emplear otro modelo de reacción diferente.

BIBLIOGRAFÍA

ARANGO, M., ARENAS, E., & CORTES, F. “Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino de pátula” *Boletín del Grupo Español del Carbón* [en línea], 2015, (Colombia), No. 38. pp. 8-11. [Consulta: 22 de enero 2022]. ISSN-e 2172-6094. Disponible en: <<https://dialnet.uniroja.es/servlet/articulo?codigo=53053065>>

ARANZAZU, L., CÁRDENAS, P., CÁRDENAS, L., GAVIRIA, G., ROJAS, A., & CARRERO, J., “Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión”. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín* [en línea], 2013, (Colombia), 12(13), pp: 113-129. [Consulta: 30 enero 2022]. ISSN 1692-3324. Disponible en: <<https://repository.udem.edu.co/bitstream/handle/11407/789/Modelos%20cin%20c3%a9ticos%20de%20degradaci%20c3%b3n%20t%20c3%a9rmica%20de%20pol%20c3%admeros%20una%20revisi%20c3%b3n.pdf?sequence=2&isAllowed=y>>

ATKINS, P. W. *FÍSICOQUÍMICA*. 3ª ed. Wilmington, Delaware, E.U.A.: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., 1991, pp.18-157

CARRIER, M., LOPPINET-SERANI, A., DENUX, D., LASNIER, J. M., HAM-PICHAVANT, F., CANSELL, F., AYMONTIER, C. “Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass”. *Biomass and Bioenergy* [en línea], 2011, (Francia) 35(1), pp. 298-307. [Consulta: 02 febrero 2022]. ISSN 0961-9534. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>>

CZAJCZYŃSKA, D., ANGUILANO, L., GHAZAL, H., KRZYZYNSKA, R., REYNOLDS, A., SPENCER, N., & JOUHARA, H. “Potential of pyrolysis processes in the waste management sector”. *Thermal Science and Engineering Progress* [en línea], 2017, Vol. 3. pp. 171-197. [Consulta: 21 de enero 2022]. ISSN 2451-9049. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.tsep.2017.06.003>>

DUBDUB, I., & AL-YAARI, M. “Thermal behavior of mixed plastics at different heating rates: I. pyrolysis kinetics”. *Polymers* [en línea], 13(19), p. 8. [Consulta: 06 enero 2022]. ISSN 2073-4360. Disponible en: <<https://doi.org/10.3390/polym13193413>>

MARTINEZ, E. “Poliestireno: características y ventajas respecto al medio ambiente”. *Revista Ecoplas*. [en línea], 2021, No. 38. pp. 3-4. [Consulta: 20 de enero 2022]. Disponible en: <<http://ecoplas.org.ar/pdf/38.pdf>>

FIGUEROA, J. Obtención de líquido combustible a partir de la pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno. (Trabajo de titulación) (Ingeniería). Universidad de las Fuerzas Armadas, Departamento de Ciencias de la Ingeniería y Mecánica, Carrera de Ingeniería en Petroquímica. Ecuador. 2020. pp. 35-36. [Consulta: 24 enero 2022]. Disponible en: <<http://respositorio.espe.edu.ec/handle/21000/23225>>

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: 26 enero 2022]. ISSN-e 0718-8706. Disponible en: <<https://dialnet.uniroja.es/servlet/articulo?codigo=4051741>>

GARCÍA, Á., AMADO, M., TOSCANO, L., SEUFERT, O., & BELTRÁN, P. “Reciclado de plásticos de tapas de botella y defensas automotrices reforzadas con fibra de vidrio para fabricar alcantarillas domésticas”. *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes* [en línea], 2019, (México), 27(76), pp. 11-15. [Consulta: 10 enero 2022]. ISSN 1665-4412. Disponible en: <<https://biblat.unam.mx/hevila/InvestigacionycienciaUniversidadautonomadeaguascalientes/2019/no76/2.pdf>>

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), p.2. [Consulta: 21 diciembre 2022]. ISSN 1390-3799. Disponible en: <<http://dx.doi.org/10.17163/lgr.n23.2016.06>>

MOROCHO, S. Obtención combustible mediante pirólisis térmica a partir de polipropileno reciclado. (Trabajo de titulación) (Ingeniería). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de Ingeniería Química. Ecuador. 2019. pp. 8-11. [Consulta: 24 enero 2022]. Disponible en: <<http://dspace.espace.edu.ec/handle/123456789/13804>>

MORTEZAEIKIA T., & KHODAPARASTI, M. “A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [en línea], 2021, (Irán), 160(105340), p. 1. [Consulta: 20 diciembre 2021]. ISSN 0165-2370. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105340>>

MUMBACH, D., ALVES, J., DA SILVA, J., DE SENA, R., MARANGONI, C., MACHADO, R., & BOLZAN, A. “Thermal investigation plastic solid waste pyrolysis via the

deconvolution technique using the asymmetric double sigmoidal function: Determination of the kinetic triplet, thermodynamic parameters, thermal lifetime and pyrolytic oil composition for clean energy recovery”. *Energy Conversion and Management* [en línea], 2019, (Brasil), 200 (112031), p. 1. [Consulta: 20 diciembre 2021]. ISSN 0196-8904. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112031>>

NTE INEN 2634. *Disposición de desechos plásticos post-consumo. Requisitos.* Disponible en: <<https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2014/05/NTE-INENE-2634-Plasticos-post-consumo.pdf>>

PALMAY, P., PUENTE, C., BARZALLO, D., & BRUNO, J. “Determination of the thermodynamic parameters of the pyrolysis process of post-consumption thermoplastics by non-isothermal thermogravimetric analysis”. *Polymers* [en línea], 2021, (Switzerland), 13(24), pp. 1-15. [Consulta: 07 enero 2022]. ISSN 2073-4360. Disponible en: <<https://doi.org/10.3390/polym13244379>>

PALMAY, P., MORA, M., BARZALLO, D., & BRUNO, J. “Determination of thermodynamic parameters of polylactic acid by thermogravimetry under pyrolysis conditions”. *Applied Sciences* [en línea], 2021, (Switzerland), 11(21), pp. 2-3. [Consulta: 05 febrero 2022]. ISSN 2076-3417. Disponible en: <<https://doi.org/10.3390/app112110192>>

PALMAY, P., HARO, C., HUACHO, I., BARZALLO, D., & BRUNO, J. “Production of analysis of the physicochemical properties of the pyrolytic oil obtained from pyrolysis of different thermoplastics and plastic mixtures”. *Molecules* [en línea], 2022, (Switzerland), 27(10), pp. 1-3. [Consulta: 01 marzo 2022]. ISSN 1420-3049. Disponible en: <<https://doi.org/10.3390/molecules27103287>>

POLETTI, M. “Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão”. *Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada* [en línea], 2017, (Brasil), 2(4), pp. 42-46. [Consulta: 20 diciembre 2021]. ISSN 2525-3824. Disponible en: <<https://sou.ucs.br/revistas/index.php/ricaucs/article/view/46/42>>

POSADA, B. “La degradación de los plásticos”. *Revista Universidad EAFIT* [en línea], 2012, (Colombia), 94(30), pp. 67-74. [Consulta: 08 enero 2022]. ISSN 0120-341X. Disponible en: <<http://hdl.handle.net/10784/16534>>

SAMANIEGO, A. Estudio cinético de la descomposición térmica de plásticos de poliestireno (PS) reciclado. (Trabajo de titulación) (Ingeniería). Escuela Superior Politécnica de

Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de Ingeniería Química. Ecuador. 2021. pp. 22-44.
[Consulta: 11 enero 2022]. Disponible en:
<<http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/14979>>

ZAKER, A., CHEN, Z., & ZAHEER-UDDIN, M. “Co-pyrolysis of sewage sludge and low-density polyethylene - A thermogravimetric study of thermo-kinetics and thermodynamic parameters”. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [en línea], 2021, 9(1), pp. 2-3.
[Consulta: 20 diciembre 2021]. ISSN 2213-3437. Disponible en:
<<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104554>>

ANEXOS

ANEXO A: DATOS EXPERIMENTALES TG Y DTG PARA LA MEZCLA DE PP Y PS

5°C min⁻¹

TG y DTG				
T	Tr	T	Value	Value
[s]	[C]	K	[mg]	[mgs ⁻¹]
0	25	298	24,9701	-3,58E-04
82	32	305	24,7864	-3,58E-04
164	39	312	24,7689	-1,06E-04
246	45,5	318,5	24,764	-2,26E-05
328	52,3333	325,3333	24,7634	2,56E-05
410	59,1667	332,1667	24,7734	3,36E-05
492	66	339	24,7747	1,08E-05
574	73	346	24,7705	1,58E-06
656	79,6667	352,6667	24,7689	2,93E-06
738	86,5	359,5	24,78	1,37E-05
820	93,3333	366,3333	24,7746	-2,92E-06
902	100,167	373,167	24,778	2,41E-06
984	107	380	24,7792	-3,14E-05
1066	113,833	386,833	24,7706	-6,96E-05
1148	120,667	393,667	24,762	-4,74E-05
1230	127,5	400,5	24,765	-6,52E-05
1312	134,333	407,333	24,7572	-8,92E-05
1394	141,167	414,167	24,7435	-8,89E-05
1476	148	421	24,743	-1,03E-04
1558	154,833	427,833	24,73	-1,22E-04
1640	161,667	434,667	24,716	-1,17E-04
1722	168,5	441,5	24,715	-1,15E-04
1804	175,333	448,333	24,697	-1,41E-04
1886	182,167	455,167	24,692	-1,52E-04
1968	189	462	24,6744	-1,71E-04
2050	195,833	468,833	24,66	-1,69E-04
2132	202,667	475,667	24,6497	-1,57E-04
2214	209,5	482,5	24,631	-1,87E-04
2296	216,333	489,333	24,622	-1,75E-04
2378	223,167	496,167	24,5993	-1,96E-04
2460	230	503	24,592	-2,33E-04
2542	236,833	509,833	24,5639	-2,53E-04
2624	243,667	516,667	24,5479	-2,76E-04
2706	250,5	523,5	24,5221	-3,33E-04
2788	257,333	530,333	24,4883	-3,60E-04
2870	264,167	537,167	24,4658	-4,06E-04
2952	271	544	24,4252	-4,46E-04

3034	277,833	550,833	24,386	-4,91E-04
3116	284,667	557,667	24,3464	-5,72E-04
3198	291,5	564,5	24,2884	-6,70E-04
3280	298,333	571,333	24,2378	-7,79E-04
3362	305,167	578,167	24,1656	-9,88E-04
3444	312	585	24,0753	-1,12E-03
3526	318,833	591,833	24	-1,32E-03
3608	325,667	598,667	23,8627	-1,64E-03
3690	332,5	605,5	23,7068	-1,77E-03
3772	339,333	612,333	23,5699	-1,98E-03
3854	346,167	619,167	23,3829	-2,41E-03
3936	353	626	23,1726	-3,17E-03
4018	359,833	632,833	22,8564	-4,03E-03
4100	366,667	639,667	22,5224	-5,75E-03
4182	373,5	646,5	21,9121	-8,74E-03
4264	380,333	653,333	21,0575	-1,36E-02
4346	387,167	660,167	20	-2,17E-02
4428	394	667	17,4939	-3,32E-02
4510	400,833	673,833	14,2064	-4,46E-02
4592	407,667	680,667	10,1745	-4,84E-02
4674	414,5	687,5	6,326	-3,93E-02
4756	421,333	694,333	3,77335	-2,30E-02
4838	428,167	701,167	2,54579	-1,09E-02
4920	435	708	1,9985	-3,68E-03
5002	441,833	714,833	1,9193	-7,39E-04
5084	448,667	721,667	1,877	-5,67E-04
5166	455,5	728,5	1,827	-5,58E-04
5248	462,333	735,333	1,7827	-4,91E-04
5330	469,167	742,167	1,7507	-4,46E-04
5412	476	749	1,708	-3,32E-04
5494	482,833	755,833	2	-2,07E-04
5576	489,667	762,667	1,6769	-1,53E-04
5658	496,5	769,5	1,664	-1,19E-04
5740	503,333	776,333	1,6583	-8,93E-05
5822	510,167	783,167	1,655	-1,01E-04
5904	517	790	1,641	-1,08E-04
5986	523,833	796,833	1,63385	-8,03E-05
6068	530,667	803,667	1,62954	-8,35E-05
6150	537,5	810,5	1,624	-9,27E-05
6232	544,333	817,333	1,611	-8,81E-05
6314	551,167	824,167	1,60635	-7,59E-05
6396	558	831	1,605	-9,57E-05
6478	564,833	837,833	1,58985	-7,73E-05
6560	571,667	844,667	2	-6,02E-05
6642	578,5	851,5	1,5816	-6,99E-05

6724	585,333	858,333	1,574	-6,94E-05
6806	592,167	865,167	1,574	-2,57E-04
6888	599	872	1,5356	-2,54E-04
6970	605,833	878,833	1,5284	-7,37E-05
7052	612,667	885,667	1,526	-9,69E-05
7134	619,5	892,5	1,51	-9,12E-05
7216	626,333	899,333	1,51031	-4,20E-05
7298	633,167	906,167	1,5089	-4,14E-05
7380	640	913	1,5	-2,18E-05
7462	646,833	919,833	1,50222	-3,90E-06
7544	653,667	926,667	1,504	-2,61E-05
7626	660,5	933,5	1,495	-5,75E-06
7708	667,333	940,333	1,5029	2,04E-05
7790	674,167	947,167	1,504	-1,01E-05
7872	681	954	1,49715	-5,14E-06
7954	687,833	960,833	1,498	-5,14E-06
8036	694,667	967,667	1,50213	-4,85E-06

Fuente: Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química (análisis TGA), UCE, 2021.

Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO B: DATOS EXPERIMENTALES TG Y DTG PARA LA MEZCLA DE PP Y PS

10°C min⁻¹

TG y DTG				
T	Tr	T	Value	Value DTG
[s]	[C]	K	[mg]	[mgs⁻¹]
0	25	298	26,213	7,52E-05
41	32	305	26,1789	7,52E-05
82	39	312	26,1871	7,52E-05
123	45,5	318,5	26,19	5,48E-05
164	52,3333	325,3333	26,1844	3,18E-05
205	59,1667	332,1667	26,193	2,95E-05
246	66	339	26,1911	5,60E-05
287	73	346	26,191	3,96E-05
328	79,6667	352,6667	26,199	6,01E-05
369	86,5	359,5	26,1934	6,40E-05
410	93,3333	366,3333	26,201	3,33E-05
451	100,167	373,167	26,206	3,31E-05
492	107	380	26,198	6,58E-06
533	113,833	386,833	26,2036	-1,31E-05
574	120,667	393,667	26,2044	-6,02E-06
615	127,5	400,5	26,197	-2,31E-05
656	134,333	407,333	26,2017	-3,43E-05
697	141,167	414,167	26,201	-6,05E-05
738	148	421	26,1965	-8,72E-05
779	154,833	427,833	26,1889	-1,01E-04
820	161,667	434,667	26,1895	-1,10E-04
861	168,5	441,5	26,184	-1,17E-04
902	175,333	448,333	26,1763	-1,17E-04
943	182,167	455,167	26,1697	-1,42E-04
984	189	462	26,172	-1,71E-04
1025	195,833	468,833	26,154	-1,34E-04
1066	202,667	475,667	26,1566	-1,52E-04
1107	209,5	482,5	26,152	-1,32E-04
1148	216,333	489,333	26,1392	-1,43E-04
1189	223,167	496,167	26,1368	-1,53E-04
1230	230	503	26,136	-1,46E-04
1271	236,833	509,833	26,12	-1,57E-04
1312	243,667	516,667	26,1191	-1,86E-04
1353	250,5	523,5	26,114	-1,87E-04
1394	257,333	530,333	26,098	-2,07E-04
1435	264,167	537,167	26,0924	-2,17E-04
1476	271	544	26,0864	-2,48E-04
1517	277,833	550,833	26,077	-2,88E-04
1558	284,667	557,667	26,057	-3,14E-04

1599	291,5	564,5	26,0472	-3,34E-04
1640	298,333	571,333	26,0366	-3,85E-04
1681	305,167	578,167	26,021	-4,57E-04
1722	312	585	25,9916	-5,59E-04
1763	318,833	591,833	26	-7,02E-04
1804	325,667	598,667	25,9447	-8,39E-04
1845	332,5	605,5	25,8983	-9,94E-04
1886	339,333	612,333	25,8583	-1,18E-03
1927	346,167	619,167	25,8143	-1,35E-03
1968	353	626	25,7429	-1,59E-03
2009	359,833	632,833	25,6833	-1,96E-03
2050	366,667	639,667	25,6001	-2,95E-03
2091	373,5	646,5	25,4884	-5,25E-03
2132	380,333	653,333	25,2355	-9,50E-03
2173	387,167	660,167	24,7929	-1,70E-02
2214	394	667	24,0017	-2,91E-02
2255	400,833	673,833	22,6229	-4,65E-02
2296	407,667	680,667	20,3393	-6,72E-02
2337	414,5	687,5	17,0496	-8,48E-02
2378	421,333	694,333	12,9488	-9,19E-02
2419	428,167	701,167	8,83594	-8,39E-02
2460	435	708	5,52129	-6,38E-02
2501	441,833	714,833	3,52885	-4,12E-02
2542	448,667	721,667	2,55555	-2,35E-02
2583	455,5	728,5	1,96295	-1,32E-02
2624	462,333	735,333	1,57275	-7,71E-03
2665	469,167	742,167	1,3685	-4,09E-03
2706	476	749	1,29105	-1,71E-03
2747	482,833	755,833	1	-5,03E-04
2788	489,667	762,667	1,281	-1,01E-04
2829	496,5	769,5	1,2755	-4,10E-05
2870	503,333	776,333	1,273	-1,26E-05
2911	510,167	783,167	1,2756	6,67E-06
2952	517	790	1,27955	1,25E-05
2993	523,833	796,833	1,28	1,27E-05
3034	530,667	803,667	1,27695	8,88E-06
3075	537,5	810,5	1,275	9,76E-06
3116	544,333	817,333	1,276	1,42E-05
3157	551,167	824,167	1,27745	1,81E-05
3198	558	831	1,28085	1,19E-05
3239	564,833	837,833	1,284	1,20E-06
3280	571,667	844,667	1	-4,78E-06
3321	578,5	851,5	1,2779	-6,35E-06
3362	585,333	858,333	1,277	-1,45E-06
3403	592,167	865,167	1,2794	-6,59E-06

3444	599	872	1,281	-2,91E-05
3485	605,833	878,833	1,281	-5,95E-05
3526	612,667	885,667	1,2752	-8,45E-05
3567	619,5	892,5	1,2669	-9,24E-05
3608	626,333	899,333	1,26272	-8,38E-05
3649	633,167	906,167	1,26236	-6,39E-05
3690	640	913	1,26172	-5,42E-05
3731	646,833	919,833	1,262	-5,63E-05
3772	653,667	926,667	1,25872	-4,11E-05
3813	660,5	933,5	1,25129	-2,51E-05
3854	667,333	940,333	1,252	-2,98E-06
3895	674,167	947,167	1,25441	2,34E-05
3936	681	954	1,25729	3,61E-05
3977	687,833	960,833	1,2609	3,48E-05
4018	694,667	967,667	1,26367	3,48E-05

Fuente: Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química (análisis TGA), UCE, 2021.

Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO C: DATOS EXPERIMENTALES TG Y DTG PARA LA MEZCLA DE PP Y PS
 15°C min⁻¹

TG y DTG				
t	Tr	T	Value	Value
[s]	[C]	K	[mg]	[mgs ⁻¹]
0	25	298	28,1609	2,09E-04
28	32	305	28,2216	2,09E-04
56	39	312	28,2336	2,09E-04
84	46	319	28,233	2,09E-04
112	53	326	28,2338	8,52E-05
140	60	333	28,2361	4,69E-05
168	67	340	28,2333	5,89E-05
196	74	347	28,24	4,61E-05
224	81	354	28,2363	4,95E-05
252	88	361	28,2459	5,07E-05
280	95	368	28,238	4,66E-05
308	102	375	28,246	5,13E-05
336	109	382	28,244	2,69E-05
364	116	389	28,2484	4,74E-05
392	123	396	28,2487	8,31E-06
420	130	403	28,2423	5,11E-06
448	137	410	28,251	-2,90E-05
476	144	417	28,242	-6,06E-05
504	151	424	28,249	-7,86E-05
532	158	431	28,2401	-1,21E-04
560	165	438	28,2359	-1,25E-04
588	172	445	28,2346	-1,61E-04
616	179	452	28,2267	-1,52E-04
644	186	459	28,2269	-1,63E-04
672	193	466	28,216	-1,59E-04
700	200	473	28,2178	-1,52E-04
728	207	480	28,206	-1,46E-04
756	214	487	28,2109	-1,53E-04
784	221	494	28,2	-1,51E-04
812	228	501	28,202	-1,59E-04
840	235	508	28,188	-1,91E-04
868	242	515	28,194	-2,09E-04
896	249	522	28,1819	-2,38E-04
924	256	529	28,1755	-2,63E-04
952	263	536	28,1674	-3,21E-04
980	270	543	28,1596	-3,52E-04
1008	277	550	28,1484	-4,10E-04
1036	284	557	28,134	-4,70E-04
1064	291	564	28,1244	-5,45E-04

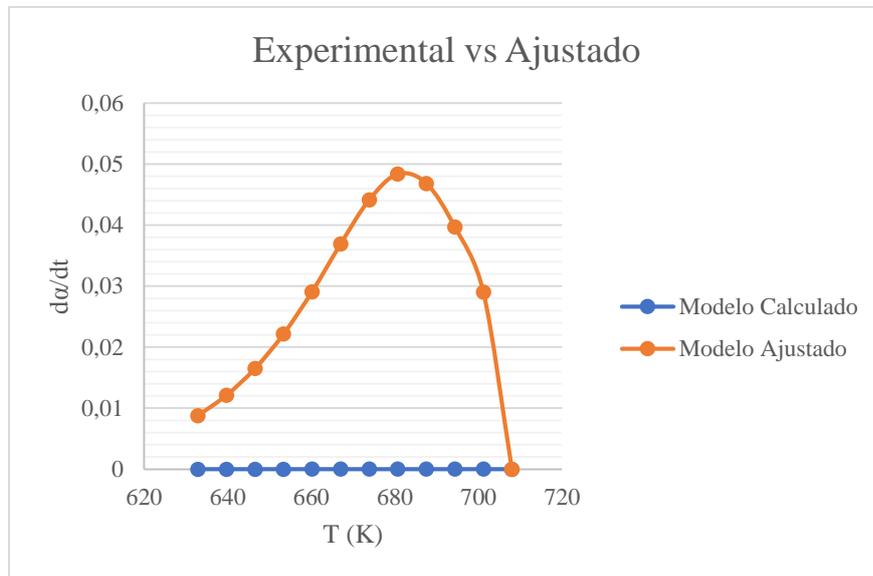
1092	298	571	28,102	-5,87E-04
1120	305	578	28,0908	-6,70E-04
1148	312	585	28,0625	-7,70E-04
1176	319	592	28,0549	-9,11E-04
1204	326	599	28	-1,10E-03
1232	333	606	27,9937	-1,34E-03
1260	340	613	27,9455	-1,63E-03
1288	347	620	27,9032	-2,02E-03
1316	354	627	27,8389	-2,58E-03
1344	361	634	27,7788	-3,56E-03
1372	368	641	27,6725	-5,53E-03
1400	375	648	27,5454	-9,36E-03
1428	382	655	27,3343	-1,62E-02
1456	389	662	26,906	-2,76E-02
1484	396	669	26	-4,45E-02
1512	403	676	24,8507	-6,65E-02
1540	410	683	22,7543	-9,09E-02
1568	417	690	19,7288	-1,12E-01
1596	424	697	15,8582	-1,24E-01
1624	431	704	11,5605	-1,22E-01
1652	438	711	7,58315	-1,07E-01
1680	445	718	4,7071	-8,33E-02
1708	452	725	3,11365	-5,71E-02
1736	459	732	2,3179	-3,43E-02
1764	466	739	1,8241	-1,85E-02
1792	473	746	1,5727	-9,42E-03
1820	480	753	1,4786	-4,59E-03
1848	487	760	1,4698	-1,86E-03
1876	494	767	1	-5,38E-04
1904	501	774	1,4679	-7,81E-05
1932	508	781	1,46295	-4,67E-06
1960	515	788	1,46855	2,84E-05
1988	522	795	1,46795	1,71E-05
2016	529	802	1,46585	-4,77E-07
2044	536	809	1,4711	-1,08E-04
2072	543	816	1,467	-1,51E-04
2100	550	823	1,474	-1,83E-04
2128	557	830	1,439	-1,71E-04
2156	564	837	1,447	-1,24E-04
2184	571	844	1,44	-5,67E-05
2212	578	851	1,44835	-4,22E-05
2240	585	858	1	-1,76E-05
2268	592	865	1,4473	-2,27E-05
2296	599	872	1,45	-1,66E-05
2324	606	879	1,4448	-1,67E-05

2352	613	886	1,45	-5,91E-05
2380	620	893	1,441	-6,41E-05
2408	627	900	1,4479	-7,88E-05
2436	634	907	1,434	-7,89E-05
2464	641	914	1,441	-6,81E-05
2492	648	921	1,432	-7,11E-05
2520	655	928	1,43685	-3,40E-05
2548	662	935	1,431	-3,72E-05
2576	669	942	1,4316	1,91E-06
2604	676	949	1,434	5,67E-06
2632	683	956	1,4295	5,67E-06
2660	690	963	1,438	5,67E-06
2688	697	970	1,433	-5,67E-06

Fuente: Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química (análisis TGA), UCE, 2021.

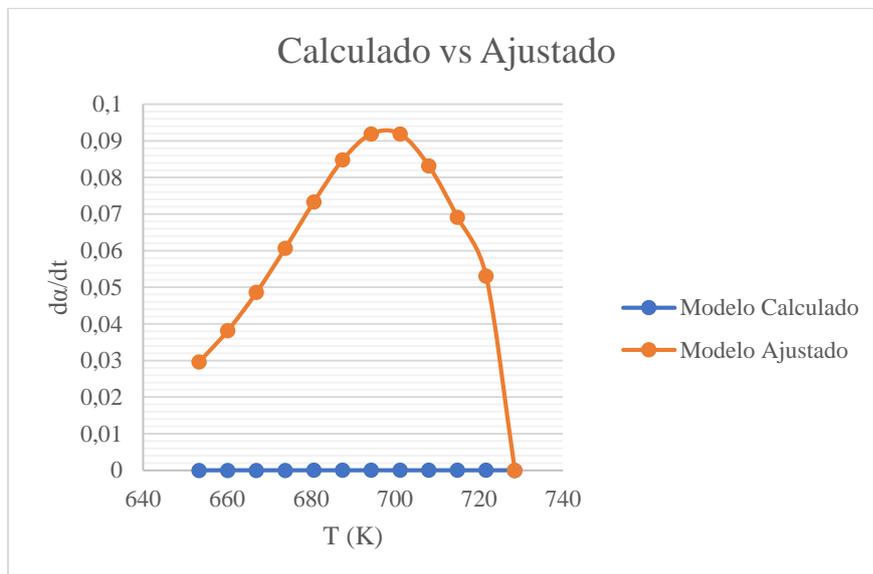
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO D: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL NO AJUSTADA PARA FRIEDMAN 5°C MIN⁻¹



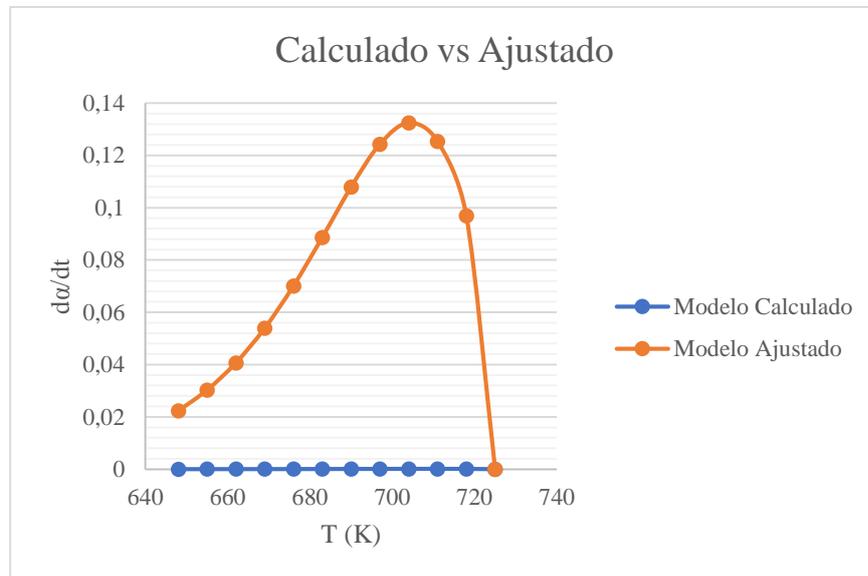
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO E: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA PARA FRIEDMAN 10°C MIN⁻¹



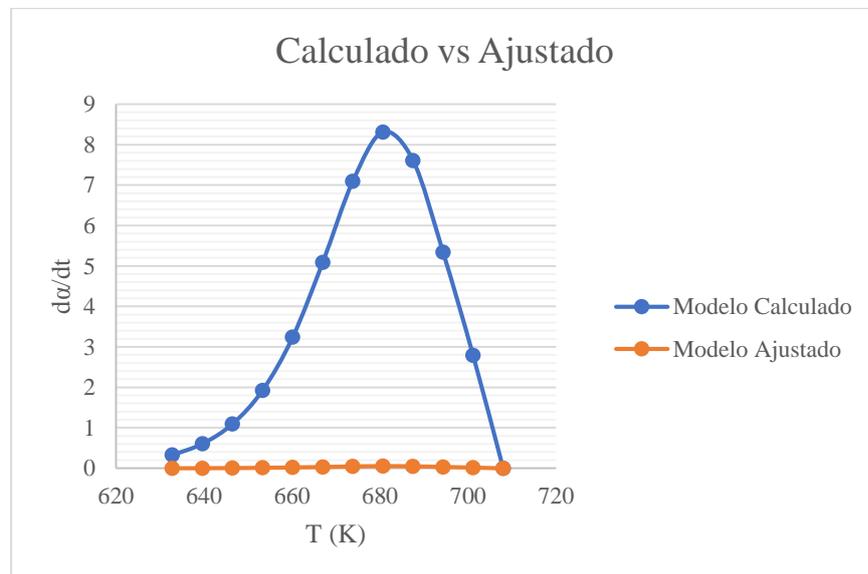
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO F: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA PARA FRIEDMAN 15°C MIN⁻¹



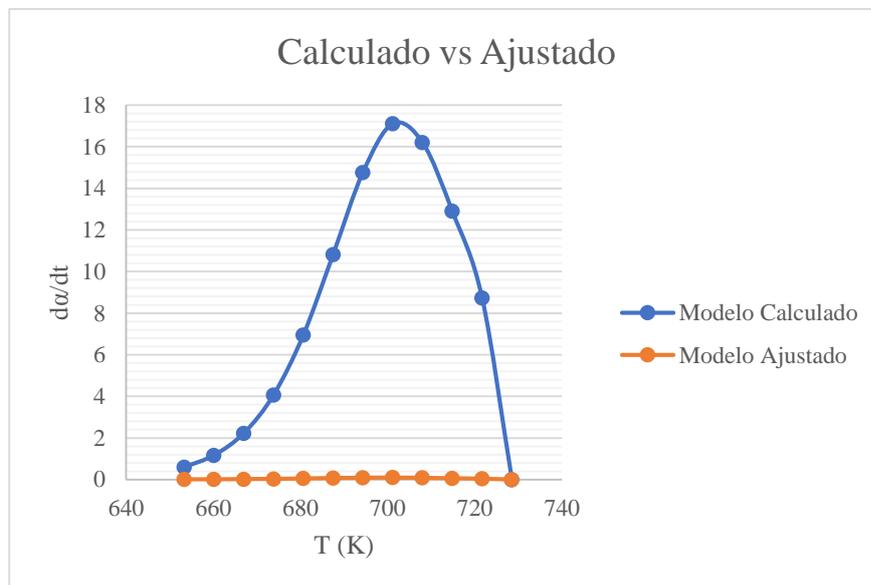
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO G: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA PARA FLYNN-WALL-OZAWA 5°C MIN⁻¹



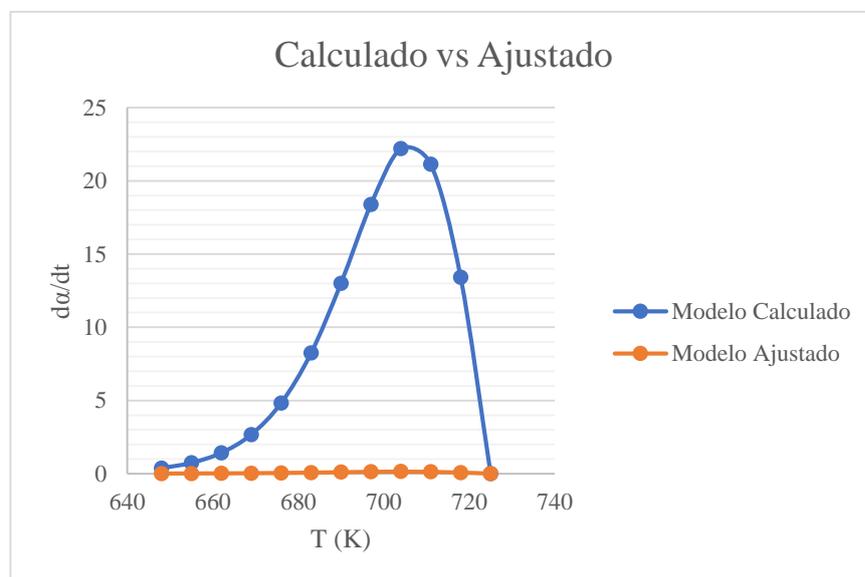
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO H: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA PARA FLYNN-WALL-OZAWA 10°C MIN⁻¹



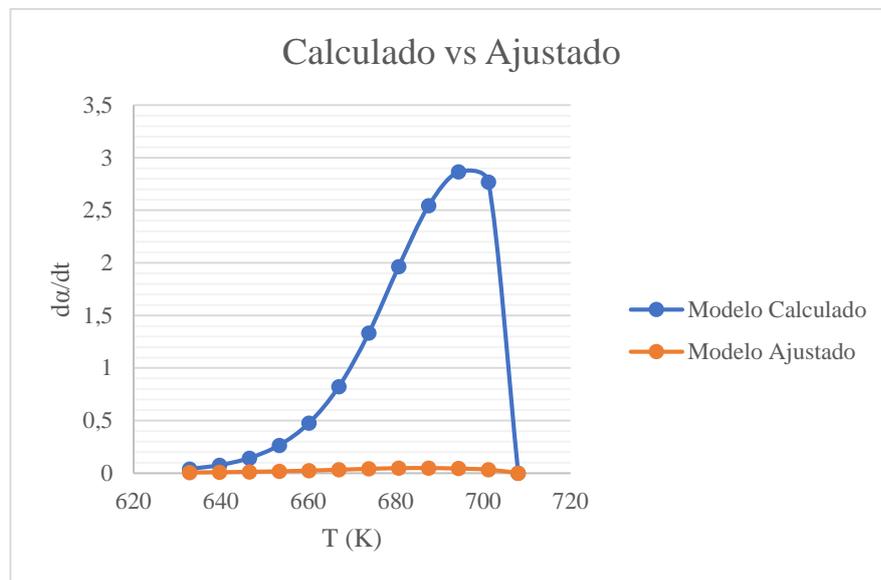
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO I: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA PARA FLYNN-WALL-OZAWA 15°C MIN⁻¹



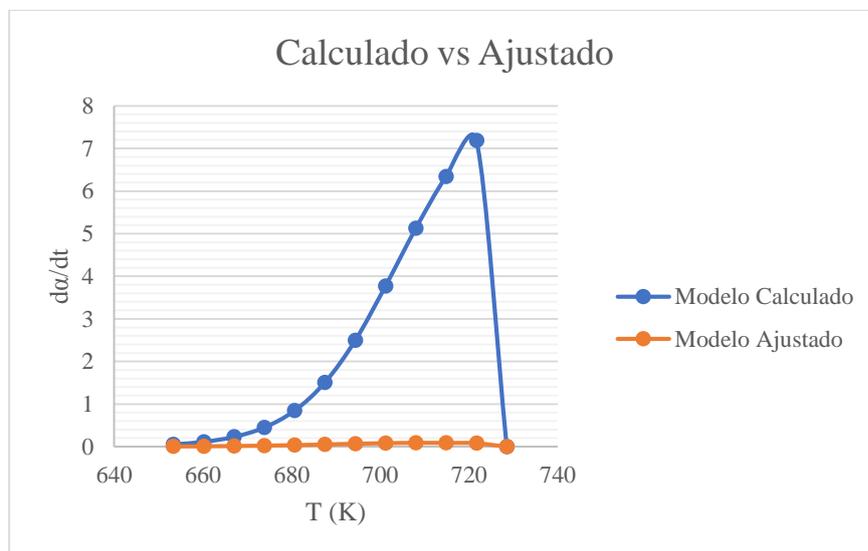
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO J: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA PARA KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE 5°C MIN⁻¹



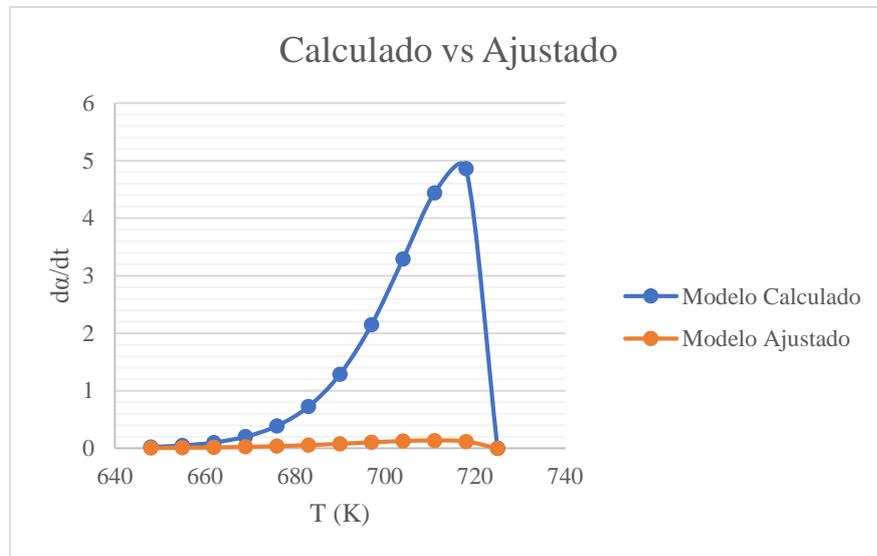
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO K: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA PARA KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE 10°C MIN⁻¹



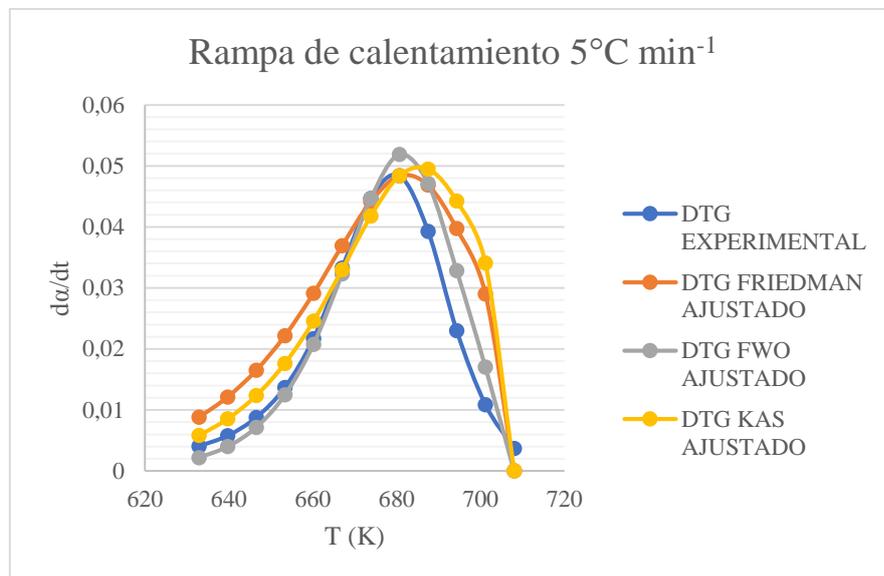
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO L: DISPERSIÓN TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL REAL VS TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL CALCULADA NO AJUSTADA PARA KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE 15°C MIN⁻¹



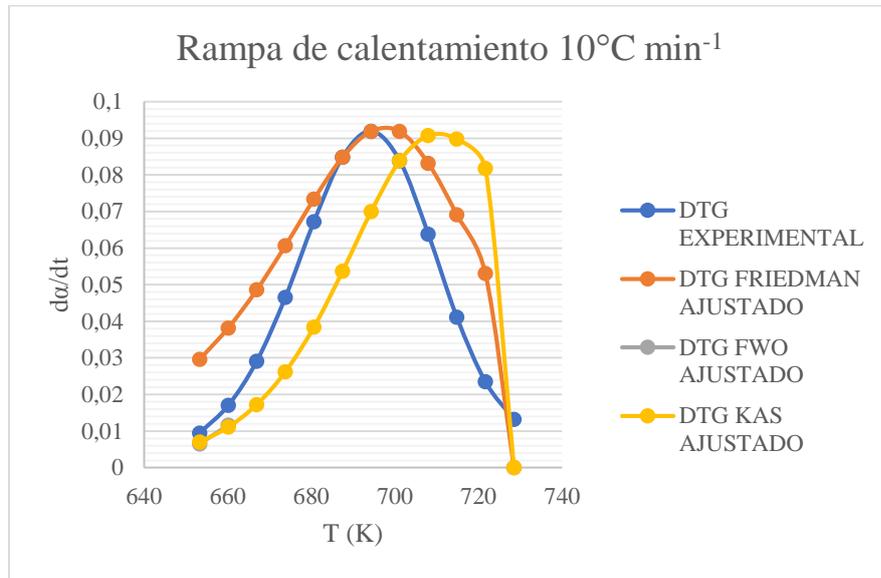
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO M: COMPARATIVA DE LOS MÉTODOS DE FRIEDMAN, FLYNN-WALL-OZAWA Y KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE A 5°C MIN⁻¹



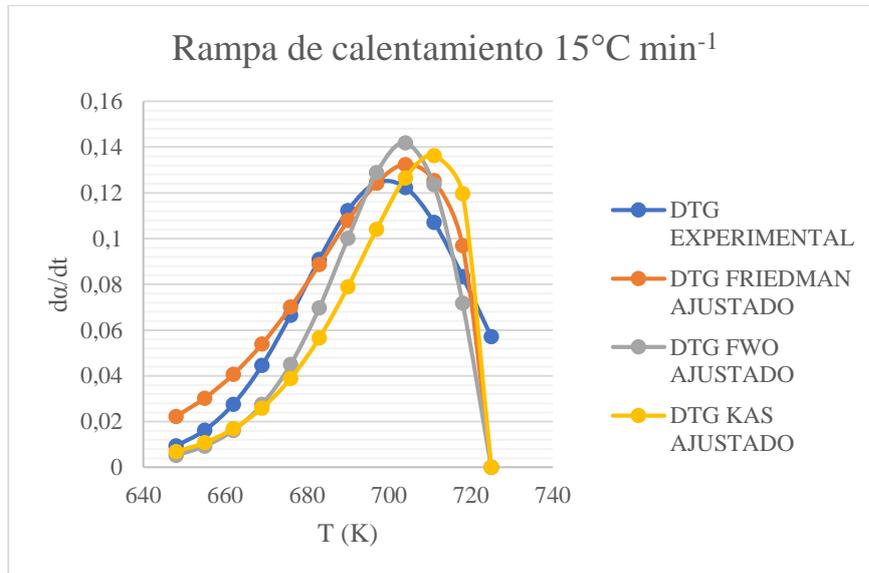
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO N: COMPARATIVA DE LOS MÉTODOS DE FRIEDMAN, FLYNN-WALL-OZAWA Y KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE A 10C MIN⁻¹



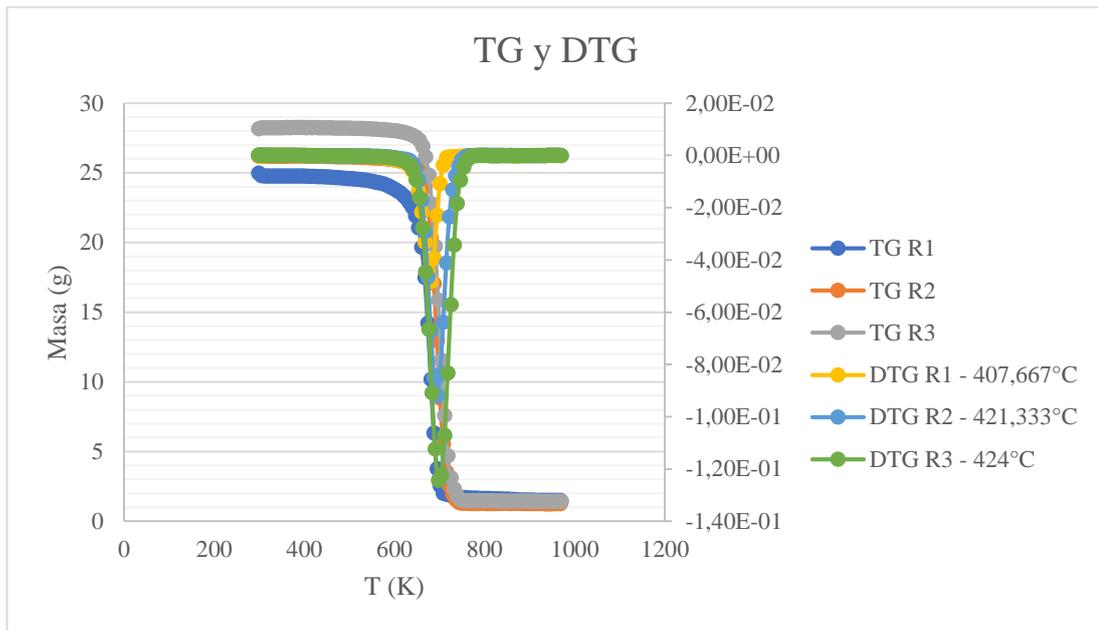
Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO O: COMPARATIVA DE LOS MÉTODOS DE FRIEDMAN, FLYNN-WALL-OZAWA Y KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE A 15°C MIN⁻¹



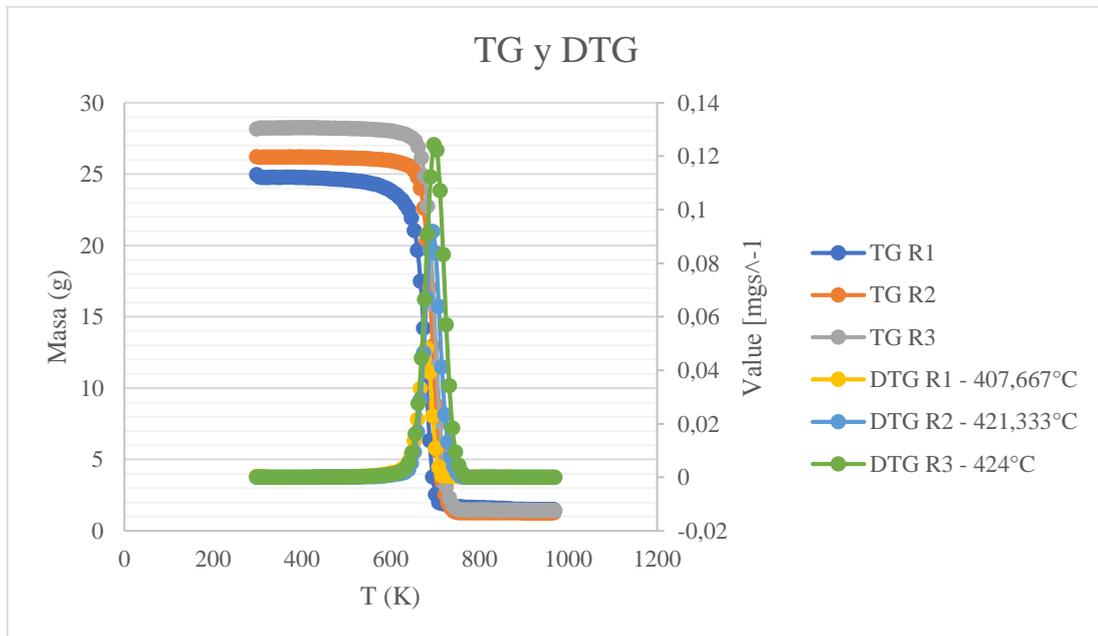
Realizado por: Castillo, J, 2022

ANEXO P: TERMOGRAVIMETRÍA Y DIFERENCIAL TERMOGRAVIMÉTRICA



Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO Q: TERMOGRAVIMETRÍA Y VALOR ABSOLUTO DE DIFERENCIAL TERMOGRAVIMÉTRICA



Realizado por: Castillo, J, 2022.

ANEXO R: RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA MEZCLA DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO A TRES TASAS DE CALENTAMIENTO



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ÁREA DE INVESTIGACIÓN



REPORTE DE RESULTADOS DE LABORATORIO ORDEN DE TRABAJO 108

Lugar y fecha: Quito, 12 de noviembre de 2021

1. Datos del solicitante

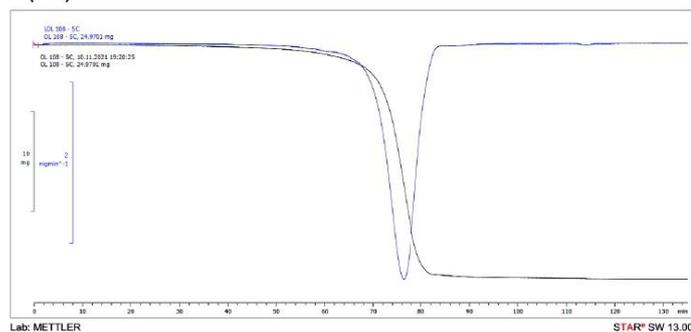
Nombre: Jordan Joel Castillo Proaño
Dirección: Riobamba
Cédula/Pasaporte/RUC: 0803791953
Teléfono: 0959567970
Persona de contacto: Jordan Castillo Teléfono: 0959567970

2. Especificaciones del ensayo

Muestra: Sólido
Descripción: Sólido
Tipo de ensayo: Termogravimetría TGA
Equipo/Máquina: Mettler Toledo TGA-1
Analista: Ing. Jhoselin Alvear L.
Descripción del Método: <ul style="list-style-type: none">➤ TGA Rampa de Calentamiento 5, 10, 15 °C/min Programa de 25 a 700 °C Atmosfera Inerte (nitrógeno gas) 20ml/min

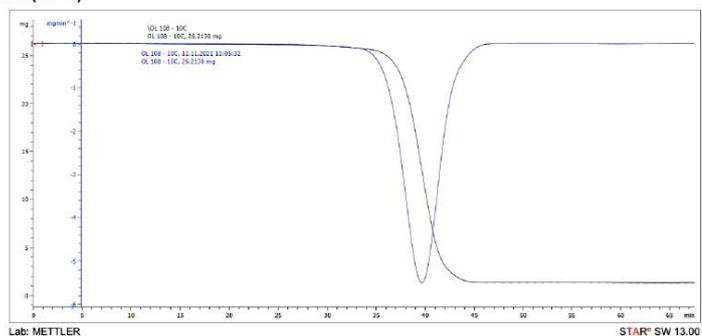
3. Resultados

➤ M1 (5°C)

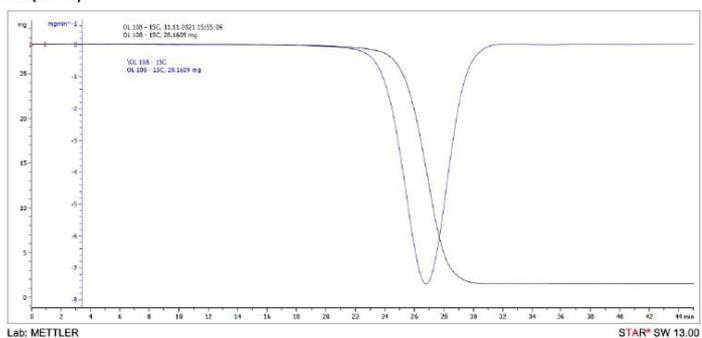




➤ M1 (10°C)



➤ M1 (15°C)



Los resultados en detalle han sido enviados al correo electrónico del cliente.



Firmado electrónicamente por:
JHOSELIN
ESTEFANIA
ALVEAR LOPEZ

Ing. Jhoselin Alvear
Técnica de Investigación



epoch

**Dirección de Bibliotecas y
Recursos del Aprendizaje**

**UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y
DOCUMENTAL**

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 27 / 07 / 2022

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)

Nombres – Apellidos: Jordan Joel Castillo Proaño

INFORMACIÓN INSTITUCIONAL

Facultad: Ciencias

Carrera: Ingeniería Química

Título a optar: Ingeniero Químico

f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Leonardo Medina Ñuste MSc.

1484-DBRA-UTP-2022