



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**

**“PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLE POR PIRÓLISIS DE DESECHOS  
PLÁSTICOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:**

**LUIS ALEJANDRO RODRÍGUEZ LUNA**

**DIRECTOR: DR. EDGAR EDUARDO VALENZUELA MONDACA**



## DEDICATORIA

*A mis padres José Luis y Carmen,  
mis hermanos Mónica y José Luis,  
y a todas las personas que me  
acompañaron en esta etapa de mi vida.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Edgar Eduardo Valenzuela Mondaca por su apoyo, enseñanzas, dedicación, tiempo, consejos, confianza, por ser un excelente guía y gran persona.

A los miembros del comité tutorial, Dr. Alexis Acuña Ramírez y Dr. José Alejandro Suastegui Macías por sus recomendaciones y observaciones que ayudaron a mejorar la tesis.

A la Dra. Diana Bustos Martínez por permitirme colaborar con ella, recibirme en su laboratorio, ayudarme, orientarme, su amabilidad y su excelente trato.

A mis compañeros del laboratorio de ingeniería química I de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por su ayuda con los análisis y manejo de equipo de laboratorio, sus enseñanzas y su amistad.

A los Servicios Profesionales de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) por facilitarme los análisis químicos.

Al Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) de la FCQ por permitirme utilizar sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca proporcionada para realizar la maestría.

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por el apoyo otorgado durante mi estancia de investigación.

A mis padres José Luis y Carmen, por todo su apoyo y cariño incondicional.

A mis hermanos Mónica y José Luis.

## **RESUMEN**

La contaminación ambiental a nivel mundial y la disminución de recursos fósiles han impulsado a desarrollar estrategias para contrarrestarlas e investigar tecnologías sustentables que permitan implementar procesos novedosos para la producción de combustibles y el manejo adecuado de residuos.

El presente estudio está enfocado a investigar el potencial de la tecnología de pirólisis aplicada a los desechos plásticos, específicamente al procesamiento de polietileno de alta densidad. La pirólisis es un proceso de conversión termoquímico, el cual es capaz de transformar los desechos plásticos en productos de alto valor y contenido energético.

Los procesos de transformación pirolítica ofrecen el potencial de solucionar dos de los grandes retos que enfrentan las sociedades actuales: el manejo adecuado de residuos y, al mismo tiempo, la producción de combustibles alternativos, favoreciendo el aprovechamiento de desechos contaminantes y que pueden ser transformados en un recurso energético de utilidad.

## **ABSTRACT**

Global environmental pollution and the decrease of fossil resources have prompted the development of strategies to counteract them and investigate sustainable technologies that allow the implementation of novel processes for fuel production and proper waste management.

The present study is focused on investigating the potential of pyrolysis technology applied to plastic waste, specifically to the processing of high-density polyethylene. Pyrolysis is a thermochemical conversion process, which is capable of transforming plastic waste into products of high value and energy content.

The pyrolytic transformation processes offer the potential to solve two of the major challenges faced by today's societies: the proper waste management and, at the same time, the production of alternative fuels, favoring the use of polluting waste and that can be transformed into a useful energy resource.

# Tabla de contenido

## CAPÍTULO 1

|                                                                |          |
|----------------------------------------------------------------|----------|
| <b>INTRODUCCIÓN .....</b>                                      | <b>1</b> |
| 1.1 LOS PLÁSTICOS Y SU DESARROLLO .....                        | 2        |
| 1.2 TIPOS DE PLÁSTICOS .....                                   | 4        |
| 1.3 ORIGEN DEL PROBLEMA .....                                  | 8        |
| 1.4 GESTIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS Y NIVELES DE RECICLAJE ..... | 15       |
| 1.5 PROCESOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICOS .....                 | 24       |
| 1.5.1 Combustión .....                                         | 27       |
| 1.5.2 Gasificación .....                                       | 27       |
| 1.5.3 Pirólisis .....                                          | 27       |
| 1.6 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA PIRÓLISIS .....            | 28       |
| 1.7 JUSTIFICACIÓN .....                                        | 30       |
| 1.8 HIPÓTESIS .....                                            | 31       |
| 1.9 OBJETIVOS .....                                            | 31       |
| 1.9.1 Objetivo general .....                                   | 31       |
| 1.9.2 Objetivos específicos .....                              | 32       |

## CAPÍTULO 2

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>MARCO TEÓRICO .....</b>                                                                | <b>33</b> |
| 2.1 PIRÓLISIS .....                                                                       | 33        |
| Pirólisis lenta .....                                                                     | 35        |
| Pirólisis rápida .....                                                                    | 35        |
| Pirólisis flash y pirólisis ultra rápida .....                                            | 35        |
| Ventajas y desventajas .....                                                              | 36        |
| 2.2 AVANCES EN EL ESTUDIO DE PIRÓLISIS AL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD .....              | 37        |
| 2.3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DEL PLÁSTICO .....                                           | 40        |
| Condensación o reacción de polimerización de crecimiento por etapas .....                 | 41        |
| Adición o reacción de polimerización de crecimiento en cadena .....                       | 41        |
| Propiedades moleculares .....                                                             | 42        |
| Estructura molecular (morfología) .....                                                   | 42        |
| Estado vítreo .....                                                                       | 46        |
| Tacticidad .....                                                                          | 48        |
| Grado de cristalinidad .....                                                              | 49        |
| 2.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CANTIDAD Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS FINALES. .... | 52        |
| Temperatura .....                                                                         | 52        |
| Rampa de calentamiento .....                                                              | 54        |
| Tamaño de partícula .....                                                                 | 56        |
| Tiempo de residencia .....                                                                | 57        |
| Gas de arrastre y flujo .....                                                             | 59        |
| Presión de operación .....                                                                | 60        |
| Condiciones adecuadas según el producto a obtener .....                                   | 61        |
| 2.5 TIPOS DE REACTORES .....                                                              | 61        |
| Lecho fijo .....                                                                          | 62        |
| Lecho fluidizado .....                                                                    | 63        |

|                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| Lecho cónico.....                                                    | 65         |
| Horno rotatorio .....                                                | 66         |
| Batch y semi-batch .....                                             | 68         |
| Tubular y tipo tornillo .....                                        | 69         |
| Ventajas y desventajas.....                                          | 70         |
| <b>2.6 CINÉTICA QUÍMICA .....</b>                                    | <b>73</b>  |
| Ordenes de reacción.....                                             | 79         |
| Ecuación de Arrhenius.....                                           | 90         |
| Energía de Activación .....                                          | 95         |
| Teoría de Colisiones .....                                           | 97         |
| Modelos de reacción: métodos ajustado y libre.....                   | 102        |
| Teoría cinética .....                                                | 103        |
| Métodos experimentales.....                                          | 106        |
| Modelo ajustado.....                                                 | 107        |
| Método Coats-Redfern (CR) .....                                      | 109        |
| Modelo libre (isoconversional) .....                                 | 112        |
| Método Friedman (FR).....                                            | 116        |
| Método Ozawa-Flynn-Wall (OFW).....                                   | 117        |
| Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....                           | 118        |
| <b>2.7 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN .....</b>                           | <b>119</b> |
| Tipos de mecanismo de degradación térmica de polímeros .....         | 120        |
| Escisión aleatoria de cadena .....                                   | 121        |
| Escisión de final de cadena.....                                     | 123        |
| Eliminación de cadenas laterales.....                                | 123        |
| Ecuaciones de mecanismos de degradación .....                        | 123        |
| Mecanismo de reacción para la degradación térmica de polímeros ..... | 124        |
| Escisión- $\beta$ .....                                              | 137        |
| Fuerzas intermoleculares y energías de disociación .....             | 137        |
| <b>2.8 TERMOQUÍMICA Y ANÁLISIS TÉRMICO .....</b>                     | <b>138</b> |
| 2.8.1 Termoquímica.....                                              | 138        |
| 2.8.2 Análisis Térmico .....                                         | 140        |
| 2.8.3 Análisis Termogravimétrico.....                                | 142        |
| 2.8.4 Calorimetría Diferencial de Barrido .....                      | 145        |
| <b>2.9 ANÁLISIS QUÍMICO .....</b>                                    | <b>149</b> |
| 2.9.1 Espectroscopía infrarroja.....                                 | 149        |
| 2.9.2 Cromatografía de gases / espectrometría de masas.....          | 149        |
| <b>CAPÍTULO 3</b>                                                    |            |
| <b>METODOLOGÍA.....</b>                                              | <b>151</b> |
| <b>3.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD .....</b>                        | <b>151</b> |
| 3.1.1 Análisis termogravimétrico.....                                | 153        |
| 3.1.2 Calorimetría diferencial de barrido .....                      | 154        |
| 3.1.3 Poder calorífico y contenido de cenizas .....                  | 157        |
| 3.1.4 Espectroscopía infrarroja.....                                 | 158        |
| 3.1.5 Determinación de la energía de activación .....                | 158        |
| 3.1.6 Pruebas exploratorias de pirólisis a escala de banco .....     | 159        |
| 3.1.7 Diseño de Experimentos .....                                   | 160        |
| <b>3.2 CERA .....</b>                                                | <b>161</b> |
| 3.2.1 Análisis termogravimétrico.....                                | 161        |
| 3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido.....                       | 161        |

|                                                                                                         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.3 Contenido de cenizas.....                                                                         | 162        |
| 3.2.4 Poder calorífico.....                                                                             | 162        |
| 3.2.5 Espectroscopía infrarroja.....                                                                    | 162        |
| 3.2.6 Cromatografía de gases-espectrometría de masas.....                                               | 162        |
| 3.3 ACEITE .....                                                                                        | 163        |
| 3.3.1 Cromatografía de gases-espectrometría de masas.....                                               | 163        |
| <b>CAPÍTULO 4</b>                                                                                       |            |
| <b>RESULTADOS .....</b>                                                                                 | <b>164</b> |
| 4.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD .....                                                                  | 164        |
| 4.1.1 Análisis termogravimétrico.....                                                                   | 164        |
| Prueba a rampa de 10 °C/min.....                                                                        | 165        |
| Prueba a rampa de 20 °C/min.....                                                                        | 166        |
| Prueba a rampa de 40 °C/min.....                                                                        | 168        |
| Comparativo del efecto de distintos niveles de rampa de calentamiento en el comportamiento térmico..... | 169        |
| 4.1.2 Calorimetría diferencial de barrido.....                                                          | 171        |
| 4.1.3 Espectroscopía infrarroja.....                                                                    | 172        |
| 4.1.4 Determinación de la energía de activación .....                                                   | 174        |
| 4.1.5 Pruebas exploratorias de pirólisis a escala de banco .....                                        | 177        |
| Primera prueba exploratoria .....                                                                       | 177        |
| Segunda prueba exploratoria .....                                                                       | 180        |
| 4.1.6 Diseño de experimentos.....                                                                       | 181        |
| 4.2 CERA .....                                                                                          | 186        |
| 4.2.1 Análisis termogravimétrico.....                                                                   | 189        |
| 4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido.....                                                          | 191        |
| 4.2.3 Contenido de cenizas.....                                                                         | 192        |
| 4.2.4 Poder calorífico.....                                                                             | 192        |
| 4.2.5 Espectroscopía infrarroja.....                                                                    | 193        |
| Análisis FTIR de cera de la primera pirólisis exploratoria .....                                        | 193        |
| Análisis FTIR de cera de la segunda pirólisis exploratoria .....                                        | 195        |
| 4.2.6 Cromatografía de gases / espectrometría de masas.....                                             | 196        |
| 4.3 ACEITE .....                                                                                        | 198        |
| 4.3.1 Cromatografía de gases / espectrometría de masas.....                                             | 199        |
| Análisis GC/MS al aceite, prueba uno .....                                                              | 199        |
| Análisis GC/MS al aceite, prueba dos.....                                                               | 201        |
| 4.4 PRODUCTOS FINALES .....                                                                             | 203        |
| <b>CONCLUSIONES.....</b>                                                                                | <b>204</b> |
| <b>REFERENCIAS .....</b>                                                                                | <b>205</b> |

# Lista de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Desarrollo histórico de los plásticos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 3  |
| <b>Figura 2.</b> Estructura de un polímero termofijo [11]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 5  |
| <b>Figura 3.</b> Estructura de un polímero termoplástico [11]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 5  |
| <b>Figura 4.</b> Producción histórica mundial de plástico [19]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 9  |
| <b>Figura 5.</b> Producción mundial de plástico por región, 2017 [9]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 10 |
| <b>Figura 6.</b> Generación total de RSU en México, 1991 – 2012 [31], [32]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 13 |
| <b>Figura 7.</b> Composición de RSU en México, 2012 [30]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 14 |
| <b>Figura 8.</b> Segmentación por mercado [33]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 15 |
| <b>Figura 9.</b> Jerarquía de gestión de residuos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 17 |
| <b>Figura 10.</b> Gestión de residuos plásticos [52]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 18 |
| <b>Figura 11.</b> Reciclaje mecánico (secundario) de plásticos [3], [39]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 19 |
| <b>Figura 12.</b> Reciclaje químico y sus diferentes vías. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 21 |
| <b>Figura 13.</b> Métodos de tratamientos para plásticos [56]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 23 |
| <b>Figura 14.</b> Caracterización de los procesos termoquímicos [74], [75]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 26 |
| <b>Figura 15.</b> Instalaciones de la empresa. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 29 |
| <b>Figura 16.</b> Planta de pirólisis ubicada en Hengelo, Holanda. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 30 |
| <b>Figura 17.</b> Distintas representaciones gráficas de la estructura de polímeros lineales. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 43 |
| <b>Figura 18.</b> Distintas representaciones gráficas de la estructura de polímeros ramificados. ....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 43 |
| <b>Figura 19.</b> Distintas representaciones gráficas de la estructura de polímeros entrecruzados. ....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 44 |
| <b>Figura 20.</b> Representación gráfica de la estructura de un polímero reticulado. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 44 |
| <b>Figura 21.</b> Diferencias en la estructura molecular de un polietileno de baja densidad (a) y un polietileno de alta densidad (b). ....                                                                                                                                                                                                                                         | 46 |
| <b>Figura 22.</b> Representación gráfica de la estereoquímica de un polímero [1]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 49 |
| <b>Figura 23.</b> Representación gráfica de la estructura de un polímero semicristalino. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 50 |
| <b>Figura 24.</b> Diagrama de un reactor de lecho fijo [127]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 63 |
| <b>Figura 25.</b> Diagrama de un reactor de lecho fluidizado [127]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 65 |
| <b>Figura 26.</b> Diagrama de un reactor de lecho cónico [128]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 66 |
| <b>Figura 27.</b> Diagrama de un reactor batch [104]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 69 |
| <b>Figura 28.</b> Pirolizador tipo tornillo. 1) recipiente horizontal; 2) caja de engranajes; 3) eje del tornillo; 4) tolva; 5) boquilla para balance; 6) calentamiento de la cubierta; 7) entrada del gas de calentamiento; 8) salida del gas de calentamiento; 9-11) tuberías de drenaje; 12) salida del gas volátil; 13) descarga del residuo sólido; 14) deflector. [109]. .... | 70 |
| <b>Figura 29.</b> Presentación del progreso de reacciones de diferentes órdenes [129]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 80 |
| <b>Figura 30.</b> Gráfico de la ley de velocidad para las reacciones de primer orden. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 83 |
| <b>Figura 31.</b> Decaimiento exponencial de la concentración de A con respecto al tiempo. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 85 |
| <b>Figura 32.</b> Gráfico de vida media para una reacción de primer orden. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 87 |
| <b>Figura 33.</b> Gráfica de orden cero: [A] contra tiempo. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 89 |
| <b>Figura 34.</b> Gráfica de Arrhenius. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 95 |

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 35.</b> Representación gráfica de la energía de activación para un perfil de reacción exotérmica. .... | 96  |
| <b>Figura 36.</b> Importancia y efecto de la orientación. ....                                                   | 100 |
| <b>Figura 37.</b> Aproximación de la molécula A a la B. ....                                                     | 100 |
| <b>Figura 38.</b> Definición de una colisión. ....                                                               | 101 |
| <b>Figura 39.</b> Definición del parámetro de impacto. ....                                                      | 102 |
| <b>Figura 40.</b> Despolimerización aleatoria. ....                                                              | 122 |
| <b>Figura 41.</b> Ruptura inicial del mecanismo de degradación. ....                                             | 125 |
| <b>Figura 42.</b> Escisión aleatoria de cadena. ....                                                             | 126 |
| <b>Figura 43.</b> Escisión de final de cadena. ....                                                              | 126 |
| <b>Figura 44.</b> Reacción de despropagación. ....                                                               | 127 |
| <b>Figura 45.</b> Despropagación del polietileno. ....                                                           | 127 |
| <b>Figura 46.</b> Transferencia de hidrógeno intermolecular. ....                                                | 129 |
| <b>Figura 47.</b> Reacción de transferencia intermolecular. ....                                                 | 129 |
| <b>Figura 48.</b> Transferencia intramolecular de hidrógeno. ....                                                | 130 |
| <b>Figura 49.</b> Transferencia de un hidrógeno en la misma molécula. ....                                       | 130 |
| <b>Figura 50.</b> Escisión $\beta$ en la molécula. ....                                                          | 131 |
| <b>Figura 51.</b> Reacción de escisión $\beta$ . ....                                                            | 132 |
| <b>Figura 52.</b> Formación de ramificaciones. ....                                                              | 133 |
| <b>Figura 53.</b> Reacción de recombinación o acoplamiento bimolecular. ....                                     | 134 |
| <b>Figura 54.</b> Recombinación o acoplamiento bimolecular. ....                                                 | 134 |
| <b>Figura 55.</b> Reacción de desproporcionación. ....                                                           | 134 |
| <b>Figura 56.</b> Desproporcionación. ....                                                                       | 134 |
| <b>Figura 57.</b> Mecanismo de degradación térmica del polietileno. ....                                         | 136 |
| <b>Figura 58.</b> Escisión- $\beta$ . ....                                                                       | 137 |
| <b>Figura 59.</b> Diagrama esquemático de una curva de DSC mostrando posibles transiciones [184]. ....           | 147 |
| <b>Figura 60.</b> Esquema de un DSC [1]. ....                                                                    | 149 |
| <b>Figura 61.</b> Polietileno de alta densidad empleado para el estudio. ....                                    | 152 |
| <b>Figura 62.</b> Plástico tamizado a un tamaño de partícula máximo de 5 mm. ....                                | 152 |
| <b>Figura 63.</b> Analizador termogravimétrico TGA Q500. ....                                                    | 153 |
| <b>Figura 64.</b> Colocación de la bandeja con la muestra de HDPE en el TGA. ....                                | 154 |
| <b>Figura 65.</b> Calorímetro utilizado en el estudio. ....                                                      | 155 |
| <b>Figura 66.</b> Bandejas dentro del calorímetro, una con el contenido muestra y otra de referencia. ....       | 156 |
| <b>Figura 67.</b> Calorímetro cerrado con la muestra contenida dentro. ....                                      | 157 |
| <b>Figura 68.</b> Espectrómetro infrarrojo utilizado en el análisis. ....                                        | 158 |
| <b>Figura 69.</b> A) Horno tubular empleado en el estudio. B) Reactor tubular utilizado. ....                    | 159 |
| <b>Figura 70.</b> A) Balanza eléctrica usada. B) Flujómetro utilizado. ....                                      | 160 |
| <b>Figura 71.</b> Gráfica de TGA con rampa de 10 °C/min. ....                                                    | 165 |
| <b>Figura 72.</b> Gráfica de TGA de rampa 20 °C/min. ....                                                        | 167 |
| <b>Figura 73.</b> Gráfica de TGA de rampa de 40 °C/min. ....                                                     | 168 |
| <b>Figura 74.</b> Gráfica de TGA con las distintas rampas de calentamiento estudiadas. ....                      | 169 |
| <b>Figura 75.</b> Gráfica de DTG con las diferentes rampas de calentamiento analizadas. ....                     | 170 |
| <b>Figura 76.</b> Gráfica de DSC del HDPE. ....                                                                  | 171 |

|                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 77.</b> Espectro infrarrojo de la muestra de plástico HDPE.....                                                                                                                           | 173 |
| <b>Figura 78.</b> Gráfica de Kissinger-Akahira-Sunose.....                                                                                                                                          | 174 |
| <b>Figura 79.</b> Gráfica de Ozawa-Flynn-Wall.....                                                                                                                                                  | 175 |
| <b>Figura 80.</b> Gráfica de Friedman.....                                                                                                                                                          | 176 |
| <b>Figura 81.</b> Variación de la energía de activación con respecto al nivel de conversión (Ea vs. conversión).....                                                                                | 177 |
| <b>Figura 82.</b> Pesaje del material muestra a descomponer.....                                                                                                                                    | 178 |
| <b>Figura 83.</b> Sistema de pirólisis instalado.....                                                                                                                                               | 179 |
| <b>Figura 84.</b> Apariencia de los productos: a) gas, b) residuo sólido, c) cera.....                                                                                                              | 180 |
| <b>Figura 85.</b> Apariencias de las ceras obtenidas, a) primera prueba, b) segunda prueba.....                                                                                                     | 181 |
| <b>Figura 86.</b> a) En el nivel más alto de temperatura (550 °C) se producía un mayor porcentaje de volátiles. b) En el menor nivel de tamaño de partícula (2 mm) se generaba menos volátiles..... | 183 |
| <b>Figura 87.</b> Gráfica de interacción para % de volátiles mostrando los distintos tamaños de partícula contra los niveles de temperatura.....                                                    | 184 |
| <b>Figura 88.</b> Gráfica de interacción para % de volátiles mostrando las distintas temperaturas contra los tamaños de partícula.....                                                              | 185 |
| <b>Figura 89.</b> Gráfico de la regresión lineal.....                                                                                                                                               | 186 |
| <b>Figura 90.</b> Porcentaje de productos generados de la prueba para obtención de cera. ....                                                                                                       | 188 |
| <b>Figura 91.</b> Gráfico comparativo entre la primera prueba exploratoria y la prueba para obtención de cera con diseño de experimentos implementado.....                                          | 189 |
| <b>Figura 92.</b> Gráfica de TGA aplicada a la cera.....                                                                                                                                            | 190 |
| <b>Figura 93.</b> Gráfica de DSC de la cera.....                                                                                                                                                    | 191 |
| <b>Figura 94.</b> Espectro infrarrojo de la cera de la primera prueba de pirólisis.....                                                                                                             | 194 |
| <b>Figura 95.</b> Espectro infrarrojo de la cera de la segunda prueba de pirólisis.....                                                                                                             | 195 |
| <b>Figura 96.</b> Gráfico de GC/MS para la cera.....                                                                                                                                                | 197 |
| <b>Figura 97.</b> Gráfico de análisis GC/MS a la primera muestra de aceite pirolítico.....                                                                                                          | 199 |
| <b>Figura 98.</b> Gráfico de análisis GC/MS de la segunda muestra de aceite pirolítico.....                                                                                                         | 201 |
| <b>Figura 99.</b> Productos finales de las pruebas de pirólisis desde la materia prima inicial hasta el aceite final producido.....                                                                 | 203 |

# Lista de tablas

|                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 1.</b> Materiales plásticos naturales y sintéticos. ....                                                                                                                     | 2   |
| <b>Tabla 2.</b> Distintos tipos de plásticos.....                                                                                                                                     | 7   |
| <b>Tabla 3.</b> Producción global de plásticos primarios y generación de residuos primarios (en millones de toneladas métricas) en 2015 acorde al sector de uso industrial [19].....  | 11  |
| <b>Tabla 4.</b> Producción global de plásticos primarios y generación de residuos primarios (en millones de toneladas métricas) en 2015 acorde al tipo de polímero/aditivo [19].....  | 12  |
| <b>Tabla 5.</b> Tabla de poderes caloríficos de distintos materiales [69]–[71].....                                                                                                   | 22  |
| <b>Tabla 6.</b> Ventajas y desventajas de cada categoría de reciclaje. ....                                                                                                           | 24  |
| <b>Tabla 7.</b> Rango de los principales parámetros de operación y productos para los diferentes tipos de pirólisis [72], [73], [80]–[84]. ....                                       | 34  |
| <b>Tabla 8.</b> Antecedentes de la pirólisis de HDPE. ....                                                                                                                            | 40  |
| <b>Tabla 9.</b> Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ) del polietileno de alta densidad (HDPE) [51]. ....                                       | 48  |
| <b>Tabla 10.</b> Ventajas y desventajas de los distintos reactores utilizados en pirólisis de desechos plásticos [42], [63], [68], [115]. ....                                        | 72  |
| <b>Tabla 11.</b> Velocidades de reacción y sus unidades. ....                                                                                                                         | 77  |
| <b>Tabla 12.</b> Dependencia con el orden de reacción de las unidades de la constante de velocidad y de la función de la concentración que expresa $kt$ . ....                        | 78  |
| <b>Tabla 13.</b> Ecuaciones de velocidad integradas [135]. ....                                                                                                                       | 78  |
| <b>Tabla 14.</b> Condiciones de las colisiones. ....                                                                                                                                  | 102 |
| <b>Tabla 15.</b> Métodos para estudiar la cinética de estado sólido.....                                                                                                              | 106 |
| <b>Tabla 16.</b> Expresiones para diferentes modelos de reacción en estado sólido [143], [152], [155]. ....                                                                           | 111 |
| <b>Tabla 17.</b> Modelos de reacción: métodos para el cálculo de la $E_a$ . ....                                                                                                      | 115 |
| <b>Tabla 18.</b> Métodos térmicos utilizados en el análisis térmico [186], [187], [191], [192]. ..                                                                                    | 142 |
| <b>Tabla 19.</b> Mediciones cuantitativas por DSC [186]. ....                                                                                                                         | 145 |
| <b>Tabla 20.</b> Puntos relevantes del TGA de rampa 10 °C/min. ....                                                                                                                   | 166 |
| <b>Tabla 21.</b> Puntos relevantes de TGA de rampa 20 °C/min. ....                                                                                                                    | 167 |
| <b>Tabla 22.</b> Puntos relevantes del TGA de rampa 40 °C/min. ....                                                                                                                   | 168 |
| <b>Tabla 23.</b> Grupos funcionales presentes en el polietileno de alta densidad. ....                                                                                                | 173 |
| <b>Tabla 24.</b> Resultados de los métodos isoconversionales. ....                                                                                                                    | 176 |
| <b>Tabla 25.</b> Resultados de productos obtenidos de primera prueba exploratoria. ....                                                                                               | 179 |
| <b>Tabla 26.</b> Resultados de los productos obtenidos de la segunda prueba exploratoria, *cera extra es la recolectada en otras secciones aparte de las trampas de condensación..... | 181 |
| <b>Tabla 27.</b> Dimensiones y masas de las muestras utilizadas para el análisis termogravimétrico de partícula grande. ....                                                          | 182 |
| <b>Tabla 28.</b> Dimensiones y masas de las muestras utilizadas para el análisis termogravimétrico de partícula chica. ....                                                           | 182 |
| <b>Tabla 29.</b> Condiciones de operación de las corridas experimentales.....                                                                                                         | 182 |
| <b>Tabla 30.</b> Análisis de varianza (ANOVA).....                                                                                                                                    | 186 |
| <b>Tabla 31.</b> Resultados de la prueba para obtención de cera. ....                                                                                                                 | 187 |

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 32.</b> Resultados de los análisis del contenido de cenizas de la cera de las distintas pruebas de pirólisis exploratorias. .... | 192 |
| <b>Tabla 33.</b> Resultados del poder calorífico de la cera de las pruebas de pirólisis exploratorias. ....                               | 193 |
| <b>Tabla 34.</b> Grupos funcionales presentes en la muestra de cera de la primera prueba....                                              | 194 |
| <b>Tabla 35.</b> Grupos funcionales presentes en la muestra de cera de la segunda prueba. .                                               | 196 |
| <b>Tabla 36.</b> Principales compuestos químicos en la cera. ....                                                                         | 198 |
| <b>Tabla 37.</b> Resultados de la prueba para obtención de aceite. ....                                                                   | 199 |
| <b>Tabla 38.</b> Principales compuestos presentes en la primera muestra de aceite.....                                                    | 200 |
| <b>Tabla 39.</b> Composición de la segunda muestra de aceite pirolítico.....                                                              | 202 |



# Capítulo 1

## Introducción

Los plásticos se han convertido en un material indispensable en el mundo moderno; debido a su ligereza, durabilidad, y variedad de usos, combinado a un bajo costo y menor cantidad de energía requerida para producirlos; estos materiales son empleados en diversas áreas, tanto industrial como domésticas. Además, los plásticos se han convertido en materiales esenciales y nuevas aplicaciones son desarrolladas día con día [1]–[6].

La palabra polímero significa “de muchas partes” y se refiere a una molécula que está compuesta por la repetición de una simple unidad, los “meros” son las partes o segmentos que conforman a la molécula. Plástico es un término derivado del latín “plasticus” que proviene del griego “plastikos”, que se utiliza para describir algo que se puede moldear o es apto para ser moldeado. El primer plástico en la historia fabricado por el hombre fue la Parkesina utilizada en peines, mangos para cuchillos y armazones de lentes, en el año de 1856. Posteriormente en 1884, a partir de la celulosa, se obtiene el rayón, la primera fibra polimérica. El primer plástico sintético fabricado fue la Baquelita, creado en 1907 para carcasas de teléfonos y componentes eléctricos. El nylon fue inventado en 1935 mientras se buscaba un material sintético sustituto a la seda de araña [7]–[9].

Durante el último siglo y medio, los humanos han aprendido cómo hacer polímeros sintéticos, algunas veces utilizando sustancias naturales como la celulosa, pero más a menudo utilizando los abundantes átomos de carbono proporcionados por el petróleo y otros combustibles fósiles. Los polímeros sintéticos están hechos de largas cadenas de átomos, dispuestas en unidades repetitivas, a menudo mucho más largas que las que se encuentran en la naturaleza. Es la longitud de estas cadenas y los patrones en las cuales están dispuestas las que hacen que los polímeros sean fuertes, livianos y flexibles. En otras palabras, es lo que los hace tan plástico [10].

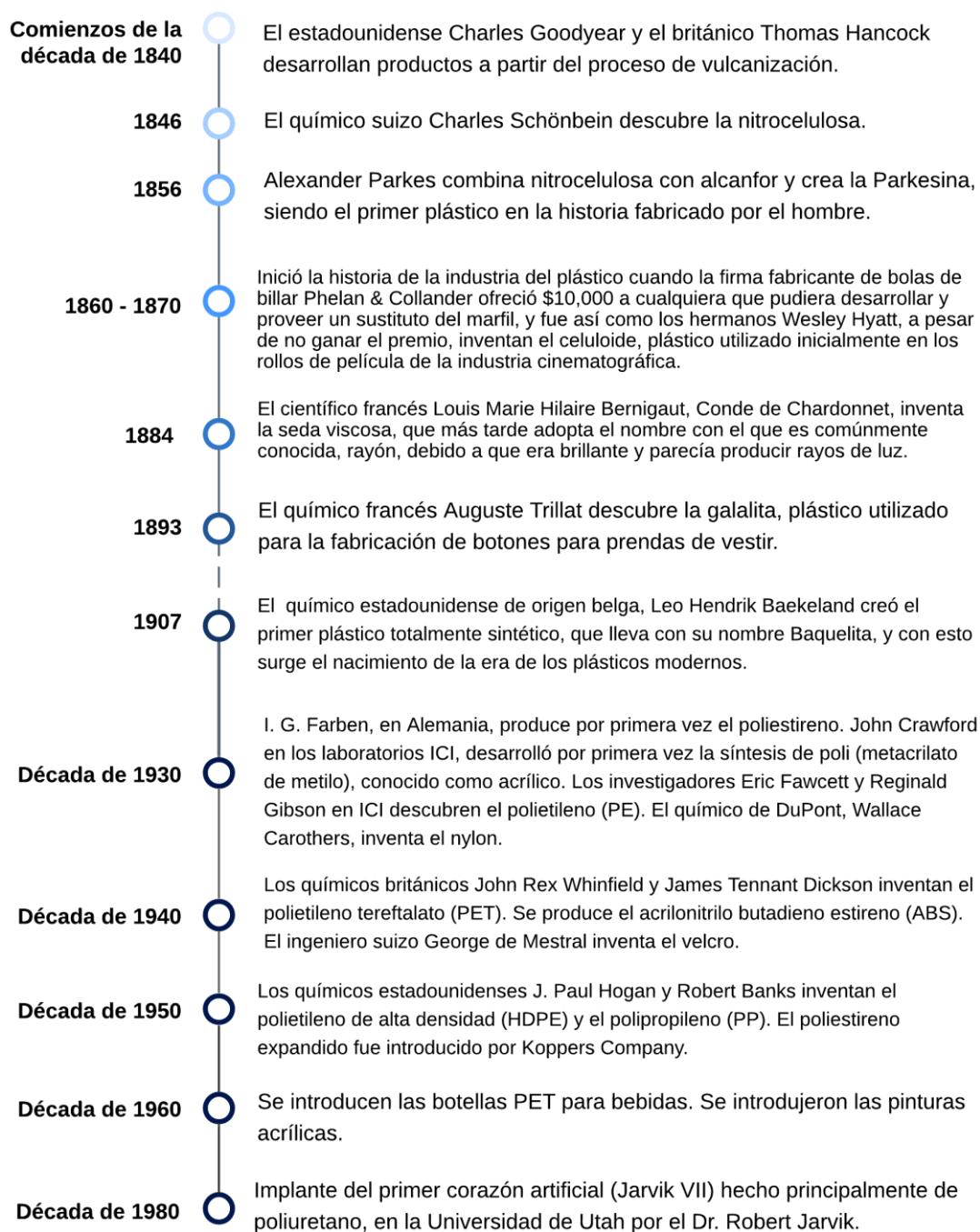
## 1.1 Los plásticos y su desarrollo

El desarrollo de los plásticos ha evolucionado del uso de materiales plásticos naturales bioderivados como el huevo y proteínas, hasta el uso de los materiales naturales modificados químicamente y, finalmente, a los de moléculas completamente sintéticas. En la Tabla 1 se muestran ejemplos de plásticos naturales y sintéticos.

| <b>Materiales plásticos naturales</b>                                                                                                                                       | <b>Materiales plásticos sintéticos</b>                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Goma de mascar</li><li>• Goma laca</li><li>• Caucho natural</li><li>• Nitrocelulosa</li><li>• Colágeno</li><li>• Galalita</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Baquelita</li><li>• Epoxi</li><li>• PVC</li></ul> |

**Tabla 1.** Materiales plásticos naturales y sintéticos.

A continuación, en la Figura 1 se presenta una línea del tiempo en la cual se ilustra el desarrollo de la industria del plástico a través del tiempo.



**Figura 1.** Desarrollo histórico de los plásticos.

Después de la Primera Guerra Mundial, las mejoras en la tecnología química condujeron a una explosión de nuevas formas de plásticos, y la producción en masa comenzó en las décadas de 1940 y 1950 (alrededor de la segunda guerra mundial). La industria del plástico experimenta un crecimiento exponencial en la década de los 50's, a nivel mundial, se realizan grandes esfuerzos de investigación para obtener materiales con propiedades mecánicas y químicas adecuadas, que pudieran ser utilizados tanto en la industria como en el hogar. El polipropileno y el polietileno de alta densidad fueron fabricados en 1951 y 1953, respectivamente, y rápidamente su uso se popularizó, debido a su resistencia química, aislamiento térmico y eléctrico, dureza, maleabilidad, bajo costo de producción, durabilidad y versatilidad [1], [8], [11], [12].

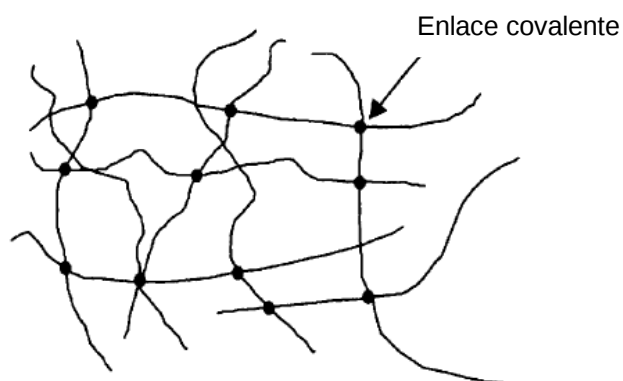
En la actualidad, tanto el reciclaje de plásticos como novedosas aplicaciones han presentado notables avances en su desarrollo. Nuevas aplicaciones y formas de reciclaje van apareciendo, así como también nuevas tecnologías, tanto emergentes como convergentes, entre las cuales se encuentran en las áreas de: nanotecnología, biotecnología, información, comunicación, robótica, médica, ciencia cognitiva, inteligencia artificial, entre otras [13].

## **1.2 Tipos de plásticos**

Los plásticos se clasifican de diferentes maneras, según su origen (natural o sintético), su reacción de síntesis (adición o condensación), su estructura molecular (amorfo, semicristalino, cristizable), para aplicaciones de ingeniería, entre otras. La manera en la que con más frecuencia se clasifican, es de acuerdo a su comportamiento frente al calor, agrupándose en termofijos o termoplásticos.

### **Termofijos**

También conocidos como termosets o termoestables, son aquellos plásticos que a temperatura ambiente presentan una consistencia dura y rígida, y se pueden ablandar y fundir una única vez, por lo que una vez solidificados en su forma final, se mantienen sólidos permanentemente y no se pueden volver a ablandar. Esto no los hace adecuados para repetidos tratamientos de calor, sus desechos no son reciclables y no se pueden aprovechar para obtener otros productos. Estos plásticos son ampliamente utilizados en productos electrónicos y automotrices. Algunos ejemplos de plásticos pertenecientes a este grupo son: fenol formaldehído, urea formaldehído, melamina formaldehído, poliuretano, resinas epóxicas, etc. Los plásticos termofijos son aquellos materiales cuyas cadenas poliméricas están químicamente unidas por enlaces covalentes fuertes, que conducen a estructuras de red tridimensionales [11], [14]–[16].

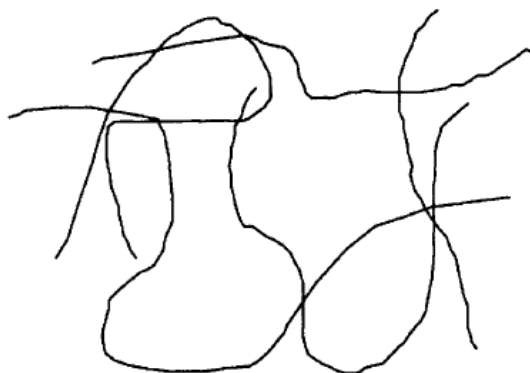


**Figura 2.** Estructura de un polímero termofijo [11].

Los termofijos tienen una estructura molecular entrecruzada, es decir, todas las cadenas del polímero están interconectadas entre sí por enlaces covalentes, lo que les proporciona alta resistencia mecánica e insolubilidad. Sin embargo, al someterse a altas temperaturas no se funden, sino que se carbonizan.

### Termoplásticos

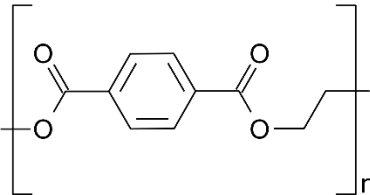
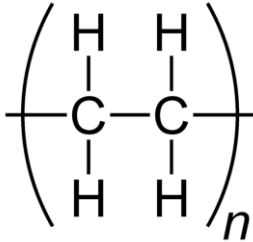
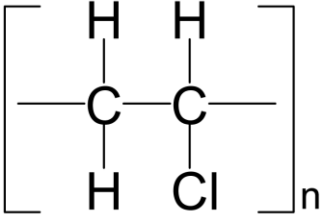
Son aquellos plásticos que, tras aplicárseles suficiente calor, pueden ser nuevamente fundidos y moldeados para adoptar nuevas formas, este proceso de recalentar y moldear puede ser aplicado repetidamente hasta que pierda completamente sus propiedades. Lo que permite su reutilización y reciclaje. En este grupo se encuentran: polietilenos, poliestireno, policloruro de vinilo, polipropileno, entre otros. El comportamiento termoplástico es una consecuencia de la ausencia de enlaces covalentes entre las cadenas de polímeros, que permanecen como unidades prácticamente independientes unidas sólo por fuerzas electroestáticas débiles [11], [14]–[16].



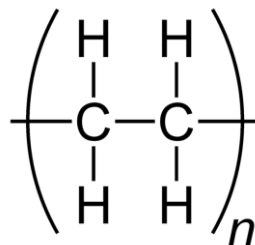
**Figura 3.** Estructura de un polímero termoplástico [11].

Los termoplásticos tienen una estructura desordenada, con regiones amorfas y cristalinas (en el caso de los polímeros semi-cristalinos), que les brinda las características de ser flexibles y a su vez poseer un cierto grado de rigidez. A diferencia de los termoestables, los termoplásticos cambian de estado sólido a líquido al ser expuestos a altas temperaturas.

Los termoplásticos se reconocen de acuerdo a su código SPI (Society of the Plastics Industry), creado en la década de los años 80's inicialmente conocido como RIC (Resin Identification Code) y que está bajo administración de la ASTM International. Es un sistema de identificación de resina plástica del cual está hecho algún producto, establecido con el fin de desarrollar consistencia en la fabricación de plásticos y su reciclaje.

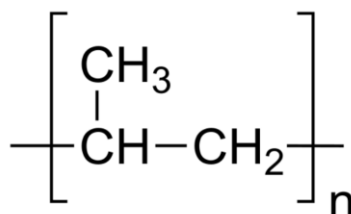
| Nombre del plástico y siglas        | Símbolo                                                                                     | Estructura química                                                                   | Usos                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tereftalato de Polietileno (PET)    | <br>PET    |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de botellas para bebidas</li> <li>• Envases de comida y cosméticos</li> <li>• Fibras textiles</li> </ul>                          |
| Polietileno de alta densidad (HDPE) | <br>HDPE |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Envases de: leche, yogurt, detergentes, shampoo, aceite para motor, etc.</li> <li>• Bolsas</li> <li>• Cubetas.</li> </ul>                    |
| Policloruro de vinilo (PVC)         | <br>PVC  |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tubería de drenaje y riego</li> <li>• Canaletas</li> <li>• Cubiertas</li> <li>• Carpetas de oficina</li> <li>• Marcos de ventanas</li> </ul> |

**Polietileno de  
baja densidad  
(LDPE)**



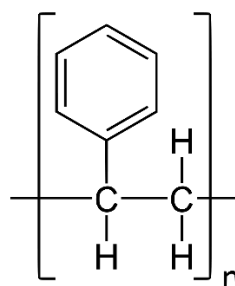
- Bolsas de supermercado y pan
- Plástico para envoltura

**Polipropileno  
(PP)**



- Artículos de cocina y hogar
- Tapas de botellas
- Envases
- Juguetes
- Cuerdas
- Cubetas
- Cajas de baterías
- Partes industriales y autopartes

**Poliestireno  
(PS)**



- Envases, platos y cubiertos desechables para comida
- Embalaje
- Aislamiento térmico

**Resinas:  
epóxicas,  
fenólicas,  
poliuretano,  
Policarbonato,  
poliamidas,  
acrílicos, ABS,  
PBT, etc.  
(Otros)**



- Biberones
- Carcasas de equipo electrónico
- Piezas para ingeniería y medicina
- CD
- Chips
- Teléfonos celulares

Tabla 2. Distintos tipos de plásticos.

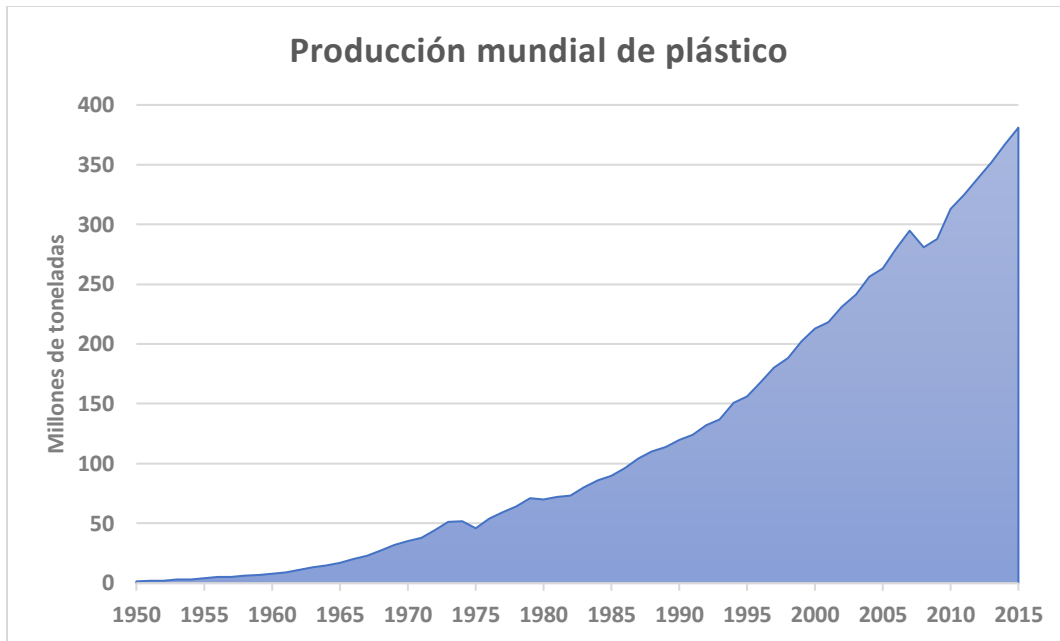
### 1.3 Origen del problema

Durante la década de los años 80's cae la reputación de los plásticos a medida que aumenta la preocupación y concientización de los impactos ambientales que estos conllevan. La mayoría de los plásticos son diseñados para permanecer inalterados en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo.

Actualmente los polímeros sintéticos han dominado completamente el mercado mundial. Para su fabricación se utilizan principalmente derivados del petróleo, así como aditivos, antioxidantes, colorantes y otros estabilizadores con el objetivo de incrementar su resistencia al medio ambiente. Sin embargo, algunos procesos naturales como el de fotodegradación, ocasionan que los materiales plásticos se degraden, formando pequeñas partículas que no sólo contaminan el agua, suelo y aire; sino que pueden entrar en la cadena alimenticia ocasionando problemas de salud para los animales, e incluso para los seres humanos.

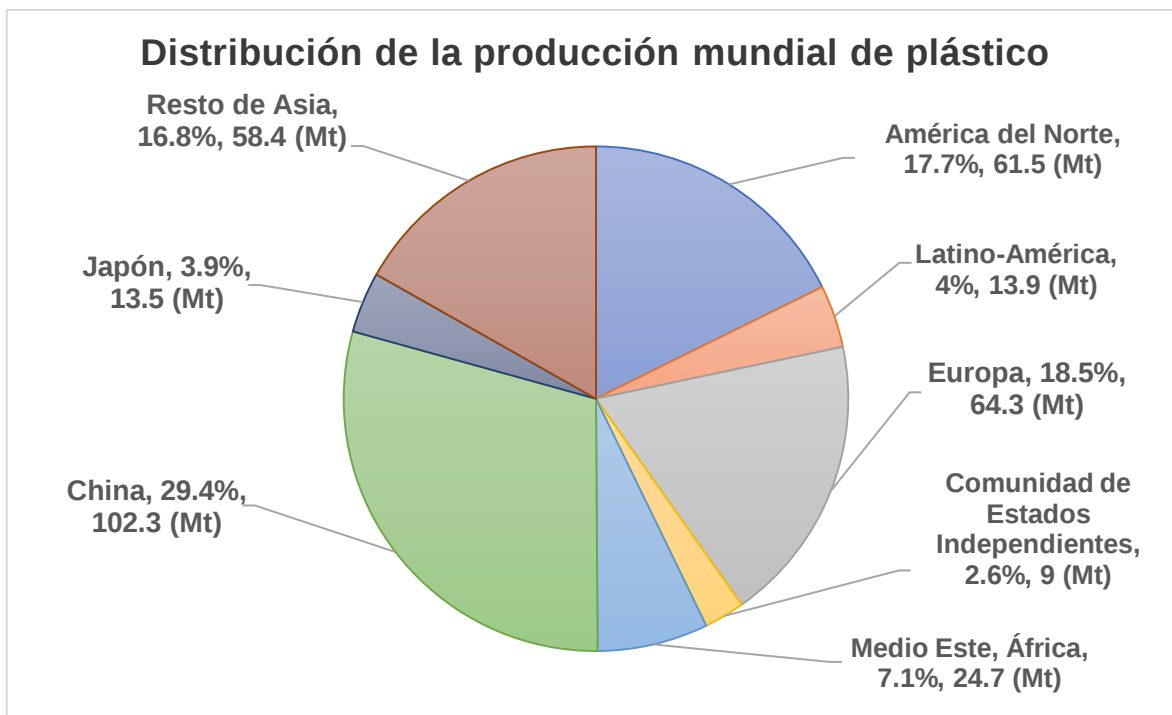
En ocasiones también, los plásticos contenidos en los rellenos sanitarios son incinerados, lo que ocasiona la formación y emisión de gases efecto invernadero y contaminantes tales como hidrocarburos poliaromáticos (PAH's), COx, NOx, SOx, e incluso compuestos cancerígenos como las dioxinas y los furanos [17], [18].

Tanto el consumo como la producción mundial de plástico se han incrementado dramáticamente en los últimos cincuenta años, dando lugar a una mayor generación de desechos ocasionando un deterioro importante en el medio ambiente. Pasando de una producción de 1.5 millones de toneladas en 1950, hasta casi 350 millones de toneladas en la actualidad. Un estudio calcula que la producción acumulada global de plástico desde 1950 hasta la fecha es de 8,300 millones de toneladas métricas de plásticos vírgenes, siendo la mitad de esto producido en los últimos trece años y se espera que aumente en el futuro [19]. El crecimiento en la producción mundial de plástico desde la década de los 60's se ha multiplicado en 20 veces, mientras que desde sus inicios hasta tiempos recientes se multiplicó en 200 veces [20], [21]. Durante el periodo de 1961 – 2012 aumentó la población en un 230 %, el consumo de madera, acero y cemento incrementó en un 160, 426 y 1100 %, respectivamente, mientras que para el consumo de plástico, durante el mismo período, creció por encima del 4800 % [1]. La contaminación por desechos plásticos, en la actualidad, se ha convertido en una problemática a nivel mundial, debido a que estos permanecen inalterados durante largos periodos de tiempo a condiciones ambientales. El problema se agrava, si se considera que a las industrias les resulta más económico fabricar nuevo plástico que reciclarlo, ocasionando en el mejor de los casos, grandes acumulaciones de estos materiales en los rellenos sanitarios [2]. En la Figura 4 se aprecia el aumento de la producción mundial de plástico desde sus inicios hasta la actualidad.



**Figura 4.** Producción histórica mundial de plástico [19].

De acuerdo a los datos más recientes, en el año 2017, se produjeron a nivel mundial 348 millones de toneladas de plásticos [9], con un continuo aumento de producción de plástico anual de alrededor del 4 % [22], siendo Asia el continente de mayor producción con más del 50 % a nivel mundial [9].



**Figura 5.** Producción mundial de plástico por región, 2017 [9].

Cada año, para producir plásticos vírgenes, se destina alrededor del 4 – 8 % de la producción mundial de petróleo crudo, lo que equivale a 1,300 millones de barriles al año [20], [23], [24].

| Sector de mercado     | Producción primaria del 2015 (Mt) | Generación de residuos primarios de 2015 (Mt) |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| Embalaje              | 146                               | 141                                           |
| Transporte            | 27                                | 17                                            |
| Construcción          | 65                                | 13                                            |
| Eléctrico-electrónico | 18                                | 13                                            |
| Consumo general       | 42                                | 37                                            |
| Maquinaria industrial | 3                                 | 1                                             |
| Textiles              | 59                                | 42                                            |
| Otro                  | 47                                | 38                                            |
| Total                 | 407                               | 302                                           |

**Tabla 3.** Producción global de plásticos primarios y generación de residuos primarios (en millones de toneladas métricas) en 2015 acorde al sector de uso industrial [19].

El sector de embalaje es el de mayor producción primaria de plásticos, así como también de generación de residuos, con 146 y 141 millones de toneladas, respectivamente. Por otra parte, el sector tanto de menor producción primaria como generación de residuos es el de maquinaria industrial, con 3 y 1 millones de toneladas, respectivamente.

| Tipo de polímero/aditivo | Producción primaria en 2015 (Mt) | Generación de residuos primarios en 2015 (Mt) |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| LD, LDPE                 | 64                               | 57                                            |
| HDPE                     | 52                               | 40                                            |
| PP                       | 68                               | 55                                            |
| PS                       | 25                               | 17                                            |
| PVC                      | 38                               | 15                                            |
| PET                      | 33                               | 32                                            |
| PUR                      | 27                               | 16                                            |
| PP&A fibras              | 59                               | 42                                            |
| Otro                     | 16                               | 11                                            |
| Aditivos                 | 25                               | 17                                            |
| Total                    | 407                              | 302                                           |

**Tabla 4.** Producción global de plásticos primarios y generación de residuos primarios (en millones de toneladas métricas) en 2015 acorde al tipo de polímero/aditivo [19].

El polipropileno es el plástico de mayor producción primaria con 68 millones de toneladas en el año, por su parte, con 52 millones de toneladas, el polipropileno de alta ocupa el tercer lugar entre los plásticos de mayor producción.

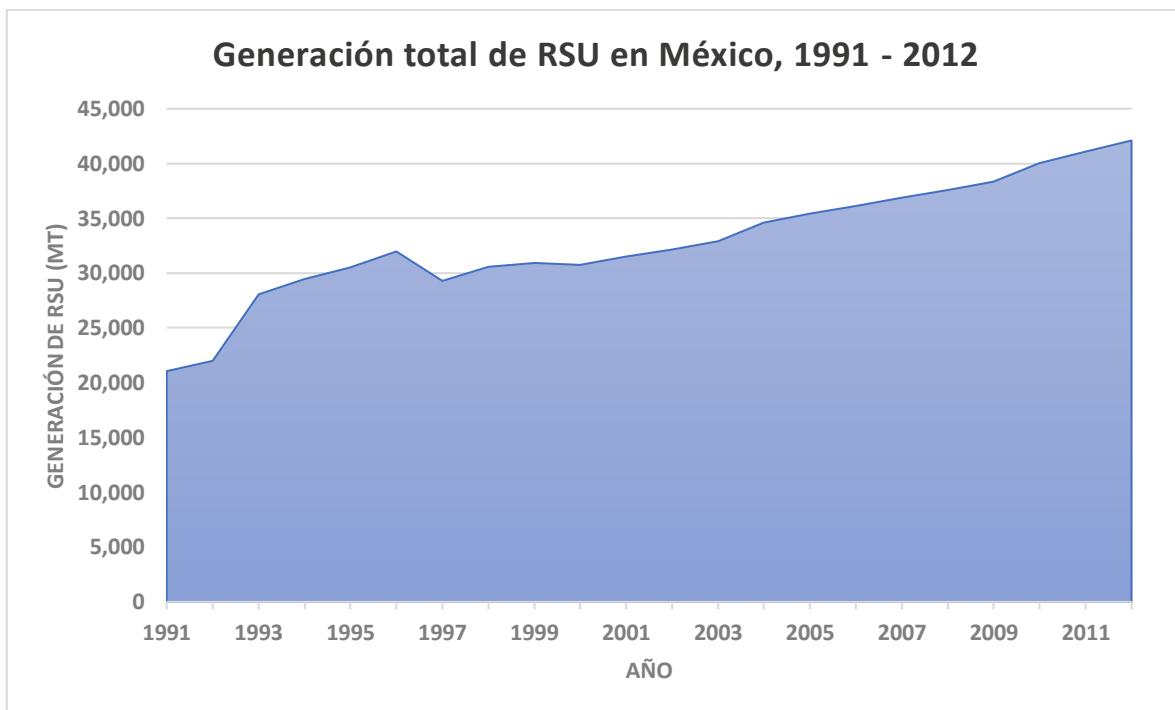
Actualmente, los niveles globales de generación de residuos sólidos urbanos son alrededor de 1,300 millones de toneladas métricas al año y se espera a que aumenten a alrededor de 2,200 millones de toneladas métricas para el año 2025, siendo el 10 % del total de residuos sólidos urbanos generados, o lo que equivale a 130 millones de toneladas métricas al año, desechos plásticos [25]. Aproximadamente 6,300 millones de toneladas de desechos plásticos se han generado hasta el 2015, de los cuales, 9 % se ha reciclado, 12 % incinerado y 79 % se ha acumulado en rellenos sanitarios o en el medio ambiente. De continuar de esta manera la tendencia de producción y manejo de residuos, unas 12,000 millones de toneladas métricas de desecho plástico terminarán en los rellenos sanitarios o en el medio ambiente para 2050 [19].

La contaminación por desechos plásticos afecta gravemente a los ecosistemas marinos. Estudios recientes estiman que de 4.8 a 12.7 toneladas métricas de plástico ingresan a los océanos cada año [26]. Una investigación estima que en la actualidad hay más de 150 millones de toneladas de plásticos en los océanos [27]. De seguir así, para el año 2050 habrá más plástico que peces en los océanos (por peso), la relación plástico : peces para el 2025 se espera a que sea una a tres toneladas [20]. Existen corrientes o giros oceánicos, donde se va acumulando el plástico que llega a los océanos. Entre los principales se encuentran: giro del Atlántico Norte, giro del Atlántico sur, giro del océano Índico, giro del Pacífico Sur,

giro del Pacífico Norte; éste último, al ser el mayor de ellos, también se le conoce como el “continente plástico”, la “isla de basura” o más frecuentemente llamado “La Gran Mancha de Basura del Pacífico”, que tiene una extensión de área superficial de 1.6 millones de kilómetros cuadrados, lo que equivale a un área tres veces el tamaño del país de Francia o dos veces el tamaño del estado de Texas [28], [29].

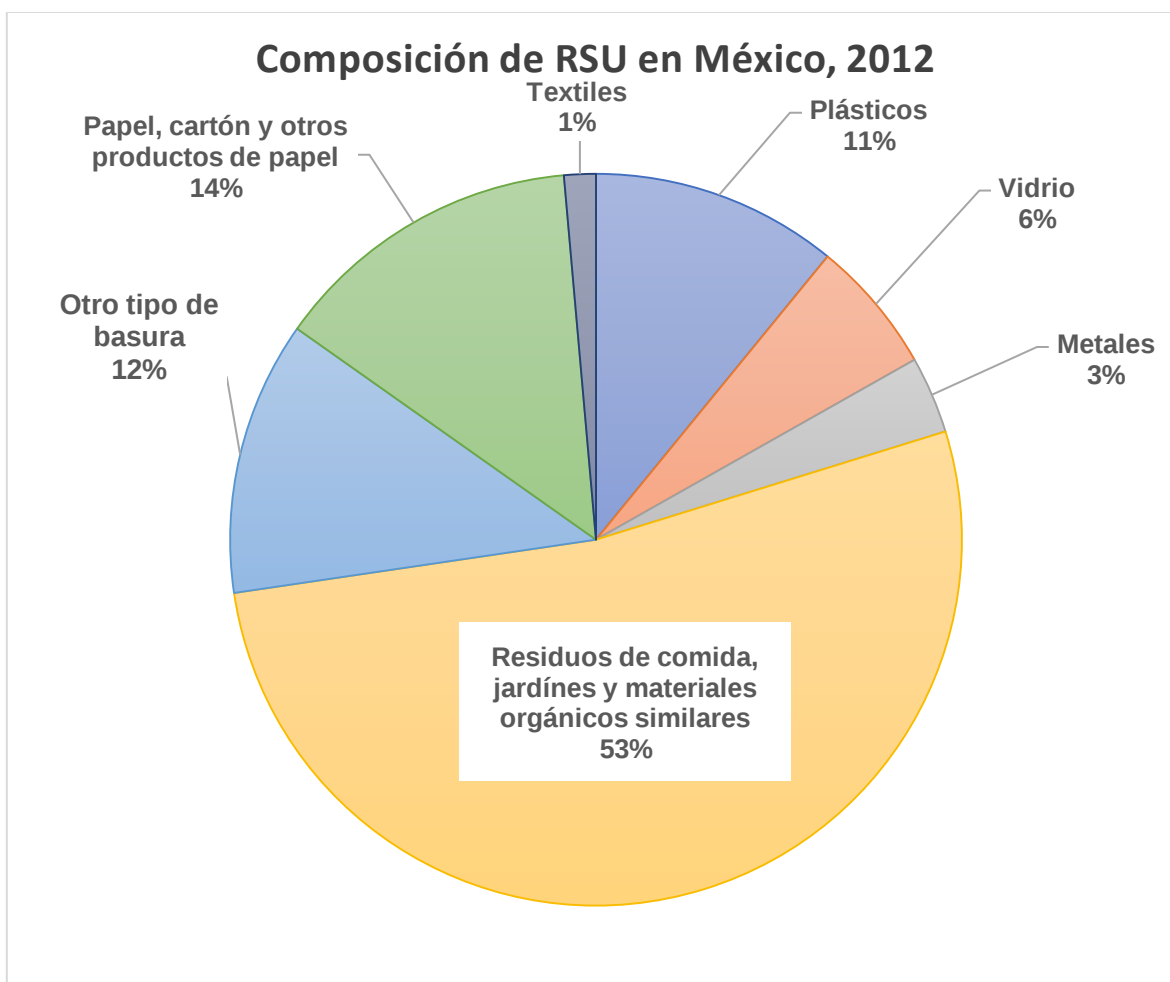
### Residuos plásticos en México

Mientras tanto, en México, la cifra más recientemente publicada de generación de residuos sólidos urbanos en el 2015 alcanzó las 53.1 millones de toneladas [30]. En la Figura 6 se muestra la generación de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) en México en el periodo de 1991 hasta 2012.



**Figura 6.** Generación total de RSU en México, 1991 – 2012 [31], [32].

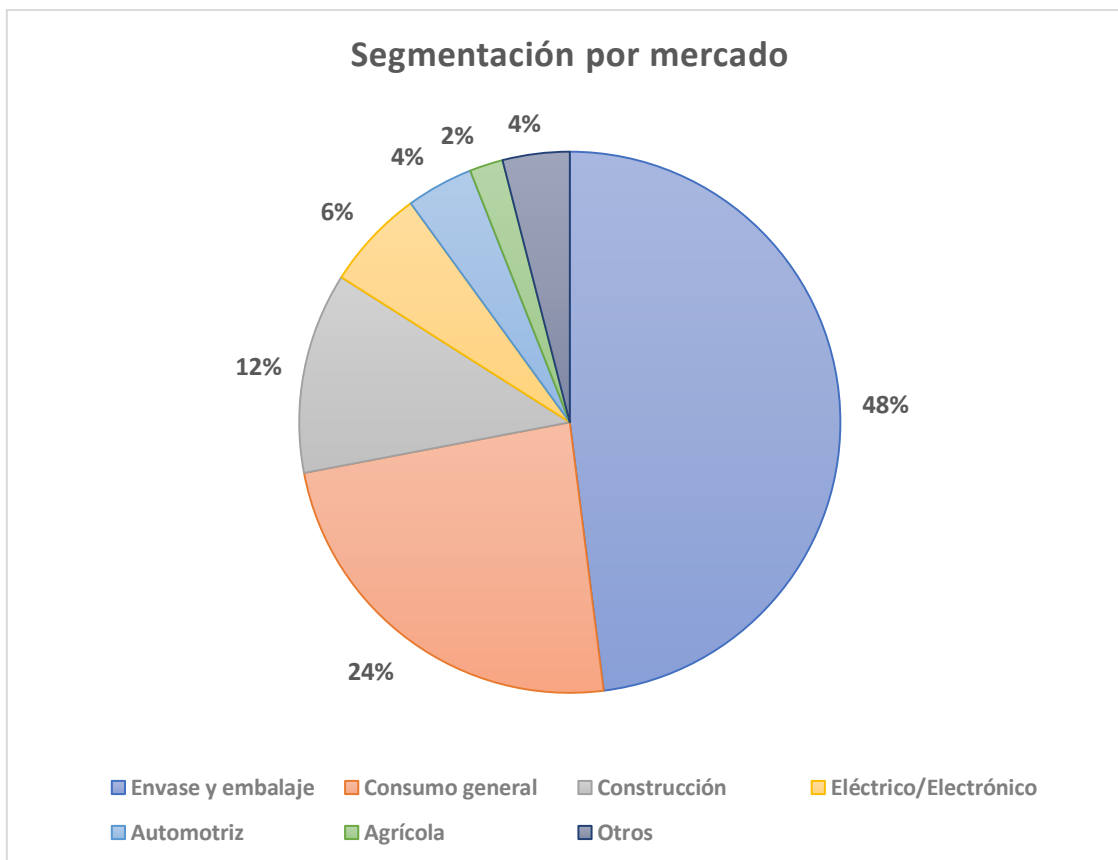
En el 2012, los residuos sólidos urbanos alcanzaron la cifra de 42'102,800 toneladas, de las cuales el 10.9% corresponde a los plásticos (como se muestra en la Figura 7), se recicló el 15.8% de PET y 9.2 % de plásticos. En el 2013, la producción de plásticos alcanzó las 3.98 millones de toneladas, mientras que el consumo de plásticos fue de 5.4 millones de toneladas y se recicló el 21.3% de plásticos (incluido el PET) [30]–[33].



**Figura 7.** Composición de RSU en México, 2012 [30].

El porcentaje correspondiente a los plásticos del total de RSU equivale a unas 4'589,205 toneladas de residuos plásticos, de las cuales están compuestas principalmente por: polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno tereftalato (PET), con un 21%, 16%, 10% y 10%, respectivamente [34].

En México, la mayor parte de la producción de plásticos se destina a la industria del envase y embalaje, abarcando casi la mitad del consumo total nacional. Si se considera que la mayoría de los envases son de un solo uso, su desecho ocasiona un grave problema ambiental. Se estima que, en México, cada habitante genera en promedio 1.2 kilogramos de RSU diariamente [30].



**Figura 8.** Segmentación por mercado [33].

La Figura 8 muestra las áreas mayoritarias de utilización de plásticos en México. Se observa cómo el 48% del mercado está orientado a aplicaciones de un solo uso en la industria del envase. Del total de los plásticos usados en este rubro, la mayor parte le corresponde al polietileno de alta densidad con un consumo anual del 23.6% [34].

#### 1.4 Gestión de residuos plásticos y niveles de reciclaje

De los primeros usos conocidos de la denominada jerarquía de gestión de residuos se remonta a principios de los años 70's con la Sonda de contaminación de Ontario (Ontario's Pollution Probe) y esta jerarquía comenzó como las "3R's": reducir, reutilizar y reciclar. Sin embargo, ahora ha sido frecuentemente utilizada una cuarta R en la jerarquía, la de recuperar [25] y más recientemente la quinta R que es la de residuos y su manejo. De igual forma, en esta época se introducen los símbolos triangulares de reciclaje relacionado a los plásticos [35].

La generación de residuos y su manejo adecuado son dos de los grandes retos que enfrentan las sociedades actuales para garantizar su viabilidad y sustentabilidad, por lo que un eficiente sistema de manejo de residuos para la recolección y desecho del residuo sólido es necesario para cualquier comunidad. Existen diferentes estrategias para manejarlos, que buscan disminuir su cantidad y los impactos que generan en el ambiente. El desecho plástico puede ser reciclado de diferentes maneras y es de ley establecer una jerarquía entre los distintos procesos, que pueden ser sugeridos en base al criterio de generación de entropía, ya que el poder calorífico de los plásticos es  $\sim 36 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ , mientras que el reciclaje mecánico conserva  $\sim 60\text{-}90 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ , por lo que, reciclar conserva más energía que la energía generada por los procesos de incineración. La jerarquía responde a las consideraciones financieras, ambientales, sociales y de gestión [25], [36]–[39].

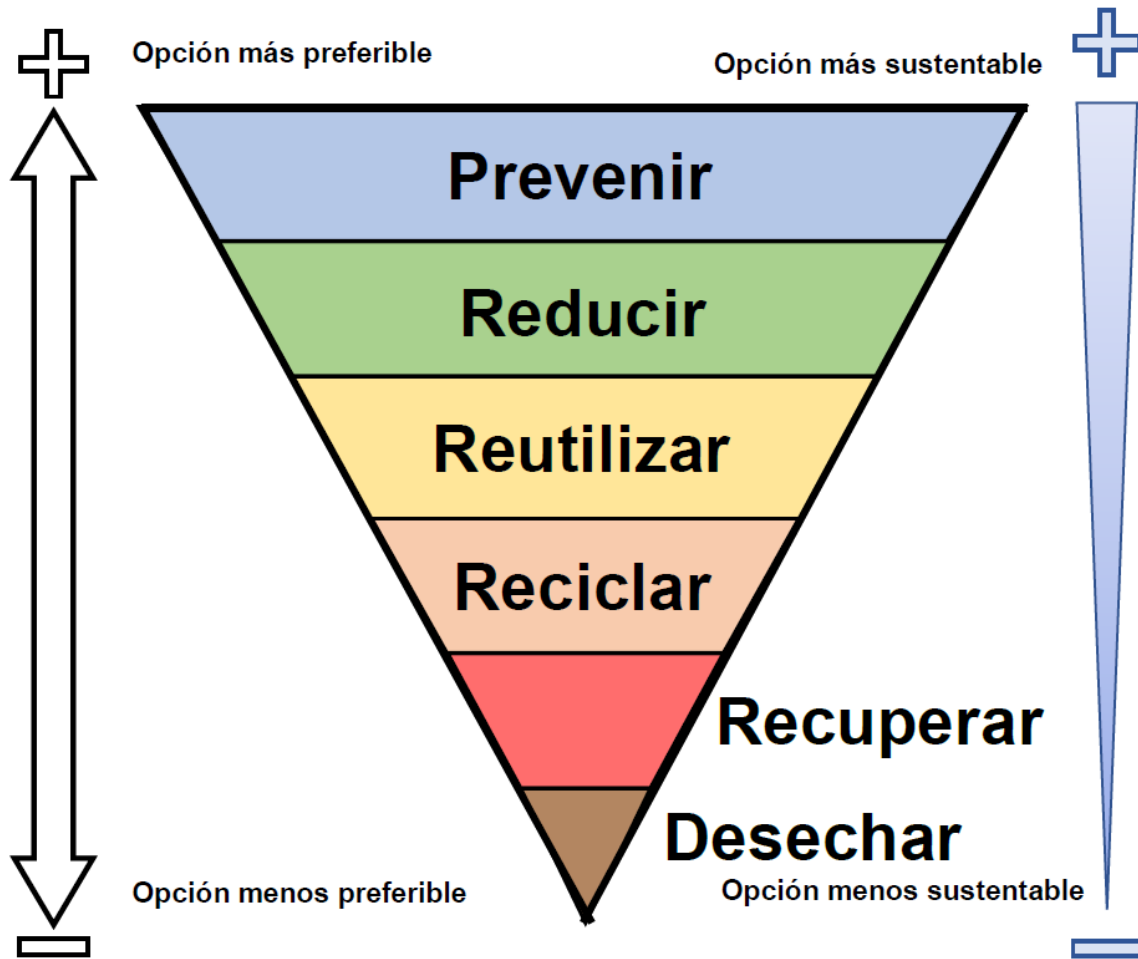
Actualmente, en la Unión Europea, la gestión de residuos está reglamentada por el revisado Marco Directivo de Residuos (Consejo Directivo 2008/98/EC), el cual establece los conceptos básicos y definiciones relacionadas a la gestión de residuos, provee una base legal para la internacionalmente reconocida jerarquía de gestión de residuos, que es un orden de prioridad del manejo de recursos y residuos. A continuación, se presenta el orden de la gestión de residuos de manera descendiente establecido en el Marco Directivo de Residuos [40]–[44].

- 1) Prevenir: evitar generar residuos hasta donde sea posible.
- 2) Reducir: minimizar la cantidad de residuos producidos.
- 3) Reutilizar: aquello que no puede ser reducido.
- 4) Reciclar: lo que no puede ser reutilizado para hacer nuevos productos.
- 5) Recuperar: energía y materiales a partir de los desechos que no pueden ser reciclados.
- 6) Desechar: todo aquel desecho residual irrecuperable de manera segura como última opción. Aquí se encuentran la incineración controlada de residuos, los rellenos sanitarios y la opción menos adecuada, la quema de desechos.

En los Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, Environmental Protection Agency) ha desarrollado una jerarquía de gestión de residuos sólidos definiendo su preferencia de política reguladora. Esta jerarquía ha sido crucial en diseñar estrategias y políticas que alejen de la dependencia de los rellenos sanitarios [38], [45], [46].

La Asociación Internacional del Residuo Sólido (ISWA, International Solid Waste Association) establece que la jerarquía de gestión de residuos es una valiosa herramienta de priorización conceptual y política que puede asistir en desarrollar estrategias de manejo de residuos apuntando a limitar el consumo de recurso y proteger al ambiente. La jerarquía propone que el desecho debe ser gestionado

por diferentes métodos de acuerdo a sus características y la estructura jerárquica representa la preferencia de las opciones [38], [47].



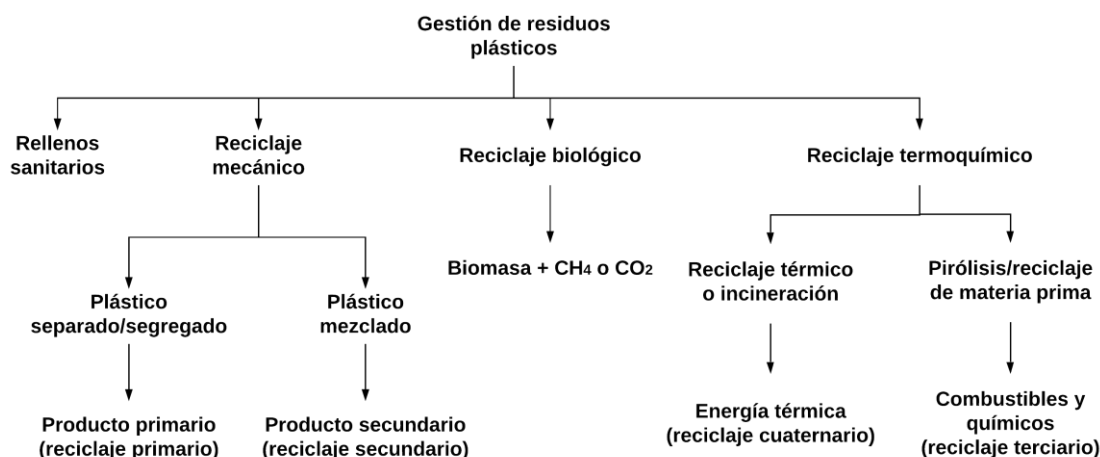
**Figura 9.** Jerarquía de gestión de residuos.

La jerarquía de gestión de residuos establece como mayor prioridad el prevenir y minimizar la generación de residuos, continuando con reutilizar y reciclar sólo cuando no sea posible lo primero, seguido por la recuperación de energía. Las prácticas de incineración, rellenos sanitarios y el desechar son las opciones menos favorables y deben ser restringidas a sólo ser utilizadas cuando sea absolutamente necesario. Además, tiene como principal objetivo, buscar el manejo adecuado de los residuos generados, la correcta disposición de los desechos después de su vida útil, al igual que procurar la disminución de gases de efecto invernadero y al mismo tiempo protegiendo la salud humana y al medio ambiente, para tales medidas se toman en cuenta los impactos negativos de la generación de residuos y su manejo, así como también los impactos generales del uso del recurso.

## Categorías de reciclaje

Por reciclaje se entiende el aprovechamiento de las materias útiles que aparecen habitualmente en los residuos [14] y se ha descrito como la recuperación de desechos plásticos y reprocesarlos en productos útiles, a veces completamente diferentes en la forma de su estado original [48].

Según la naturaleza del plástico [4], método de tratamiento [49], [50], la tecnología implementada, el tipo de producto obtenido del proceso de reciclaje y el porcentaje de valor económico recuperado, el proceso de reciclaje de plástico se clasifica en cuatro principales categorías [51], que de acuerdo con la ASTM D5033-00 son: re-extrusión (primaria), mecánica (secundaria), química (terciaria) y recuperación de energía (cuaternaria). En la Figura 10 se presentan las diferentes categorías de gestión de residuos plásticos.



**Figura 10.** Gestión de residuos plásticos [52].

### Reciclaje primario (re-extrusión)

También conocido como reciclaje de ciclo cerrado [23], [53], in situ [39]. El reciclaje primario es exclusivo de los residuos termoplásticos. Este proceso consiste en la reintroducción de piezas o residuos plásticos de grado industrial de un solo tipo de plástico al ciclo de extrusión mezclado con resina virgen en distintas proporciones, en la misma línea de producción, con la finalidad de fabricar productos con la misma aplicación a la que estaba inicialmente destinado el material virgen y minimizar el desperdicio de material.

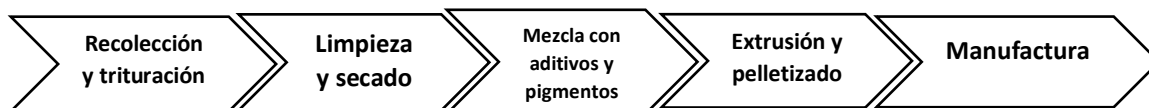
Este proceso se aplica, principalmente, a las partes, recortes y rebabas provenientes de los residuos industriales. Para implementar este reciclaje, se clasifican y limpian los desechos con el objetivo de mantener prácticamente intactas las propiedades de los materiales y eliminar impurezas que pudieran afectar la calidad de los productos. Este reciclaje es fácil de implementar, garantiza simplicidad, disminuye los desechos y la necesidad de materias primas, bajando los costos de producción. Sin embargo, presenta las desventajas de ser un proceso restrictivo debido a las características limitantes que debe poseer el material y la degradación de los materiales debido al procesado repetitivo, que resulta en la pérdida de propiedades químicas y mecánicas. En su mayoría, el reciclaje de PET cae en esta categoría [4], [14], [37], [37], [48], [49], [51], [53]–[66].

### Reciclaje secundario (mecánico)

Al igual que el reciclaje primario, este proceso es exclusivo de los materiales termoplásticos. El reciclaje secundario se aplica a los plásticos recuperados de post consumo, los cuales, por lo general, se encuentran fuera de especificaciones técnicas, mezclas de diferentes plásticos o con cierto nivel de contaminación. Los residuos plásticos son reprocesados con el fin de obtener productos terminados de un nivel de calidad inferior con propiedades diferentes y requisitos de rendimiento menos exigentes que los de la aplicación inicial, o materiales con características de desempeño menores a los del material original.

Este reciclaje implica que, antes de ser reprocesados mediante métodos de transformación convencionales (extrusión, inyección, termoformado, etc.), deben supeditarse a una etapa previa de separación, clasificación, lavado, secado y selección del plástico, para evitar la mezcla con otros componentes y mejorar la calidad de dichos materiales. Entre los factores que disminuyen la calidad se encuentran: la presencia de contaminantes, historial térmico del material, exposición al medio ambiente, etc. El objetivo de este reciclaje es retener algo de energía utilizada en la producción de plástico, reducir costos generales y lograr ventajas económicas [4], [39], [49], [51], [54]–[56], [59], [61]–[63], [66], [67].

Este reciclaje lo conforma una serie de tratamientos y etapas de preparación, las cuales se muestran a continuación:



**Figura 11.** Reciclaje mecánico (secundario) de plásticos [3], [39].

Algunos factores a considerar en el reciclaje físico de residuos plásticos son [68]:

1. Limpieza del material.
2. Composición de los desechos.
3. Volumen de almacenamiento.
4. Separación de los distintos plásticos.

Debido a los requisitos de varios tratamientos, preparación y factores a considerar, convierten a este proceso costoso y demandante de energía, lo cual no es costo-eficiente [49], [58]. Unas desventajas que presenta este reciclaje son:

- El deterioro de las propiedades del producto en cada ciclo [65].
- Entre más complejo y contaminado este el residuo, más difícil será reciclarlo mecánicamente [49].
- La degradación y heterogeneidad del desecho plástico sólido [56].

No obstante, es visto como una operación “verde” y parecer el reciclaje con mayores beneficios en términos de eficiencia energética y emisión de gases de efecto invernadero [4], [58].

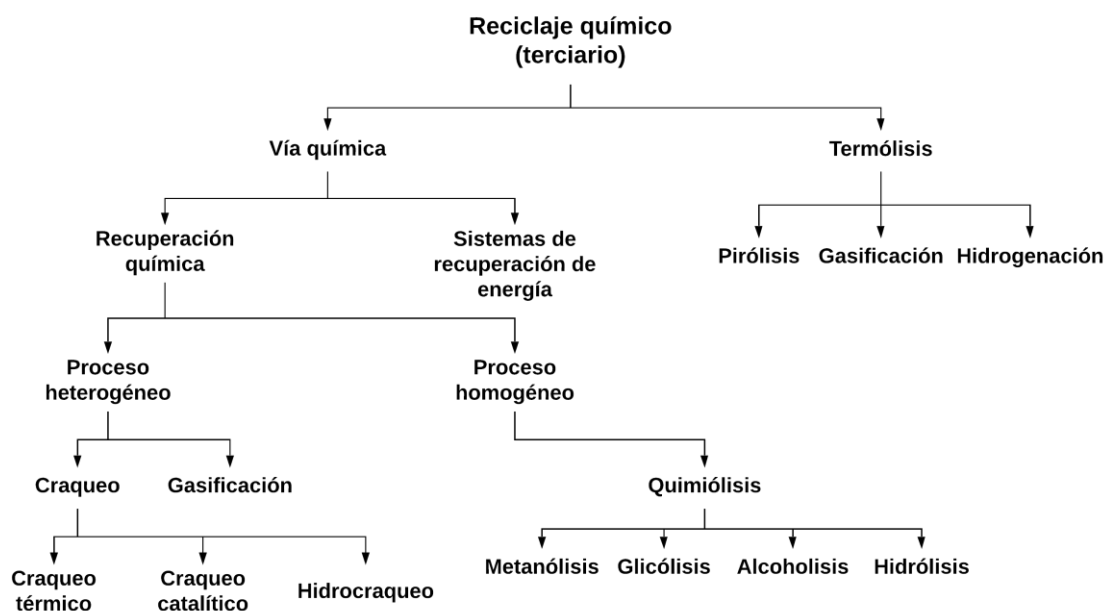
### **Reciclaje terciario (químico)**

En este reciclaje se modifica la estructura química del material (de ahí el término reciclaje químico) por las principales vías químicas y térmicas disponibles, generando nuevos compuestos [39], [49]. La despolimerización del desecho plástico sólido por vías químicas es conocida como solvólisis, mientras que por el uso energía térmica es la termólisis.

En este reciclaje, el desecho plástico se descompone en moléculas más pequeñas, las cuales son sus componentes químicos básicos. La materia prima resultante es adecuada para la industria química, farmacéutica, pinturas, solventes, así como también para la producción de plásticos, hidrocarburos, entre otros productos de la industria petroquímica. Esta categoría involucra procesos de avanzada tecnología de reciclaje, entre los cuales se encuentran por la vía de aplicación de calor: pirólisis, gasificación, hidrogenación líquido-gas, ruptura de viscosidad, craqueo catalítico, craqueo de vapor, oxidación parcial, entre otras. Por otra parte, mediante los métodos químicos se encuentran: hidrólisis, metanólisis, glicólisis, alcoholisis, amonólisis, aminólisis, etc. La principal ventaja de este reciclaje es la posibilidad de tratar polímeros mezclados y contaminados sin la necesidad de un pretratamiento produciendo productos valor agregado, mientras que sus desventajas son el alto consumo energético para su utilización y la adquisición de equipo costoso [4], [23], [39], [49], [53]–[55], [57], [59], [63]–[66], [68].

El reciclaje químico tiene tres principales enfoques y opera con dos distintos procesos. El primer proceso es el homogéneo y tiene el enfoque de la despolimerización (quimiólisis), el segundo proceso es el heterogéneo, y tiene los

enfoques de oxidación parcial (gasificación) y craqueo, de los cuales hay diferentes tipos de craqueo utilizados en el reciclaje de polímeros, los cuales son: craqueo térmico, craqueo catalítico e hidro craqueo [4], [52]. Las diferentes vías de utilización del reciclaje terciario se muestran en la Figura 12.



**Figura 12.** Reciclaje químico y sus diferentes vías.

### Reciclaje cuaternario (recuperación de energía)

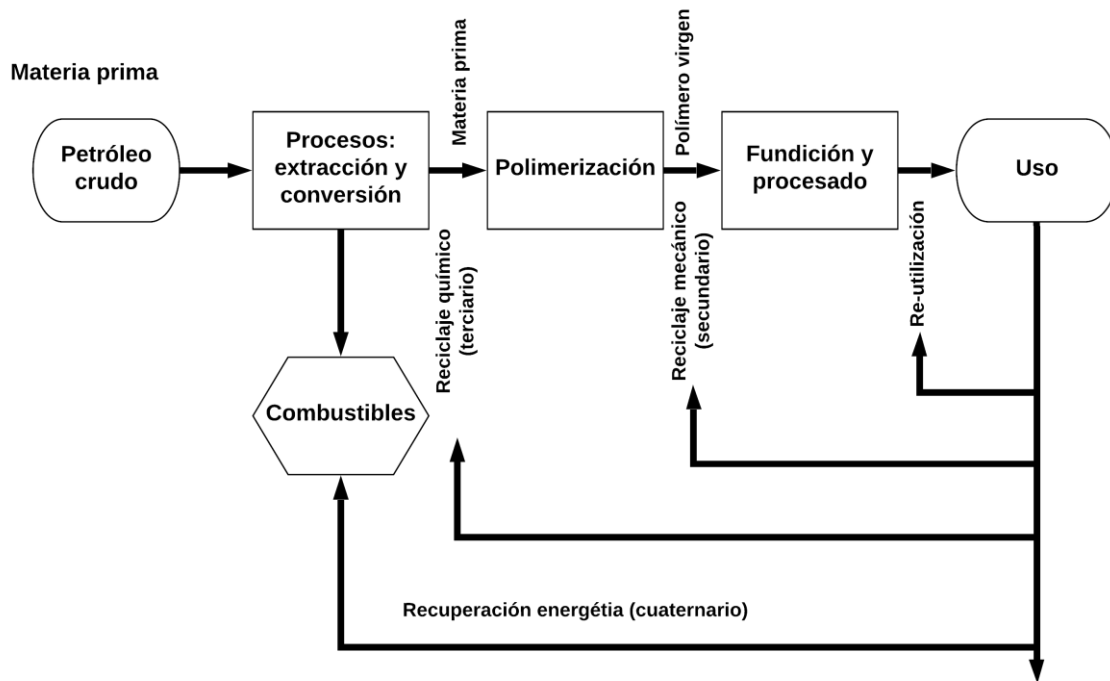
Este proceso de reciclaje es la recuperación sólo del contenido de energía útil del desecho plástico, mediante la incineración u oxidación completa (combustión directa) del material bajo condiciones controladas, utilizándolos como combustible para producir vapor, calor, electricidad, etc. Este método de aprovechamiento es ampliamente aplicado a los plásticos, sobre todo en el caso de las poliolefinas, debido a que son derivados del petróleo, están compuestos principalmente de carbono e hidrógeno y poseen un alto contenido de energía, liberándola al reaccionar con el oxígeno durante la combustión. Es una manera efectiva de disminuir el volumen, permitiendo su reducción hasta en un 99%, y puede aplicarse a plásticos mezclados, pero debido a la contaminación del aire, su uso ha sido limitado, y no es universalmente reconocido como una forma de reciclaje, más bien, a este método se le denomina a menudo procesos de recuperación de recursos en lugar de reciclaje [23], [39], [49], [54], [55], [58], [59], [61], [63]–[66].

| Material                     | Poder calorífico (MJ/kg) |
|------------------------------|--------------------------|
| Polietileno                  | 43 – 46.5                |
| Polipropileno                | 46.5                     |
| Poliestireno                 | 41.4 – 41.9              |
| Desecho plástico residencial | 31.8                     |
| Carbón                       | 24.3 – 30                |
| Petróleo                     | 42.3 – 44                |
| Metano                       | 53                       |
| Gas LP                       | 46.1                     |
| Diesel                       | 43                       |
| Gasolina                     | 46                       |

**Tabla 5.** Tabla de poderes caloríficos de distintos materiales [69]–[71].

Los métodos de recuperación de energía donde se involucra la incineración de plásticos, sólo se consideran como una alternativa adecuada de tratamiento de residuos, cuando no sea posible emplear los demás reciclajes. [49] Los procesos de incineración han sido siempre polémicos y en ocasiones, han recibido duras críticas medio ambientales, debido a los problemas ecológicos y de salud que este conlleva. [50], [53], [58], [64], [65], [68]. Después de todo, este proceso de reciclaje no soluciona el problema de contaminación por desecho sólido, sólo lo cambia a contaminación atmosférica [61].

En la Figura 13 se muestran los tratamientos relacionados con la producción de plásticos.



**Figura 13.** Métodos de tratamientos para plásticos [56].

En la Tabla 6 se presentan las ventajas y desventajas de cada una de las categorías de reciclaje.

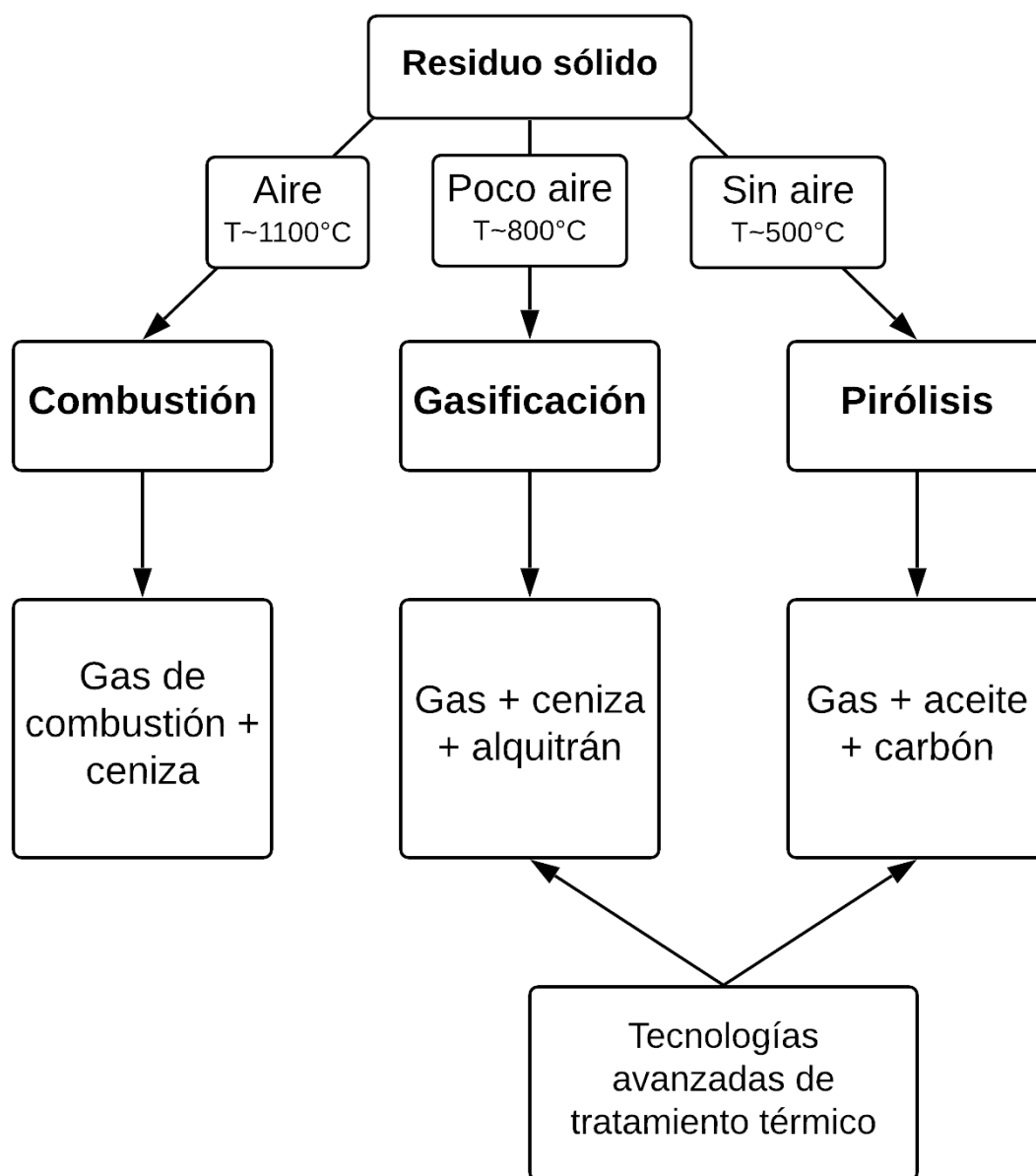
| Tipo de reciclaje  | Ventajas                                                                                                                                                                                | Desventajas                                                                                                                                                                                                 | Referencias                             |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Primario</b>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Minimiza el desperdicio del material.</li> <li>Fácil de implementar.</li> <li>Reducción de costos de producción.</li> </ul>                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Factible únicamente con residuo semi limpios del mismo material.</li> <li>Limitado el material para procesar en cuanto a características que debe poseer.</li> </ul> | [4], [39], [53], [56], [58], [61], [65] |
| <b>Secundario</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Disminuye la emisión de contaminación al ambiente.</li> <li>Opción amigable con el ambiente.</li> </ul>                                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>Dificultad para reciclar el material por este medio.</li> <li>Sólo se puede llevar a cabo con un plástico a la vez.</li> </ul>                                       | [4], [49], [58]                         |
| <b>Terciario</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Obtención de productos de alto valor agregado.</li> <li>Manejar desechos contaminados y mezclados sin necesidad de pretratamiento.</li> </ul>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Equipo y mantenimiento costoso.</li> <li>Alto consumo de energía.</li> </ul>                                                                                         | [37], [39], [49]                        |
| <b>Cuaternario</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Efectivo método de reducción de volumen.</li> <li>Obtención de energía térmica del desecho.</li> <li>Aplicable a todos los plásticos.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Emisión de toxinas al medio ambiente.</li> <li>Considerado inaceptable desde el punto de vista medio ambiental.</li> </ul>                                           | [39], [50], [53], [58], [63]–[65], [68] |

**Tabla 6.** Ventajas y desventajas de cada categoría de reciclaje.

## 1.5 Procesos de conversión termoquímicos

Los procesos de conversión termoquímica involucran calor (energía térmica) para producir energía, combustibles y compuestos químicos de interés a partir de la materia prima. Estos procesos de conversión, dependiendo de los parámetros de operación, se dividen en: combustión, gasificación (pequeña presencia de oxígeno/aire) y pirólisis (craqueo térmico en una atmósfera inerte). De cada proceso se obtiene productos finales distintos [66], [72], [73].

La pirólisis y gasificación son procesos térmicos desarrollados como alternativas al proceso de combustión para el tratamiento de residuos sólidos urbanos para la obtención de energía. Estas tecnologías térmicas avanzadas son procesos complejos que ofrecen darle un mejor uso final que los rellenos sanitarios y la combustión. Su naturaleza y diseño previenen la oxidación del material conduciendo a una menor formación de contaminantes, como resultado, estas tecnologías cumplen con incluso los requisitos regulatorios más exigentes de cualquier país [38].



**Figura 14.** Caracterización de los procesos termoquímicos [74], [75].

### **1.5.1 Combustión**

La combustión es el proceso de oxidación total a dióxido de carbono y agua del material en el cual, su energía química almacenada es liberada en forma de calor por su quema directa al aplicarle energía térmica y en presencia de oxígeno del aire. La combustión toma lugar en el rango de temperatura de 800 – 1000 °C asegurando la recuperación de casi la totalidad de energía química disponible en energía térmica.

Este método se considera un proceso de conversión inadecuado debido a que no produce combustibles que pueda ser utilizados posteriormente e inaceptable desde el punto de vista ambiental ya que supone la aparición de contaminantes con el riesgo de ser emitidos al medioambiente. La presencia de plásticos en los residuos da lugar a la formación de toxinas, donde destacan las dioxinas y furanos [17], [72], [73].

### **1.5.2 Gasificación**

Es el proceso termoquímico de oxidación parcial que convierte el material con contenido de carbono (de origen orgánico o fósil) en producto gaseoso y cenizas bajo condiciones de oxígeno deficiente en presencia de un agente gasificante como el aire, oxígeno o vapor de agua en un rango de elevadas temperaturas (>700 – 900 °C). El producto gaseoso es una mezcla de gases que se conoce como gas de síntesis, que contiene CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, del cual se pueden generar compuestos químicos como metanol, alcoholes, hidrocarburos líquidos, etc., o también ser utilizado como combustible debido a que posee un considerable poder calorífico.

A diferencia de la combustión, la gasificación es una oxidación parcial, no total, de la cual se extrae la energía presente en el material en forma de productos gaseosos, también difiere con respecto a la pirólisis en que ocurre a más elevadas temperaturas y en una limitada pero presente cantidad de oxígeno [17], [38], [66], [72], [73], [76].

### **1.5.3 Pirólisis**

Es el proceso endotérmico de conversión termoquímica que implica la degradación térmica del material de desecho por aplicación de energía térmica de manera directa o indirecta, en un rango de temperatura de 400 a 1200 °C, en una atmósfera inerte libre de oxígeno, transformándolo en tres principales productos,

gases, aceites y residuo sólido. El rendimiento de producto obtenido dependerá de varios factores como: el tipo de material, las condiciones del proceso como la temperatura, rampa de calentamiento, tiempo de residencia, etc. El material se descompone de tal manera que no es expuesto a un medio oxigenado, asegurando que no ocurra la combustión evitando así la formación de dioxinas debido a la ausencia de oxígeno, reduciendo la contaminación. Existen diferentes tipos de pirólisis que se clasifican dependiendo de distintos factores y condiciones de operación como: la rampa de calentamiento, la temperatura de operación, tiempo de residencia, etc. Estos tipos de pirólisis se agrupan principalmente en pirólisis lenta (convencional), pirólisis rápida y pirólisis flash. Otros tipos de pirólisis son la carbonización, pirólisis al vacío, hidro-pirólisis, metano-pirólisis y entre las más novedosas y en desarrollo se encuentran la pirólisis láser para la síntesis de nanopartículas, la pirólisis por microondas, pirólisis plasmática y la pirólisis solar. La palabra pirólisis se acuña de las palabras griegas “pyro” que significa fuego y “lysis” que significa separar [38], [72]–[74], [76].

## **1.6 Aplicaciones industriales de la pirólisis**

Actualmente, los procesos pirolíticos son empleados exitosamente en países como Estados Unidos y Holanda, para la generación de productos gaseosos y líquidos con alto contenido energético. Las empresas Plastic2oil y Empyro, se encuentran entre las más representativas a nivel mundial en el área de pirólisis, se estima que por hora procesan 1.8 toneladas de residuos plásticos y 5 toneladas de desechos biomásicos, respectivamente.

### **Plastic2oil**

Es una empresa estadounidense con la capacidad de procesar 1.8 toneladas de plástico por hora, señala que la materia prima ideal incluye el polietileno y polipropileno, no se requiere la segregación ni lavado del material para procesarlo, produce 1 galón (3.785 litros) de combustible a partir de 8.3 libras (3.768 kilogramos) de plásticos y tiene una proporción de conversión del desecho plástico en combustible del 86 %, 2 – 4 % residuo sólido y 10 – 12 % de gas combustible, el combustible generado no necesita refinamiento adicional.

El proceso opera a presión atmosférica y se reporta que sólo se requiere de 53 kWh de electricidad para hacer funcionar los ventiladores, bombas y motores, la energía eléctrica no es usada en la transformación del plástico. El gas natural únicamente se utiliza al inicio para calentar el reactor, una vez puesto en marcha el proceso, el reactor se calienta con los propios gases generados [77].



**Figura 15.** Instalaciones de la empresa.

### **Empyro**

Compañía holandesa procesadora de residuos de biomasa. En el año 2015 abrió su planta ubicada en Hengelo, Holanda, con capacidad de transformar 5 toneladas por hora y convertir hasta el 70 % de la materia prima en aceite, dependiendo de la biomasa. Anualmente genera 4,500 MWh de electricidad y tiene una reducción de 24,000 toneladas de CO<sub>2</sub>.

Han procesado más de 45 diferentes tipos de biomasa, el tamaño de partícula utilizado es de hasta 3 mm y el contenido de humedad menor al 8 %, dependiendo de las condiciones locales, su eficiencia energética alcanza hasta el 90 % (basado en la cantidad de biomasa procesada y su generación de calor, aceite y electricidad) [78].



**Figura 16.** Planta de pirólisis ubicada en Hengelo, Holanda.

Sin embargo, aún existen algunos inconvenientes de la tecnología principalmente relacionados con el desarrollo sostenible y el uso eficiente de la energía.

## 1.7 Justificación

La contaminación por desechos plásticos es uno de los retos medio ambientales más grandes que enfrentan las sociedades modernas. Esta situación, combinada con la creciente demanda de combustibles fósiles se agudiza a medida que la población mundial crece.

Mediante procesos pirolíticos es posible la transformación química de desechos plásticos, en compuestos sólidos, líquidos y gaseosos de gran interés económico y con alto contenido energético, que permitirían disminuir el impacto ambiental de los desechos plásticos y al mismo tiempo, disminuir el consumo de combustibles fósiles.

La descomposición térmica del plástico y su estudio es necesario para optimizar la producción del combustible líquido al encontrar el punto de mayor generación y

maximizar su aprovechamiento al minimizar los productos de menor valor energético.

De acuerdo con investigaciones, el rango de operación para el factor de temperatura, donde hay una mayor producción de combustible, se localiza entre los 450 °C y 600 °C. Sin embargo, no se ha estudiado este proceso utilizando un diseño experimental e implementando un análisis estadístico, el cual maximice la obtención de datos, profundizar el análisis en el rango de interés y determinar la mejor condición de operación del proceso.

## **1.8 Hipótesis**

La descomposición pirolítica sometiendo al desecho plástico a condiciones con factores de temperatura de reacción, tamaño de partícula y tiempo de residencia controlados, se puede manipular la generación de productos obtenidos del proceso de pirólisis, para así maximizar el rendimiento del combustible líquido.

## **1.9 Objetivos**

### **1.9.1 Objetivo general**

El propósito de la presente investigación es determinar las condiciones óptimas en el que se maximice la producción de combustible líquido a partir del desecho plástico. A través de pruebas experimentales de descomposición térmica del plástico, se analizarán las muestras de productos obtenidos para determinar sus características, como: composición química, contenido energético, contenido de cenizas y establecer una relación entre las características de los productos y las condiciones de reacción tales como tamaño de partícula, temperatura y tiempo de residencia.

La investigación consta de tres partes, la primera fase consiste en caracterizar térmicamente el material y realizar la descomposición térmica exploratoria, con el objetivo de conocer el comportamiento del HDPE bajo las condiciones de reacción propuestas.

La segunda parte de la investigación se enfoca en profundizar el análisis en la región donde, de acuerdo con estudios previamente realizados, se encuentra el punto óptimo de operación, esta ocasión aplicando un diseño factorial tomando en cuenta dos factores con tres y dos niveles de operación. Una vez terminada esta

parte, se podrá determinar las condiciones en las cuales se maximiza la generación de productos de interés.

La tercera etapa consta de realizar una pirólisis con las condiciones determinadas por el diseño de experimentos para incrementar la generación de cera y caracterizarla. Posteriormente, esta cera se someterá a una última pirólisis con la finalidad de obtener producto líquido, el cual será igualmente caracterizado.

### **1.9.2 Objetivos específicos**

- Descomposición térmica de residuos de HDPE a distintas condiciones de operación.
- Evaluar el coeficiente de rendimiento desecho plástico – aceite.
- Determinación de la composición química del aceite por un análisis químico de cromatografía de gases / espectrometría de masas.

## Capítulo 2

### Marco teórico

A continuación, se presenta un repaso del fundamento teórico de la investigación, en donde se explica el proceso de pirólisis térmica, así como los factores que influyen en el proceso y los distintos tipos de reactores utilizados en la pirólisis de plásticos. También se describen las características químicas del plástico, la cinética química detrás de la descomposición térmica del plástico al igual que su mecanismo de degradación y las técnicas de análisis térmico para caracterizar y conocer el comportamiento térmico del material.

#### 2.1 Pirólisis

La pirólisis es un proceso de conversión termoquímico en la cual se encuentran distintos tipos como la pirólisis lenta, pirólisis rápida y pirólisis flash. Con base en la velocidad o rampa de calentamiento, la pirólisis puede ser clasificada como lenta o rápida. Se considera lenta cuando el tiempo,  $t_{calentamiento}$ , requerido para calentar el combustible a la temperatura de la pirólisis es más largo que el tiempo de reacción característico de la pirólisis, y viceversa.

- Pirólisis lenta:  $t_{calentamiento} \gg t_r$
- Pirólisis rápida:  $t_{calentamiento} \ll t_r$

[79]

En la tabla a continuación se muestran los diferentes tipos de pirólisis en resumen con sus principales características que las distinguen una de otra.

| Pirólisis               | Tiempo de residencia | Rampa de calentamiento | Temperatura (°C) | Tamaño de partícula (mm) | Presión (MPa) | Productos             |
|-------------------------|----------------------|------------------------|------------------|--------------------------|---------------|-----------------------|
| <b>Carbonización</b>    | Horas - días         | Muy lenta              | <400             | -                        | 0.1           | Carbón                |
| <b>Lenta</b>            | 5-30 (min)           | Lenta-media            | <600             | 5-50                     | 0.1           | Gas, líquido y carbón |
| <b>(Convencional)</b>   |                      | 0.1-1.0 (°C/s)         |                  |                          |               |                       |
| <b>Rápida</b>           | 0.5 - 10 (s)         | Rápida                 | 650              | <1                       | 0.1           | Aceites               |
|                         |                      | 10-200 (°C/s)          |                  |                          |               |                       |
| <b>Flash</b>            | <1 (s)               | Muy rápida             | - <650           | <0.5                     | 0.1           | - Aceites             |
| - <b>Líquido</b>        |                      | >1000 (°C/s)           | - >650           |                          |               | - Químicos y gas      |
| - <b>Gas</b>            |                      |                        |                  |                          |               |                       |
| <b>Ultra-rápida</b>     | <0.5 (s)             | Muy rápida             | 1000             | -                        | 0.1           | Químicos y gas        |
| <b>Vacío</b>            | 2 - 30 (s)           | Media                  | 400              | -                        | <0.01         | Aceites               |
|                         |                      | 0.1 – 1.0 (°C/s)       |                  |                          |               |                       |
| <b>Hidro-pirólisis</b>  | <10 (s)              | Rápida                 | <500             | -                        | 5-20          | Aceites               |
|                         |                      | 10-300 (°C/s)          |                  |                          |               |                       |
| <b>Metano-pirólisis</b> | <10 (s)              | Rápida                 | >700             | -                        | ~ 0.3         | Químicos              |

**Tabla 7.** Rango de los principales parámetros de operación y productos para los diferentes tipos de pirólisis [72], [73], [80]–[84].

### **Pirólisis lenta**

También conocida como pirólisis convencional, este proceso se caracteriza esencialmente por moderadas rampas de calentamiento ( $\sim 20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}} - 100 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ ) y temperaturas ( $450 - 600^{\circ}\text{C}$ ) con una generación de productos en proporciones significativas obteniendo sólidos, líquidos y gases. Cuando las condiciones de operación de tiempo de residencia muy prolongado, que puede durar varias horas e incluso días en completarse, y una baja temperatura ( $\sim 400^{\circ}\text{C}$ ), se provee un ambiente que promueve a que las reacciones secundarias se completen, favoreciendo la generación de carbón como principal producto obtenido y se conoce a este proceso como carbonización [38], [72], [73], [81], [84], [85].

### **Pirólisis rápida**

Este tipo de pirólisis se caracteriza principalmente por la alta transferencia de calor, cortos tiempos de residencia, tamaño de partícula fino, elevada rampa de calentamiento y rápido enfriamiento de gases favoreciendo al alto rendimiento de producto líquido. Se enfoca en la producción de aceites, ya que domina sobre el rendimiento de los productos gaseosos y el residuo sólido. El objetivo principal de la pirólisis rápida es llevar al material a la temperatura a la cual el craqueo térmico tome lugar y a su vez minimice el tiempo de exposición el cual favorece a la formación de residuo sólido, por lo que el alto nivel de rampa de calentamiento convierte al material en producto líquido antes de que pueda reaccionar para formar residuo sólido no deseado [17], [72], [73], [80], [81], [86].

### **Pirólisis flash y pirólisis ultra rápida**

La pirólisis flash es un proceso en el que el material es calentado rápidamente en ausencia de oxígeno a alta temperatura, resultando en un craqueo térmico a una elevada rampa de calentamiento ( $> 1000 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$ ) y rápido enfriamiento, con un corto tiempo de residencia ( $30 - 1000 \text{ ms}$ ) previniendo la descomposición de productos a gases minimizando a su vez las reacciones que generan la formación de residuos sólidos a partir de productos líquidos. Es una vía prometedora y flexible en las que sus parámetros se pueden configurar para que, combinadas las condiciones de operación, se favorezcan la generación de productos líquidos o gaseosos. A unas condiciones de tiempo de residencia corto ( $< 1 \text{ segundo}$ ), rápido calentamiento y enfriamiento, y una temperatura máxima de  $400 - 650^{\circ}\text{C}$  se

propicia la producción de líquido, a una temperatura de 650 – 900 °C se obtiene líquido y gas de síntesis, y a una temperatura de 1000 – 3000 °C se consigue gas de síntesis. Cuando la temperatura es mayor de 1000 °C y los tiempos de residencia aún menores, se considera una pirólisis ultra rápida [38], [72]–[74], [79], [85].

### **Ventajas y desventajas**

Las ventajas de la pirólisis se dividen en cuestiones ambientales, operacionales y financieras, de las cuales se encuentran:

- Notable reducción del volumen de desecho (< 50 – 90 %).
- Generación de productos gaseosos, líquidos y sólidos a partir de desecho.
- No se requiere limpieza de gases de combustión.
- Costo capital es bajo (comparado con el de la incineración).
- Obtención de combustible almacenable y transportable.
- Problemática ambiental de los rellenos sanitarios y la emisión de gases de efecto invernadero es reducida.
- Es un proceso deseable para la obtención de energía a partir de residuos sólidos urbanos.
- Los productos son fácilmente comerciables.
- Posibilita una generación más eficiente de energía eléctrica.
- La materia prima no requiere algún pretratamiento especial.
- Flexibilidad del tipo de material a procesar y condiciones de operación.
- Productos con bajo contenido de azufre y gases NOx.
- Proceso configurable acorde a los resultados deseados.
- Obtención de materia prima para la fabricación de químicos.

[14], [56], [72], [87], [88]

Las desventajas:

- La viscosidad del líquido pirolítico dificulta su transportación y combustión.
- Elevados consumos de energía.
- Tecnología y mantenimiento costoso.
- Debido a la baja conductividad térmica del plástico y que es un proceso endotérmico, se requiere más temperatura para llevar a cabo la descomposición del material (mayor energía requerida para que el proceso tenga lugar).
- Requiere el secado del material previo a su procesamiento.

[14], [39], [66], [88]

La pirólisis que se estudia en esta investigación es la pirólisis térmica convencional, debido a la ausencia de uso de algún catalizador durante el proceso

y a las condiciones de operación de tiempo de residencia, rampa de calentamiento y un rango de temperatura de 450 – 600 °C. Esta propuesta de conversión termoquímica da solución tanto a la problemática de contaminación por residuo plástico, al rebajar el volumen de este material de desecho presente en el medio ambiente y la emisión de gases de efecto invernadero, dioxinas, entre otros gases nocivos que se emiten a la intemperie, como también a la alta demanda de energía, generando compuestos químicos de interés y valor agregado, productos sólidos, gaseosos y líquidos útiles para ser empleados como combustibles debido a su alto contenido energético.

## 2.2 Avances en el estudio de pirólisis al polietileno de alta densidad

Debido al aumento en demanda de combustibles y a la creciente problemática de contaminación por desechos plásticos, se ha buscado alternativas para combatir estos temas de la actualidad, la pirólisis ha resultado ser una potencial y atractiva tecnología siendo una prometedora opción a implementar para solucionar estas problemáticas. Los plásticos, en particular el polietileno de alta densidad que se estudia en esta investigación es un polímero que se caracteriza por ser de larga cadena lineal y sus propiedades mecánicas lo convierten en un potencial candidato a ser ampliamente utilizado en la fabricación de envases. Además, es derivado del petróleo y su monómero consiste en carbono e hidrógeno, por lo que su descomposición recae en ser un producto hidrocarburo de alto contenido energético, ideal para ser usado como combustible.

[89] utilizaron un reactor de lecho de arena fluidizado para realizar el estudio de pirólisis del HDPE. El rango de temperatura que se empleó varió en 5 distintos niveles, partiendo de los 500 °C hasta alcanzar los 900 °C, utilizando una masa muestra de entre 0.2 y 3 gramos y helio al 99.999 % de pureza como gas de arrastre con un flujo de  $3.6 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ , el tamaño de partícula fue de 5 mm. En los experimentos llevados a cabo a 500 °C, el rendimiento total de ceras y brea fue del 97.58 %. A temperaturas alrededor de los 700 °C aumenta el rendimiento de volátiles, mientras que a 900 °C disminuye y la producción de residuo sólido aumenta. El rendimiento total de gas obtenido aumenta en el rango de 500 – 800 °C de 5.7 % al 96.5 %.

Por su parte, [90] efectuaron el estudio de pirólisis aplicada a poliolefinas y mezcla de plásticos en un reactor de lecho fluidizado, la alimentación del material era de  $1 - 3 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$  en un rango de temperaturas de 600 °C hasta 800 °C. A 600 °C los productos que predominaban eran ceras y aceites alifáticos, a 700 °C fue el punto de máximo rendimiento de producto gaseoso. El rendimiento de gas y aceite a 600

°C fue 31 % y 41 %, respectivamente. Por otro lado, a 700 °C el gas producido tuvo un rendimiento del 76 % al tanto que el aceite fue de 20 %.

[71] analizaron la descomposición térmica del polietileno de alta densidad en un reactor de lecho fijo utilizando una rampa de calentamiento de  $25 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  hasta la temperatura final de 700 °C, el gas de acarreo empleado fue nitrógeno con una velocidad de flujo de  $200 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ . El rendimiento de cera obtenido fue de 79.72 %, mientras que de producto gaseoso fue de 16.77 %, el residuo sólido producido fue mínimo.

[91] investigaron la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia en la distribución de producto y composición del gas de la pirólisis de HDPE en un reactor de lecho fluidizado. Las pruebas se efectuaron a cinco diferentes temperaturas: 650, 685, 730, 780 y 850 °C. Nitrógeno fue usado como gas de acarreo a una velocidad de flujo que varió en el rango de  $0.72 - 6.91 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ . El tamaño de partícula del plástico fue de 0.225 mm y la duración de las pruebas era entre 20 y 25 minutos. A 640 °C el principal producto era cera con un rendimiento del 79.7 %, mientras que el del gas fue de 17.5 %. El rendimiento más alto de gas se logró a 780 °C con 86.4 % y un 9.6 % de aceite. Se concluyó que, de 750 a 780 °C, con baja velocidad de flujo y mayor tiempo de residencia, son las mejores condiciones para la pirólisis de HDPE desde el punto de vista de utilizar el contenido energético del gas.

[92] estudiaron la degradación térmica del HDPE en un reactor de lecho fluidizado usando nitrógeno como gas de acarreo a unas temperaturas de 640, 700, 730, 780 y 850 °C, el tamaño de partícula era de 0.225 mm y la alimentación era de  $3 - 4 \frac{\text{g}}{\text{min}}$ . Se obtuvo mayor cantidad de ceras y aceites en los experimentos realizados a las temperaturas de 640 °C y 700 °C, con rendimientos de 68.5 % y 39.6 %, respectivamente. Para el caso del gas, se observó un considerable aumento en el rango de 640 – 730 °C cambiando de 33.5 % a 91.7 %.

[93] realizaron la pirólisis térmica de HDPE con el objetivo de optimizar el rendimiento de producto líquido en un rango de temperatura de 400 °C a 550 °C. La dimensión del material utilizado era de un área de  $1 \text{ cm}^2$  con muestras de un tamaño de 20 gramos, mismas que fueron colocadas dentro de un reactor semi-batch con una rampa de calentamiento de  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  operando en un flujo de gas con una velocidad de  $40 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$  llevando a cabo la reacción de descomposición desde una temperatura de 35 °C hasta los 600 °C. La reacción de descomposición comenzó a los 390 °C y terminó a los 490 °C. A los 450 °C se dio la mayor producción de aceite con 23.96 % y un rendimiento de gas del 72.24 % con una duración de 290 minutos. Por su parte, la mayor generación de gas fue de 84.2 % a los 400 °C y

una duración de 760 minutos. La mayor producción de cera fue a los 550 °C con 71.22 % y 54 minutos de duración la prueba.

[94] estudiaron la pirólisis catalítica continua de HDPE en un sistema de reacción de dos pasos que involucra un reactor de lecho cónico seguido de un reactor de lecho fijo. La muestra de plástico era en pellets de 4 mm con tamaño de muestra de  $0.2 - 5 \frac{g}{min}$  utilizando nitrógeno como gas de acarreo. La pirólisis de HDPE fue a 500 °C en el primer paso proporcionando un flujo de volátiles promedio del 90 %, mientras que en el reactor de lecho fijo se llevaron a cabo corridas experimentales a temperaturas entre 350 °C y 550 °C, siendo ceras el principal producto con un 67 %.

En 2013 [95] analizaron en un reactor semi-batch con agitación el efecto de los parámetros de: temperatura de degradación, tipo de gas de acarreo, velocidad de agitación y relación catalizador/polímero (%), en el rendimiento y composición del producto líquido. La masa de HDPE utilizada fue de 100 gramos, el flujo de acarreo de  $300 \frac{mL}{min}$ , FCC como catalizador, la rampa de calentamiento de  $25 \frac{°C}{min}$  hasta la temperatura final, la cual fue analizada a cuatro distintos niveles: 420, 450, 480 y 510 °C. Se concluyó que las condiciones óptimas de operación para este sistema fueron a una temperatura de 450 °C, una relación de catalizador/polímero del 20 %, utilizando nitrógeno como gas de acarreo y la velocidad de agitación dando un mejor rendimiento a 50 rpm. El rendimiento del producto condensado fue de 91.2 %, el no condensado de 4.1 % y el residuo sólido de 4.7 %.

En 2015 [96] estudiaron la pirólisis para transformar al HDPE en productos combustibles en un rango de temperatura de 250 a 400 °C, con una separación de 50 °C entre cada una de las pruebas. El gas inerte utilizado fue nitrógeno sin barrido, la muestra de 2 gramos y el reactor empleado fue un micro reactor de acero. La temperatura óptima para maximizar la obtención de productos líquidos fue a los 350 °C dando un rendimiento de volátiles del 98.12 %, de los cuales 80.88 % eran condensables y el 17.24 % eran no condensables, el residuo sólido fue del 1.88 %.

En la Tabla 8 se muestran, de manera resumida, los avances realizados el campo de pirólisis de polietileno de alta densidad.

| Referencia | Resumen del aporte                                                                                                                                                                          |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [89]       | Uso de reactor de lecho fluidizado para la pirólisis de HDPE en un rango de temperatura de 500 – 900 °C, el rendimiento total de gas varió de 5.7 % hasta un máximo de 94.5 % a los 800 °C. |
| [90]       | Pirólisis de PE en un reactor de lecho fluidizado, con buena transferencia de calor y masa, en un rango de temperatura de 600 a 800 °C, con rendimiento de aceite alrededor del 41 %.       |

|      |                                                                                                                                                                                                                                    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [71] | Pirólisis de HDPE en un reactor de lecho fijo hasta una temperatura final de 700 °C, el rendimiento de cera fue de 79.72 % y de gas 16.77 %.                                                                                       |
| [91] | Pirólisis de HDPE en reactor de lecho fluidizado, rango de temperatura de 650 hasta 850 °C, a 650 °C se obtuvo la mayor producción de cera con un 79.7 %, la de gas fue a 780 °C con 86.4 %.                                       |
| [92] | Degradación térmica de HDPE en un reactor de lecho fluidizado en un rango de temperatura de 640 – 850 °C, con un rendimiento máximo de cera/aceite de 68.5 % a 640 °C.                                                             |
| [93] | Pirólisis de HDPE en un rango de temperatura de 400 a 550 °C en un reactor semi-batch, los rendimientos máximos de cera, gas y aceite fueron de 71.22 % a los 550 °C, 84.2 % a los 400 °C y 23.96 % a 450 °C, respectivamente.     |
| [94] | Descomposición térmica de HDPE en reactor de lecho cónico, rendimiento de producción de cera del 90 % a una temperatura de 500 °C.                                                                                                 |
| [95] | Pirólisis catalítica de HDPE en un reactor semi-batch con agitación en un rango de temperatura de 420 a 510 °C, rendimiento máximo de producto condensable del 91.2 % a 450 °C con agitación de 50 rpm, 20 % catalizador/polímero. |
| [96] | Estudio de la pirólisis de HDPE en un micro reactor de acero con una atmósfera de nitrógeno sin barrido y un rango de temperatura de 200 – 400 °C, el máximo rendimiento líquido fue a 350 °C con 80 %.                            |

**Tabla 8.** Antecedentes de la pirólisis de HDPE.

Sin embargo, en las investigaciones previas no se ha realizado un estudio sistemático del efecto del tamaño de partícula y del nivel de temperatura mediante métodos estadísticos y predecir porcentajes de volátiles producidos.

### 2.3 Características químicas del plástico

Otro criterio importante para clasificar los polímeros es por su mecanismo de polimerización, que se divide en dos grandes clases: polimerización por adición y polimerización por condensación. En el proceso de adición, no se desarrolla ningún subproducto, mientras que, en el proceso de condensación, se desarrolla un subproducto de bajo peso molecular.

Los polímeros formados por polimerización por adición lo hacen mediante la adición sucesiva de unidades de monómero insaturados en una reacción en cadena promovida por el centro reactivo, por eso a menudo se le denomina también polimerización en cadena, la mayoría de los termoplásticos de alto volumen (es decir, PP, PE, PS y PVC) son polímeros de adición. En la polimerización por condensación, los polímeros se forman por condensación intermolecular por etapas de grupos reactivos, por lo que se denomina polimerización por etapas, ejemplos de polímeros de condensación son los nylon o PC [1], [2], [51].

Conocer las clasificaciones es importante desde el punto de vista del reciclaje de polímeros, debido al hecho de que, tanto las propiedades térmicas como las reacciones de polimerización están íntimamente relacionadas con el método más apropiado para la degradación de un determinado polímero, y entender la estructura química de los diferentes polímeros presentes en los residuos plásticos permite estudiar sus mecanismos de degradación para favorecer el rendimiento de los productos de interés. Además, los productos de pirólisis están directamente asociados a la estructura y composición química de la materia prima plástica [2], [11], [69]. Las reacciones de polimerización se explican más a detalle a continuación.

### **Condensación o reacción de polimerización de crecimiento por etapas**

En este caso, dos monómeros o segmentos de macromoléculas funcionales cortos se combinan para formar un segmento largo, y la reacción de polimerización se lleva a cabo acompañada de la eliminación de moléculas pequeñas, como agua, alcohol, etc. Para que esto ocurra, cada segmento reactivo debe tener grupos terminales químicamente reactivos, la reacción de estos grupos produce un polímero por el proceso de crecimiento por etapas, el proceso ocurre entre grupos funcionales reactivos, por lo tanto, los polímeros de condensación son generalmente hechos por la condensación intermolecular gradual de los grupos reactivos. Dado que la mayoría de los procesos de polimerización por etapas implican reacciones de condensación repetidas, los términos polimerización por condensación y polimerización por etapas se utilizan a menudo como sinónimos [1], [2], [11], [51].

### **Adición o reacción de polimerización de crecimiento en cadena**

Los polímeros de adición son aquellos que están constituidos por la incorporación secuencial de una molécula de bajo peso molecular, estable y de doble enlace, referido como un monómero insaturado, el cual es tratado para romper el enlace doble y ser algún tipo de centro reactivo, produciendo valencias que se unen con las de otras moléculas para formar una cadena polimérica.

Un radical libre es una sustancia reactiva que tiene un electrón sin pareja y generalmente se forma por la descomposición de un material relativamente inestable denominado iniciador. La polimerización por adición comienza con un ataque en la molécula de monómero por un radical libre, en donde se formarán más especies de radicales  $R\bullet$ , que reaccionan fácilmente con los monómeros

insaturados para producir más radicales monoméricos, este es el centro reactivo localizado al final de la creciente cadena polimérica (de ahí el nombre).

Por lo tanto, las unidades repetidas de polímeros de adición y la fórmula molecular de la unidad estructural son iguales en composición química que los monómeros de los cuales se deriva el polímero.

[1], [2], [11], [51]

## **Propiedades moleculares**

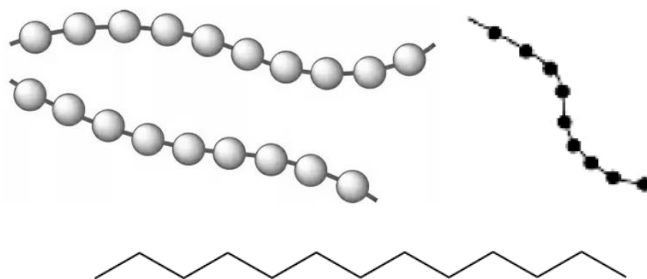
### **Estructura molecular (morfología)**

El tamaño y forma de los polímeros están íntimamente conectados a sus propiedades, además, las características físicas de un polímero no sólo dependen del peso molecular y forma, sino que también dependen de las diferencias en la estructura de las cadenas moleculares, para esto se utiliza el término morfología, proveniente del griego morph (forma) y logía (ciencia, estudio), que es el estudio de las formas y estructuras. Las propiedades y comportamiento de los polímeros dependen del grado de polimerización, ramificaciones, etc. El grado de polimerización es la cantidad de monómeros que tiene un polímero, se obtiene a partir del peso molecular de un polímero dividido por el peso molecular del mero. A mayor grado de polimerización, mayor temperatura de fusión y mejores propiedades mecánicas.

Los polímeros plásticos son grandes moléculas compuestas por repetidas unidades constitutivas ligadas entre sí y que pueden clasificarse según su forma estructural y grado de polimerización, tales como se explican a continuación.

- Polímeros lineales

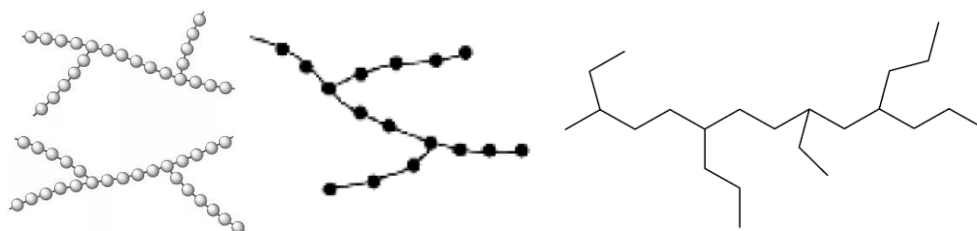
Son una cadena lineal simple de monómeros, sin ramificaciones, las unidades monoméricas repetitivas se encuentran unidas en una longitud continua formando cadenas sencillas, las unidades que forman la macromolécula están enlazadas por sus extremos, el monómero que forma esta cadena tiene dos puntos de unión formándose unidireccionalmente. Los termoplásticos (como el polietileno, por ejemplo) son parte de este tipo de polímeros, se muestra a continuación diferentes representaciones gráficas para describir una estructura polimérica lineal.



**Figura 17.** Distintas representaciones gráficas de la estructura de polímeros lineales.

- Polímeros ramificados

Son aquellos polímeros que están constituidos por una cadena lineal principal con pequeñas cadenas secundarias laterales, debido a estas ramificaciones se dificulta el empaquetamiento, reduciendo la densidad del polímero. Los termoplásticos (como el poliestireno, por ejemplo) son parte de este tipo de polímeros, se presenta en la siguiente figura diferentes formas de representar una estructura ramificada.



**Figura 18.** Distintas representaciones gráficas de la estructura de polímeros ramificados.

- Polímeros entrecruzados

El entrecruzado es importante ya que puede bloquear las estructuras, dar "memoria" a las estructuras e impactar en gran medida las propiedades físicas, es deseable cuando se requiere insolubilidad y alta resistencia mecánica de un plástico.

Idealmente, un polímero entrecruzado se puede describir como un polímero ramificado interconectado con todas y cada una de las cadenas de polímeros unidas entre sí, de manera que todo el conjunto de cadenas forme una sola gran molécula. Por lo tanto, el polímero entrecruzado constituye una molécula grande con una estructura en el que se aprecia que dos o más cadenas están unidas por cadenas laterales.

Al calentarse, los polímeros entrecruzados no se convierten en un líquido viscoso ni se funden por el calor, ya que las moléculas están químicamente unidas entre sí y no pueden fluir de forma independiente. Además, no se pueden disolver debido

a su estructura de red. En el proceso de pirólisis, el polímero entrecruzado se carbonizará en lugar de fundirse o evaporarse. Esto es diferente de las reacciones de los polímeros lineales o ramificados.

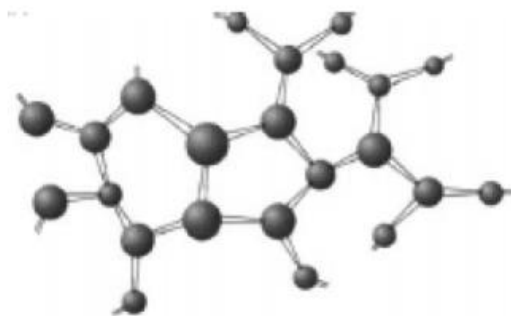
La formación de enlaces químicos primarios a través del entrecruzamiento a menudo conduce a la formación de materiales termoestables, otro material que también es entrecruzado es el caucho vulcanizado. A continuación, se presenta la estructura de un polímero entrecruzado.



**Figura 19.** Distintas representaciones gráficas de la estructura de polímeros entrecruzados.

- Polímeros reticulados

Este tipo de polímeros contiene cadenas muy interconectadas. Cuando las cadenas de polímeros están unidas químicamente entre sí por numerosos puntos, conocidos como unidades monoméricas trifuncionales, es decir, que tienen tres enlaces covalente activos, implica que el polímero resultante sea una molécula tridimensional, esto es, integrada por una red tridimensional conformada por la unión de diferentes cadenas poliméricas. Los termoestables, como la resina epoxi, poseen esta configuración en su estructura, una representación de esta estructura polimérica se muestra a continuación.



**Figura 20.** Representación gráfica de la estructura de un polímero reticulado.

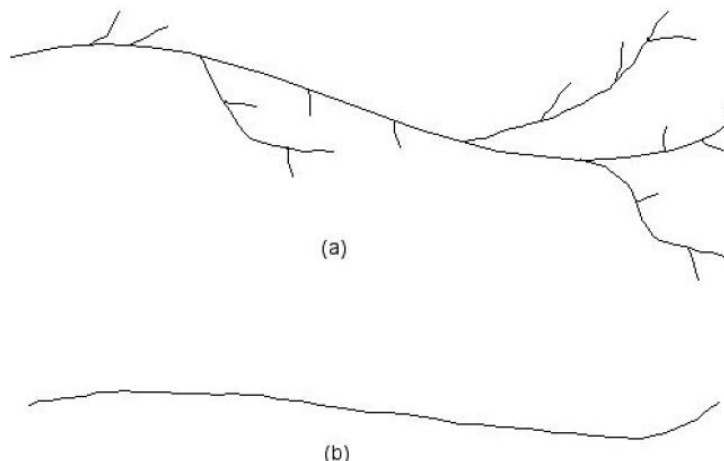
La estructura polimérica del polietileno es una larga cadena de hidrocarburos alifáticos, esto es que su estructura química elemental es  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ . Entre los polietilenos hay líquidos, grasas, ceras duras y blandas y termoplásticos de propiedades físicas y mecánicas muy diversas. Con un polímero como el polietileno (PE), pueden estar presentes ramificaciones de longitudes cortas,

medianas, largas o incluso complejas en una pequeña fracción de unidades repetidas en la cadena, pero aún así, todas estas moléculas se identifican como “polietileno”.

Hay una relación considerable entre la densidad y la intensidad de ramificación de los polímeros. La ramificación del polímero influye intensamente en las propiedades físicas tanto del polietileno sólido como del polietileno fundido. Variando las condiciones en las que se realiza la polimerización, es posible cambiar el grado de ramificación entre límites amplios, y generar una gran diversidad de tipos de polímero. Los puntos de ramificación se incorporan a las largas cadenas de polímeros en el proceso de polimerización por radicales libres. Pero se puede controlar utilizando monómeros ramificados en la mezcla de reacción. Dado que el alcance y la naturaleza de la ramificación de la cadena influyen en las propiedades de los materiales plásticos, se controla de cerca durante la fabricación para obtener diferentes grados del mismo polímero.

El polietileno, por ejemplo, está disponible en distintos grados básicos, como el LDPE, HDPE, polietileno de media densidad (MDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con propiedades y aplicaciones muy diferentes. Las diferencias en la ramificación de la cadena y la consiguiente diferencia en la densidad caracterizan diferentes grados del mismo polímero. Como la ramificación interfiere con el empaquetamiento cercano de las cadenas de polímeros, los niveles más altos de ramificación reducen el porcentaje de cristalinidad y disminuyen la densidad.

Generalmente, la mayoría de los polímeros comerciales sintéticos, tales como el HDPE, se componen de moléculas de distintas longitudes. El polietileno lineal contiene menos de una cadena lateral por cada doscientos átomos de carbono en la cadena principal, mientras que una molécula típica de polietileno de baja densidad (LDPE) puede contener, en promedio, cincuenta ramificaciones cortas y menos de una ramificación larga. Estos grupos laterales rompen la regularidad de la cadena, reduciendo así la cristalinidad del polímero y generando un producto de menor densidad, menor fusión y más flexible. En el polietileno ramificado, o de baja densidad (LDPE), algunos de sus carbonos, en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno. Cuando no hay ramificación, se llama polietileno lineal o de alta densidad (HDPE), es un material mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es más barato y fácil de fabricar.



**Figura 21.** Diferencias en la estructura molecular de un polietileno de baja densidad (a) y un polietileno de alta densidad (b).

Dado que la mayoría de los PE lineales no son completamente lineales, sino que contienen algunas ramificaciones, esta ramificación impide el ordenamiento completo de las cadenas que contribuyen a la formación de regiones amorfas. Por lo tanto, el PE sintético generalmente contiene tanto regiones cristalinas, donde las cadenas poliméricas están dispuestas en líneas ordenadas y las cuales imparten resistencia al material como también contienen regiones amorfas, donde las cadenas no están dispuestas en líneas ordenadas, y estas regiones amorfas contribuyen a la flexibilidad con la combinación dando un material fuerte que en base al peso puede ser más fuerte que al acero.

[1], [2], [51], [54], [69], [97]–[100]

### Estado vítreo

Las dos mayores transiciones térmicas son la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la de fusión ( $T_m$ ), se explican a continuación.

El “punto de fusión”, también llamado como la temperatura de transición de fusión ( $T_m$ ) es el rango de temperatura en el cual se produce la movilidad de toda la cadena polimérica debido a que desaparecen las regiones cristalinas que puede haber en el material y la fuerza de atracción entre las cadenas disminuye, haciendo que las cadenas puedan fluir, puesto que es el punto al cual los polímeros termoplásticos se funden.

Por su parte, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es el rango de temperatura al cual, para un polímero que contiene ambas porciones amorfa y cristalina o que es sólo amorfo, se dispone de la energía necesaria para superar las interacciones de la cadena segmentaria, marca el inicio de esta movilidad de cadena segmentaria

para las partes amorfas del polímero. Cuando el polímero es enfriado por debajo de esta temperatura, se vuelve rígido y quebradizo, igual que el vidrio.

Este peculiar fenómeno de la transición vítrea es único de los materiales poliméricos y se manifiesta en los plásticos amorfos (polímeros con cadenas que no están dispuestas de acuerdo con un orden cristalino de modo que están esparcidas en cualquier ordenamiento). A temperatura ambiente, las cadenas están fijas en su lugar y son incapaces de moverse (movimiento de traslación) en el conjunto del material. En el calentamiento gradual, la energía térmica o vibracional absorbida por las moléculas resulta en un aumento de movimiento de las secciones de las cadenas poliméricas. Se crea espacio libre adicional en el conjunto y las propiedades del polímero cambian abruptamente. Es en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero a la cual sucede este cambio. La microestructura del plástico dura como el vidrio, como su nombre lo indica, se transforma en un material más blando y gomoso a esta temperatura.

La transición vítrea no es lo mismo que la fusión. La fusión es un cambio que se presenta en los polímeros cristalinos, sucede cuando las cadenas poliméricas dejan sus estructuras cristalinas y se convierten en un líquido desordenado. Por lo tanto, la temperatura a la que se produce la movilidad de toda la cadena polimérica se denomina  $T_m$  y la temperatura a la que se produce la movilidad segmentaria local se denomina  $T_g$ . El término “transición” se refiere al cambio de estado inducido por la modificación de las temperaturas o presión.

Tanto la  $T_g$  como la  $T_m$  son parámetros importantes que sirven para caracterizar a un polímero determinado. Como regla general, los polímeros semicristalinos se utilizan a temperaturas entre  $T_g$  y la  $T_m$ , en el rango entre estas dos temperaturas estos polímeros se comportan como un material duro y correoso.

Los polímeros generalmente experimentan varias transiciones térmicas importantes. A temperaturas suficientemente bajas, los polímeros son sólidos rígidos, duros, quebradizos y vítreos ya que no hay suficiente energía presente para impulsar incluso el movimiento de la cadena local o segmentaria. Pero a medida que aumenta la temperatura, un termoplástico, a un cierto nivel de temperatura, posee suficiente energía térmica permitiéndole a sus cadenas moverse libremente y se comporten como un líquido viscoso (asumiendo que no hay degradación). Esta es una importante temperatura y marca el inicio de un amplio movimiento molecular. En el caso de un polímero totalmente cristalino, todas las cadenas estarían contenidas en regiones de orden tridimensional, llamados cristalitos, y no se observaría alguna transición vítrea, debido a la ausencia de cadenas desordenadas en la muestra. Los cristalitos son las regiones en donde algunos polímeros exhiben un ordenamiento parcial.

Con polímeros parcialmente cristalinos, este cambio sólo puede suceder en la porción amorfa, dejando a los cristalitos prácticamente intactos. Así como la cristalinidad parcial, reticulación de las cadenas poliméricas y la tacticidad del

polímero afectan la libertad de los segmentos de la cadena para moverse en respuesta al calentamiento, estas también incrementan el valor de  $T_g$ .

Cuando el material es enfriado por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), su flexibilidad se reduce drásticamente, a estas temperaturas no hay movimiento de segmentos y cualquier cambio dimensional en la cadena polimérica es principalmente el resultado de distorsiones temporales de los enlaces covalentes primarios. Las cadenas están fijas o “congeladas” en su lugar y el polímero amorfo lineal es un vidrio o un vidrio con cristalitos incrustados, estos polímeros se vuelven sólidos duros y quebradizos (baja resistencia al impacto) como el vidrio, de ahí el nombre. Mientras que, por encima de la  $T_g$ , el mismo polímero se convierte en un material resistente y con buena elasticidad.

Las principales razones de porque los polímeros amorfos van de un estado vítreo sólido a un estado más plástico flexible son la presencia de suficiente energía y el espacio desocupado. La energía se suministra calentando la muestra, lo que le permite al polímero poseer la energía suficiente como para que los segmentos de las cadenas poliméricas se separen y comiencen a moverse, que a su vez crea un espacio libre o desocupado que le posibilita a los segmentos de la cadena deslizarse entre sí, lo que hace que el material sea más flexible.

Ambas temperaturas  $T_g$  y  $T_m$  son endotérmicas debido a que la energía se absorbe cuando sucede la movilidad de los segmentos o fusión. Los polímeros simétricos como el polietileno de alta densidad (HDPE) presentan la mayor diferencia entre  $T_m$  y  $T_g$ .

| Polímero                            | $T_g$ (°C) | $T_m$ (°C) |
|-------------------------------------|------------|------------|
| Polietileno de alta densidad (HDPE) | -115       | 137        |

**Tabla 9.** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ) del polietileno de alta densidad (HDPE) [51].

[1], [51], [97]

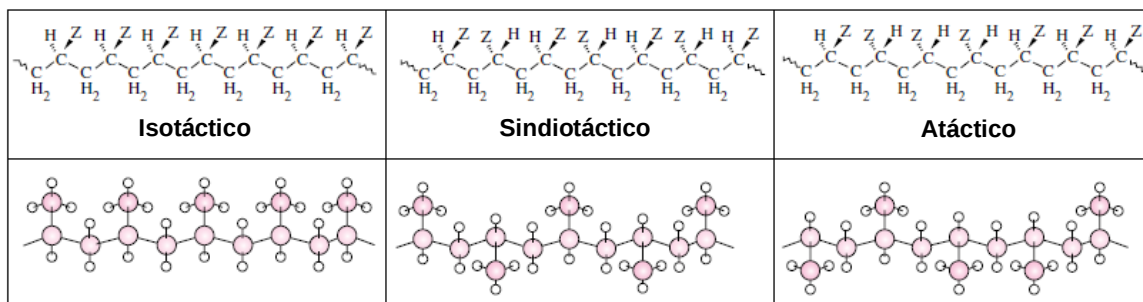
### Tacticidad

Este término describe las diferentes posibles estructuras o formas en que se encuentran dispuestos los grupos laterales a lo largo de la cadena polimérica. Debido a que la estructura de un polímero afecta a su cristalinidad, también repercute en sus propiedades generales, debido a que influye considerablemente en el nivel en que tiene un orden de largo alcance, rígido y cristalino; si es regular y ordenada, el polímero se empaquetará fácilmente en forma de cristales, de lo

contrario, no sucedería de esta manera y tendría un desorden amorfo y flexible. En la tacticidad se encuentran distintos arreglos que se explican a continuación:

- **Isotáctico:** Se refiere a un mismo orden, es el isómero correspondiente al arreglo dddddd o llllll, cuando el polímero posee estereorregularidad, donde todos los sustitutos están localizados en el mismo lado de la columna de la cadena de carbono.
- **Sindiotáctico:** Se refiere a un orden alternado, es el isómero correspondiente al arreglo estructural dlldldldldl, donde los grupos sustituyentes tienen posiciones alternativas en la cadena.
- **Atáctico:** se refiere a un orden en el que no hay correlación, cuando hay un polímero sin estereorregularidad en su estructura producida por una orientación aleatoria a lo largo de su cadena.

Enseguida se presenta una figura con las distintas disposiciones estructurales de los polímeros.



**Figura 22.** Representación gráfica de la estereoquímica de un polímero [1].

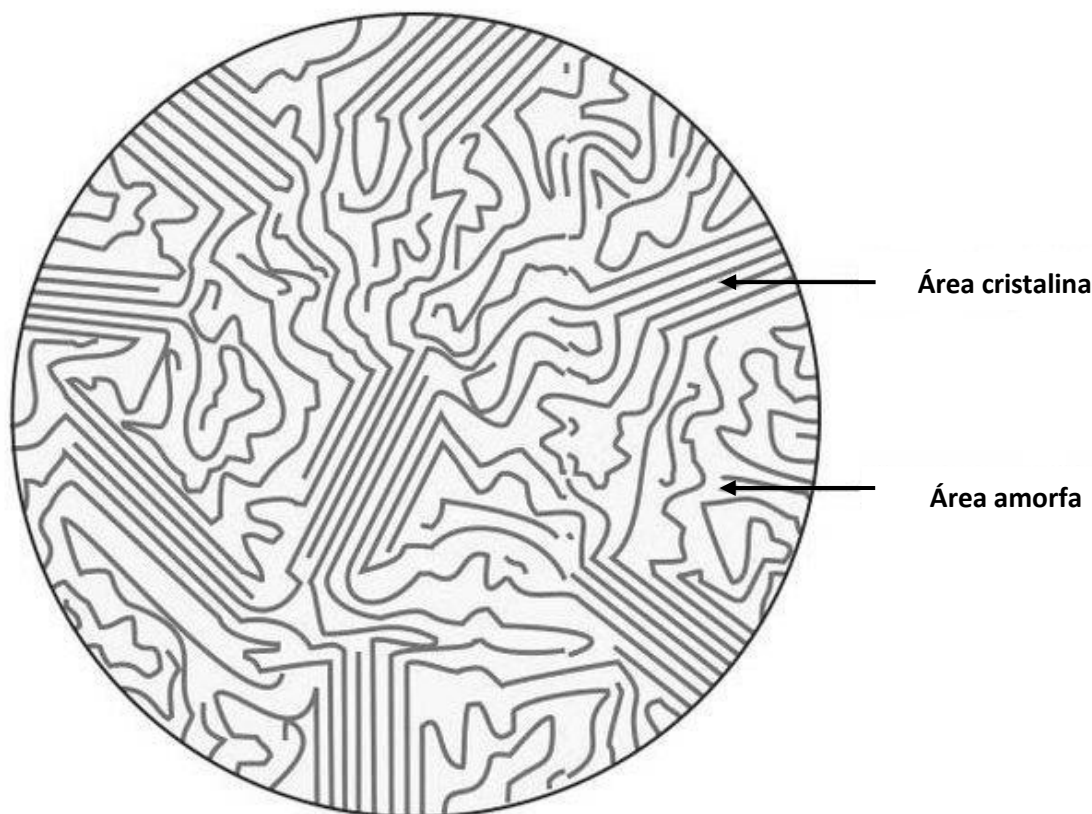
Estas diferencias en la estereorregularidad influyen en las propiedades físicas de los polímeros. Por lo tanto, aquellos con arreglos isotácticos o sindiotácticos son más adecuados para formar arreglos cristalinos compactos y aquellos con estereorregularidad atáctica son más apropiados para formar arreglos amorfos.

[1], [51], [97]

### Grado de cristalinidad

Los polímeros poseen una estructura amorfa, sin embargo, en algunos polímeros lineales y reticulados, cuando conjuntos de cadenas se alinean estrechamente entre sí, segmentos cortos de cadenas poliméricas pueden formar pequeñas regiones muy ordenadas debido a su fuerte interacción entre cadenas. Esto produce pequeñas fases cristalinas incrustadas en la matriz polimérica amorfa circundante. Estas se forman en áreas cristalinas con un orden tridimensional de corto alcance y que dan una morfología parcialmente cristalina. Los polímeros, son por lo tanto, especialmente capaces de poseer una “cristalinidad fraccional”, es

decir, que tienen una estructura parcialmente cristalina, que puede variar desde un pequeño porcentaje hasta un 90%.



**Figura 23.** Representación gráfica de la estructura de un polímero semicristalino.

Los plásticos pueden ser ya sea amorfos o parcialmente cristalinos, a menudo, los termoplásticos en específico, están conformados por regiones amorfas y cristalinas y deben de tener una temperatura de uso por debajo de la  $T_m$  pero por encima de la  $T_g$ .

La combinación de estructuras amorfas y cristalinas varían con la estructura del polímero y las condiciones precisas que se han impuesto en el material. La cristalinidad de los materiales termoplásticos se presenta durante el procesamiento de los polímeros y puede introducirse por cambios de temperatura (enfriamiento) o a través de esfuerzos aplicados que desenreden cadenas. Por ejemplo, un enfriamiento rápido de una muestra de polímero amorfo, con frecuencia disminuye la cantidad de cristalinidad debido a que no hay suficiente tiempo para permitirle a las cadenas largas organizarse a sí mismas en estructuras más ordenadas antes de que queden fijas en su lugar.

Un carácter muy importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial y amorfa del sólido, y presenta un cambio gradual, a medida que aumenta la temperatura, hasta el estado completamente amorfo fundido. Se pueden

obtener productos parcialmente cristalinos, esta variante se debe a la modificación en el grado de ramificación de la cadena. Los polímeros amorfos con grupos voluminosos irregulares rara vez son cristalizables, incluso los polímeros ordenados rara vez son 100% cristalinos. Como una regla general, los polímeros atácticos son de geometría demasiado irregular para cristalizarse.

El punto de fusión ( $T_m$ ) es energéticamente más grande que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Los polímeros totalmente cristalinos tendrán sólo una  $T_m$ , mientras que un polímero completamente amorfo tendrá solo una  $T_g$ . Ya que la mayoría de los polímeros son una combinación de regiones amorfas y cristalinas, tienen una  $T_g$  y una  $T_m$ .

La relación de los volúmenes de todas las zonas cristalinas de los polímeros entre su volumen total se denomina grado de cristalinidad y es una propiedad importante de los polímeros. El grado al cual las moléculas del polímero se cristalizan dependen en sus estructuras y a las magnitudes de las fuerzas de los enlaces secundarios entre las cadenas de polímeros: cuanto mayor la regularidad estructural y simetría de la molécula del polímero y más fuerte sean las fuerzas secundarias, mayor la tendencia hacia la cristalización. Además, la cristalinidad también se relaciona con el grado de ramificación, el cual dificulta la regularidad de la estructura y hace que empaquetar las cadenas se complique. Básicamente el polietileno lineal tiene la mejor estructura para el empaquetado de cadena, su estructura molecular es muy simple y regular, y los pequeños grupos metileno encajan simplemente en la red cristalina, por lo tanto, se cristaliza fácilmente y a un mayor grado (en ocasiones incluso por encima del 90 %) a pesar de que sus fuerzas secundarias sean pequeñas.

La cristalinidad es una cualidad significativa de los polímeros debido a que influye en las propiedades ópticas y mecánicas. La cristalinidad confiere mayor resistencia a los materiales, mejor dureza, estabilidad térmica, incremento en su densidad, resistencia al ataque químico, aumento en la interacción molecular, influye en el punto de reblandecimiento y en las propiedades mecánicas y físicas en general, pero a su vez los vuelve frágiles. Un polímero totalmente cristalino sería demasiado quebradizo como para ser utilizado como plástico. Reducir la cristalinidad del polímero generaría un producto de menor densidad, menor fusión y con mayor flexibilidad, ya que las regiones amorfas le proporcionan ductilidad al material, es decir, la capacidad de doblarse sin romperse.

El polietileno ramificado (baja densidad) es por lo tanto sólo parcialmente cristalino (50 – 60 %). La mayoría de las diferencias en propiedades entre los polietilenos de baja y alta densidad se pueden asignar a la mayor cristalinidad del último. Por lo tanto, los polietilenos lineales (alta densidad), con un grado superior de cristalinidad (60 – 80 %), poseen una mayor densidad, punto de fusión, rigidez, resistencia a la tracción, dureza y menos permeabilidad a gases y vapores que los polietilenos de baja densidad.

[1], [2], [51], [97], [98]

## 2.4 Factores que influyen en la cantidad y características de los productos finales.

La variación de los parámetros de reacción en un proceso pirolítico, desempeña un papel determinante en la composición y proporción de los productos obtenidos. Factores tales como temperatura, rampa de calentamiento, tamaño de partícula, tiempo de residencia, presión de operación, gas de arrastre y su flujo, han sido estudiados con anterioridad. A continuación, se muestran los principales parámetros evaluados y su relación con los productos finales.

### Temperatura

La temperatura de pirólisis se considera un factor relevante, debido a que determina la velocidad de descomposición térmica, reacciones secundarias del proceso [50], [63], [101], [102] y, sobre todo, desempeña un papel importante en la distribución de producto [103] e influye tanto en la calidad (composición) como en la cantidad (rendimiento) de los productos [63], [69], [79], [81], [104].

Modificando la temperatura final y la rampa de calentamiento, se varían los rendimientos relativos de los productos sólidos, líquidos y gaseosos de la pirólisis [79], [81]. La relación que existe en las proporciones de residuo sólido, al igual que el producto líquido y gaseoso, es dependiente de la temperatura. A bajas temperaturas ( $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se produce una mayor cantidad de residuo sólido, mientras que a mayor temperatura se genera una menor cantidad; sin embargo, su poder calorífico aumenta.

A temperaturas de nivel medio ( $400 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se impide la degradación completa del polímero, lo que conduce a la producción de hidrocarburos de cadena larga. El producto condensable obtenido a este nivel de temperatura es un líquido viscoso / cera debido al craqueo incompleto del plástico, lo que da lugar a hidrocarburos de masa molecular intermedia. Bajo estas condiciones, se requieren tiempos de reacción mayores, favoreciendo a las reacciones de craqueo secundario encargadas de generar un producto volátil [50], [63], [76], [79], [81], [93], [98], [101], [105].

Por otra parte, cuando se utilizan temperaturas en el rango de los  $450 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  se producen hidrocarburos insaturados tales como 1-noneno, 1-undeceno y 1-trideceno. Si las temperaturas del proceso aumentan por encima de los  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se obtienen productos condensables con la presencia de aromáticos en su composición química, como los BTX (benceno, tolueno y xileno). Se ha observado también que la fracción de compuestos  $> C_{13}$  disminuye conforme aumenta la

temperatura, porque la formación de moléculas pequeñas se ve favorecida por dos procesos; en el primero, el aumento de la energía térmica incrementa la ruptura de enlaces en el polímero, promoviendo un aumento en la fracción  $C_{10} - C_{13}$ ; en el segundo, durante la etapa de residencia, se presenta un craqueo secundario de volátiles, resultando en un mayor rendimiento de compuestos gaseosos [55], [63], [106], [107].

Por otra parte, se ha observado que el grado de insaturación de los productos aumenta con la temperatura, por lo que la relación C/H incrementa y, como consecuencia, los productos gaseosos se vuelven más ricos en  $H_2$ , favoreciendo la producción de etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ), butano ( $C_4H_{10}$ ) y metano ( $CH_4$ ). Adicionalmente, el rendimiento y la composición (calidad) del líquido también se ven afectados con la temperatura. Si la temperatura es inferior a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , el aceite obtenido estará compuesto en su mayoría por alifáticos, es decir, por especies como alquenos y alcanos. Las temperaturas más elevadas favorecen al craqueo secundario, a las reacciones de condensación y a la formación de productos termodinámicamente más estables (es decir, aromáticos), lo que resulta en un líquido con un menor contenido de alifáticos de cadena corta e hidrógeno. En general se considera que los contenidos de carbono e hidrógeno son indicadores esenciales de la calidad del producto líquido. Para un producto líquido de alta calidad, el contenido de carbono e hidrógeno debe ser alto, por otro lado, un elevado contenido de oxígeno reduce el poder calorífico del aceite [106], [108].

En cuanto a la velocidad del proceso, se ha observado que a medida que incrementa la temperatura, la velocidad de reacción aumenta y el tiempo de reacción disminuye. Aproximadamente por cada  $40\text{ }^\circ\text{C}$  de aumento de temperatura, la velocidad de descomposición se duplica. La elevada temperatura favorece al fácil rompimiento de enlaces y, por ende, acelera la reacción y reduce el tiempo de reacción [55], [93], [109]. Las elevadas temperaturas de operación y altas rampas de calentamiento mejoran la ruptura de enlaces y, por lo tanto, favorecen la producción de moléculas pequeñas [76], [102].

También, conforme incrementa la temperatura, el grado de conversión aumenta. A altas temperaturas ( $> 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) hay una mayor formación de gas, mientras que la producción de aceite y residuo sólido disminuye. Entre más elevada sea la temperatura, mayor el rendimiento de gas no condensable ( $C_2 - C_4$ ) a causa de las reacciones de craqueo secundarias y menor el rendimiento de producto líquido ( $C_5 - C_9$ ). A mayores temperaturas se produce el craqueo más fuerte de los enlaces C-C, que da lugar a un aumento de los hidrocarburos más ligeros con cadenas de carbono más cortas [52], [55], [63], [69], [108], [110], [111].

Como era de esperarse, a una menor temperatura se generan compuestos con largas cadenas de carbono (ceras y/o aceites), mientras que a elevadas temperaturas se genera, además de los compuestos de cadenas de carbono, un gas rico en hidrógeno. Esto tiene sentido debido a las energías de disociación, la

separación o craqueo de los enlaces C–C requiere menos energía que los enlaces C–H, puesto que los enlaces C–H tienen una mayor energía de disociación, por unos  $40 - 60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Por lo tanto, los enlaces C–C se rompen a bajas temperaturas, mientras que los enlaces C–C y C–H se rompen a altas temperaturas [67].

En general se puede observar que, la pirólisis térmica de HDPE requiere altas temperaturas ( $> 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), su principal descomposición ocurre en el rango de  $400 - 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  [63], [104], esto se debe a que su estructura es una larga cadena lineal con baja ramificación y un alto grado de cristalinidad que conducen a propiedades de alta resistencia, asimismo por su excelente estabilidad térmica y baja conductividad térmica ( $\sim 0.4 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ ). Un aumento de la temperatura de degradación conduce a un aumento de los productos líquidos y gaseosos y a una disminución de residuos [48], [93], [112].

La descomposición de plásticos poliolefínicos, como el polietileno, resulta en una mezcla de varios hidrocarburos que van desde metano hasta los hidrocarburos aromáticos, dependiendo de la temperatura a la que se produce la descomposición. El polietileno comienza a descomponerse a  $292 \text{ }^{\circ}\text{C}$  en una atmosfera inerte. Sin embargo, la pérdida de peso extensa sólo ocurre a partir de los  $372 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La producción de líquido aumenta hasta  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y comienza a disminuir a partir de esta temperatura hasta  $780 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La cantidad de cera disminuye con el aumento de la temperatura. El aumento de líquido alrededor de los  $780 \text{ }^{\circ}\text{C}$  se debe a reacciones secundarias que generan compuestos aromáticos. Los volátiles de la descomposición del polietileno tienen tiempo suficiente para sufrir reacciones secundarias [100], [113], [114].

En resumen, la temperatura favorece la ruptura de moléculas complejas para dar lugar a otras más sencillas, cuanto más alta es la temperatura, mayor será el craqueo producido, por lo que se favorecerán los productos volátiles [14], [98]. A temperaturas menores de  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  se propicia la producción de sólidos, a temperaturas alrededor de los  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , la mayor parte de productos son líquidos viscosos y ceras. A temperaturas mayores que  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , se favorece la producción de pequeñas moléculas gaseosas simples, y a temperaturas superiores a  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , el gas de síntesis es el producto principal [50], [101], [115]. En efecto, a temperaturas superiores a  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , las parafinas y olefinas más grandes producidas por la descomposición de los plásticos se craquean en  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e hidrocarburos más ligeros. A temperaturas alrededor de  $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , la pirolisis de desechos plásticos produce casi exclusivamente aromáticos,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{CH}_4$  [49].

## Rampa de calentamiento

Otro parámetro de operación crucial para la descomposición de los desechos plásticos es la rampa de calentamiento del proceso, ya que controla la velocidad de las reacciones, la velocidad del proceso de descomposición y, en última instancia, favorece el rendimiento de un determinado producto final. El término “rampa de calentamiento” en este campo significa el aumento de la temperatura por unidad de tiempo.

Por sí sola, la rampa de calentamiento no define el producto, otros parámetros también son importantes. A una baja rampa de calentamiento y rápido flujo de gas de acarreo se puede reducir o incluso descartar la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias, esto se debe a que la materia volátil dentro del reactor se calienta tan lentamente que no permite que se produzcan las reacciones secundarias antes de que sea expulsada del reactor.

Si se utiliza una baja rampa de calentamiento y un largo tiempo de residencia, la lenta remoción de los compuestos volátiles del reactor favorece al rendimiento de residuo sólido, combinado con una temperatura final baja el efecto es más visible. Sin embargo, a pesar de generarse mayor cantidad, el residuo sólido es menos reactivo. El proceso de carbonización de los desechos resulta en concentraciones reducidas de productos líquidos y gaseosos, que se consideran subproductos.

Las moderadas rampas de calentamiento en el rango de aproximadamente  $20 - 100 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  y temperaturas máximas de  $600^{\circ}\text{C}$  dan una distribución aproximadamente igual de aceites, residuo sólido y gases. Esto se conoce como pirólisis convencional o pirólisis lenta. Debido a las moderadas rampas de calentamiento y la lenta remoción de los productos de pirólisis del reactor, pueden producirse reacciones secundarias de los productos.

A medida que aumenta la rampa de calentamiento también incrementa el rendimiento del aceite combustible. Las rampas de calentamiento muy altas (alrededor de los  $100 - 1000 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$ ) a temperaturas menores que  $650^{\circ}\text{C}$  y con enfriamiento rápido, conducen a la formación de un producto principalmente líquido, a este proceso se le denomina pirólisis flash o rápida. El calentamiento y enfriamiento rápido provoca que los volátiles que se extraen de la pirólisis, se condensen antes de someterse a más reacciones, lo que evita la descomposición de los productos en gases, originando mayores rendimientos de aceite.

Las altas rampas de calentamiento mejoran la degradación de la materia prima, lo que ocasiona la disminución del residuo sólido, combinadas a una temperatura de  $450 - 750^{\circ}\text{C}$  y mayor tiempo de residencia, incrementan el rendimiento de gases debido a las reacciones secundarias. Adicionalmente, aumentan tanto la temperatura como la velocidad de las reacciones, la velocidad máxima de descomposición también incrementa, a causa de una mayor energía térmica presente.

Debido a las propiedades de conducción térmica propias del material, el calentamiento de las partículas de plástico presenta una mejor distribución a bajos niveles de rampa de calentamiento, lo que conduce a una mejor transferencia de calor a las partes internas del plástico. El calentamiento más lento también causa un leve aumento de la producción de hidrocarburos más ligeros, a causa de un craqueo más profundo. Claramente, para proporcionar una mejor transferencia de calor en todo el plástico se requieren bajas rampas de calentamiento, debido a su baja difusividad térmica.

[55], [69], [72], [74], [79], [81], [100], [103], [106], [108], [115]–[122]

### **Tamaño de partícula**

El tamaño de partícula es un factor que se debe tener en consideración en el proceso de pirólisis, ya que controla la velocidad a la que se transfiere el calor a la materia prima y, dado que el plástico es mal conductor del calor, el tamaño de partícula es crítico para minimizar los problemas de transferencia de calor en el proceso y favorecer la producción de compuestos líquidos.

Las partículas más pequeñas contribuyen a una mayor área superficial, mejoran la transferencia de calor y masa y, por lo tanto, tienen velocidades de calentamiento más rápidas. Por este motivo, un tamaño de partícula más pequeño provoca mayores rendimientos de productos líquidos o gases ligeros y menos residuo sólido, debido a que las partículas más finas de materia prima ofrecen una menor resistencia al escape de gases condensables, por lo que salen con relativa facilidad a los alrededores antes de someterse a un craqueo secundario, lo que resulta en un mayor rendimiento de líquido.

Por otra parte, al utilizar tamaños de partícula más grandes, se prolonga el tiempo de residencia de la materia volátil en la partícula, debido a la mayor resistencia que ofrecen al escape del producto primario de la pirólisis, esto es útil si se busca favorecer las reacciones secundarias. Además, las partículas más grandes presentan una mayor resistencia a la transferencia de calor, ocasionando mayores gradientes de temperatura en la partícula, debido a que la distancia entre la superficie de la materia prima y su núcleo incrementa, lo que retarda el flujo de calor desde el extremo caliente al frío y, por lo tanto, la temperatura real dentro de la partícula es menor. Este gradiente de temperatura favorece la producción de residuo sólido, aumentando la generación conforme incrementa el tamaño de partícula.

Adicionalmente, la cubierta de residuo sólido en la superficie de la partícula dificulta la liberación del material volátil que, en consecuencia, tendrá que cubrir una mayor distancia a través de esta capa, prolongando el tiempo de residencia,

ocasionando más reacciones secundarias y formando más sólidos. La influencia del tamaño de partícula es una combinación de velocidades de calentamiento e interacción entre el material volátil y el residuo sólido, este último se produce cuando el material volátil se difunde desde el interior de la partícula al exterior.

En general, se prefieren partículas más pequeñas para la pirólisis debido a su calentamiento más rápido y uniforme. Sin embargo, partículas microscópicas pueden reducir el rendimiento del líquido en la pirólisis porque la descomposición de la materia prima ocurre muy rápidamente con tiempo suficiente para reacciones secundarias en los vapores y, en consecuencia, incrementar el rendimiento de gas y una disminución en el rendimiento del producto líquido y residuo sólido. Además, un material muy fino puede ser removido de la zona de reacción antes de completar el proceso. El uso de partículas más grandes o pequeñas ocasiona un efecto adverso en el rendimiento líquido. La relación de carbono a hidrógeno muestra una tendencia creciente con la disminución del tamaño de partícula. Esto indica que la disminución del tamaño de partícula acelera el grado de pirólisis. Además, hay otros factores que afectan el proceso de pirólisis, tales como la pirólisis flash y rápida, que requieren un tamaño de partícula pequeño para la descomposición total de los desechos plásticos, estos tipos de pirólisis favorecen el aumento de la producción de aceite porque el tiempo de residencia es tan corto que no permite que ocurran reacciones secundarias.

El rendimiento de gas a partir del plástico es el más alto, lo que se atribuye a una estructura de cadena molecular más fácil de romper y a un mayor contenido de volátiles. Con el aumento del tamaño de partícula, la producción de gas tiende a disminuir y la producción de residuo sólido aumenta, por el contrario, cuanto menor sea el tamaño de partícula, menor será el rendimiento de residuo sólido y mayor será la calidad y el rendimiento del gas. Cuanto mayor es el contenido de carbono y cenizas, más pronunciado y evidente es el efecto del tamaño de partícula.

[14], [63], [72], [79], [81], [98], [106], [115], [118], [122], [123]

### **Tiempo de residencia**

El tiempo de residencia de los materiales en la zona de reacción es otro parámetro importante. El tiempo de residencia difiere en varios estudios, en la pirólisis rápida o en el proceso de pirólisis continua se refiere a la cantidad promedio de tiempo de contacto que pasan las partículas de plástico en la superficie caliente interna a lo largo del reactor. Mientras que, en la pirólisis lenta y procesos batch, se define como la duración desde el momento en que el plástico comienza a calentarse hasta que los productos son removidos, o cuando termina el proceso. El efecto de tiempo de residencia es a menudo dominado por la temperatura, rampa de

calentamiento, entre otros parámetros. La formación de los productos primarios, como los monómeros, se favorece con cortos tiempos de residencia, mientras que la generación de productos más termodinámicamente estables ( $H_2$ ,  $CH_4$ , aromáticos, residuo sólido) por largos tiempos de residencia. En general, la conversión aumenta con el tiempo de residencia [69], [72], [102], [104].

La producción de líquidos depende del tiempo de retención y no es proporcional al aumento de la temperatura de reacción, la cual marca principalmente el tiempo de reacción que se necesita. La optimización de los tiempos de residencia de los vapores, considerando las otras variables, puede ayudar a obtener un aceite de mejor calidad y mayores rendimientos.

Un tiempo de residencia prolongado en la zona de reacción aumenta la conversión, debido a que se introduce energía térmica adicional en el reactor, lo que mejora las reacciones de craqueo de ceras y aceites, de manera que se obtiene una mayor cantidad de productos térmicamente más estables, como los hidrocarburos de peso molecular ligero, gas no condensable (como el metano y el hidrógeno) y residuo sólido.

El material continuaría craqueándose durante el periodo de enfriamiento si la temperatura no es muy baja, por lo tanto, un enfriamiento lento de los volátiles provenientes de un reactor a alta temperatura resultaría en un incremento en la producción de gas; por su parte, un enfriamiento rápido y profundo de los volátiles generaría más aceite combustible y favorece la separación efectiva de condensables y no condensables.

El tiempo de residencia afecta principalmente la composición del producto líquido y gaseoso, mas no afecta significativamente el rendimiento del residuo sólido. Aunque se ha observado que el incremento en el tiempo de residencia, conduce a ligeros incrementos en los productos sólidos, la principal diferencia encontrada, se orienta más a su calidad y características, al promover el desarrollo de micro y macro poros. Un tiempo de residencia más prolongado aumenta el tamaño de los poros del residuo sólido.

Un tiempo de residencia largo de los volátiles en el reactor favorece a que ocurran las reacciones secundarias, craqueando el aceite hacia la producción de gas y residuo sólido, así como productos térmicamente estables, aumentando la formación de aromáticos. Estas reacciones secundarias, en la degradación de plásticos por pirólisis, dependen del tiempo de residencia, si el objetivo es minimizarlas, se requiere una rápida remoción de los vapores de la zona de reacción.

Mantener el gas en el reactor durante un periodo de tiempo más largo contribuye a la re-polimeziacion de los componentes de la materia prima al darles suficiente tiempo para reaccionar, los vapores pueden experimentar reacciones adicionales, estas reacciones pueden ser craqueo, recombinaciones, re-condensación,

ciclación y reacciones de aromatización. Comúnmente, para cambiar este parámetro, se varía el flujo del gas inerte. Adicionalmente, cuanto más largo sea el tiempo de reacción, mayor será el costo del proceso.

[17], [49], [52], [55], [69], [72], [98], [100]–[102], [104], [106], [108], [115]

La temperatura y el tiempo de residencia tienen un efecto en la distribución del producto del craqueo térmico de HDPE. Mientras que los tiempos de reacción más largos favorecen mayores rendimientos de gas a temperaturas más bajas (420 – 480 °C), los tiempos de reacción más cortos favorecen mayores rendimientos de ceras/aceites. No obstante, el tiempo de residencia tuvo menos influencia a temperaturas superiores a 685 °C, debido a que la temperatura es el principal factor que influye a estas condiciones. Alrededor de los 500 °C se considera la temperatura más adecuada para llevar a cabo los experimentos dedicados a estudiar la influencia del tiempo en la pirólisis de residuos plásticos. El efecto del tiempo de reacción se ha investigado en el rango de 0 – 120 minutos; el tiempo de reacción se cuenta a partir del momento en que se alcanza la temperatura del experimento. Entretanto, la producción de aceite/cera aumenta de 0 a 30 minutos, alcanzando el valor más alto (alrededor de 70 % en peso) a los 30 minutos.

[17], [93], [98], [100], [104], [107]

### **Gas de arrastre y flujo**

La velocidad de flujo del gas de arrastre es otro parámetro que influye en la distribución de productos de pirólisis. Durante la pirólisis se forman cantidades moderadas a altas de vapores y, si estos vapores no se purgan, pueden involucrarse en las reacciones secundarias y cambiar la naturaleza y la composición de los productos de pirólisis. El nitrógeno es el gas más comúnmente utilizado para la purga de los vapores producidos en la pirólisis porque es un gas inerte, fácilmente disponible y más barato que otros gases inertes [72], [106].

El flujo de nitrógeno afecta el tiempo de residencia de la fase gaseosa, por lo tanto, un flujo de gas más veloz en el proceso sirve para remover los productos rápidamente del reactor, conduciendo a un tiempo de residencia más corto del gas en la zona de reacción de la pirólisis, por ende, se minimizan las reacciones secundarias tales como el craqueo y la formación de residuo sólido. Por el contrario, un menor flujo de nitrógeno previene la rápida purga de los productos gaseosos, incrementando su tiempo de residencia, lo que ocasiona un mayor craqueo en la fase gaseosa. Con el incremento del flujo de gas inerte se mejora el rendimiento del líquido, también se disminuye la generación de residuo sólido con el aumento del flujo de gas. Sin embargo, si el flujo es muy elevado, se reduce el rendimiento del líquido debido a la condensación incompleta de los vapores,

umentando la producción de gas en el proceso y, además de eso, una porción de la materia prima puede ser barrida fuera del reactor antes de que la pirólisis se haya completado [72], [106], [118], [119].

### **Presión de operación**

La presión dentro del reactor afecta el rendimiento de los productos. A temperaturas bajas, la presión tiene un mayor efecto en el tiempo de residencia, sin embargo, a medida que aumenta la temperatura por encima de los 430 °C, la influencia de la presión sobre el tiempo de residencia disminuye. Por lo tanto, se concluye que la presión y el tiempo de residencia son ambos factores dependientes de la temperatura.

Cuando la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, un tiempo de contacto más corto reduce las posibilidades de craqueo secundario y reacciones de transferencia de hidrógeno. Por su parte, una presión baja (al vacío, o en presencia de un diluyente inerte) favorece la producción de productos primarios y reduce la condensación de fragmentos reactivos que forman coque y productos pesados. El principal efecto del vacío sobre la presión atmosférica es el aumento en el rendimiento de la fracción de diésel del producto líquido. Operar al vacío causa una disminución en los hidrocarburos aromáticos de anillo simple (C<sub>10</sub>). La ventaja de la presión reducida es que las reacciones de descomposición secundarias de los hidrocarburos gaseosos son limitadas.

Una presión alta incrementa la producción de gases no condensables y disminuye el rendimiento de productos líquidos. De igual forma afecta la distribución del peso molecular tanto para los productos líquidos como gaseosos, aunque sólo es evidente a temperaturas altas. El peso molecular promedio del producto gaseoso disminuye a medida que incrementa la presión y, a su vez, la producción de gas aumenta junto con ella. Los puntos de ebullición de los productos de pirólisis se elevan a alta presión, dado que, en ambientes presurizados, los hidrocarburos pesados se descomponen aún más en lugar de vaporizarse a una temperatura de operación determinada. En efecto, una pirólisis presurizada requiere más energía para un mayor craqueo de hidrocarburos.

La generación de residuo sólido aumenta cuando la pirólisis se realiza a una presión superior a la del ambiente. El incremento de la presión alarga el tiempo de residencia y, como resultado, se forma carbono secundario por la descomposición de vapores, lo que suma al rendimiento de sólidos. A su vez, este aumento de presión dentro del reactor influye en el contenido de carbono del residuo sólido, debido al mayor tiempo de residencia, resultando en una mayor insaturación del producto y, por lo tanto, se obtiene un menor índice de octanaje de la gasolina. Una mayor concentración de carbono en el residuo sólido sucede cuando la

materia prima se piroliza a alta presión, lo que significa que la densidad de energía (energía por unidad de volumen) del residuo sólido se incrementa.

De igual forma, una presión alta influye en la distribución del número de carbono de los productos líquidos y gaseosos, así como la distribución del peso molecular, el cual se desplaza hacia uno menor. Otro efecto significativo es en la velocidad de formación de doble enlace, dado que disminuye a medida que la presión incrementa, esto indica que la presión influye directamente en la velocidad de escisión de los enlaces C – C en el polímero durante la degradación térmica.

[52], [55], [68], [69], [72], [100]–[102], [104], [109]

### Condiciones adecuadas según el producto a obtener

Para maximizar el rendimiento de algún producto preferente en específico de la pirólisis se siguen las siguientes recomendaciones:

- Gas: Utilizar de moderada a baja rampa de calentamiento, un largo tiempo de residencia y una elevada temperatura (750 – 780 °C) [81], [91], [117], [124].
- Residuo sólido: Utilizar una baja rampa de calentamiento ( $< 0.01 - 2.0 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$ ), una baja temperatura final (350 – 400 °C) y un largo tiempo de residencia (horas o hasta días) [79], [81], [117].
- Líquido: Utilizar una elevada rampa de calentamiento ( $> 100 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ ), una moderada temperatura final ( $\sim 500$  °C) y un corto tiempo de residencia con un rápido enfriamiento de los volátiles generados [42], [79], [81], [104], [107], [117].

## 2.5 Tipos de reactores

El tipo de reactor utilizado para la pirólisis de desechos plásticos tiene un efecto importante en la mezcla de plásticos con productos de pirólisis, los tiempos de residencia en fase gaseosa y líquida, la velocidad de transferencia de calor, la calidad de los productos, el nivel de reflujo de los productos primarios y la eficiencia de la reacción para lograr el producto final deseado. La principal fuerza impulsora de este proceso es la conducción de calor intra-particular. Deben tenerse en cuenta las características del reactor y su diseño, así como la transferencia de calor y el modo de contacto [69], [104], [108], [109].

En el reactor es donde se producen las reacciones químicas y el objetivo principal en su diseño es producir un producto en específico a una determinada velocidad a

partir de los reactivos conocidos. El equipo está conformado de diversos componentes al igual que distintas características, como lo son su tamaño en general, una cámara cerrada con entradas y salidas de material, el material del cual está hecho para trabajar a ciertas condiciones de temperatura y presión, entre otras [101], [125].

Diferentes reactores son utilizados en pirólisis de plásticos, entre los más utilizados se encuentran: batch, semi-batch, lecho fluidizado, lecho fijo, tambor rotatorio, lecho cónico, tipo tornillo y tubulares [104], [109], [126].

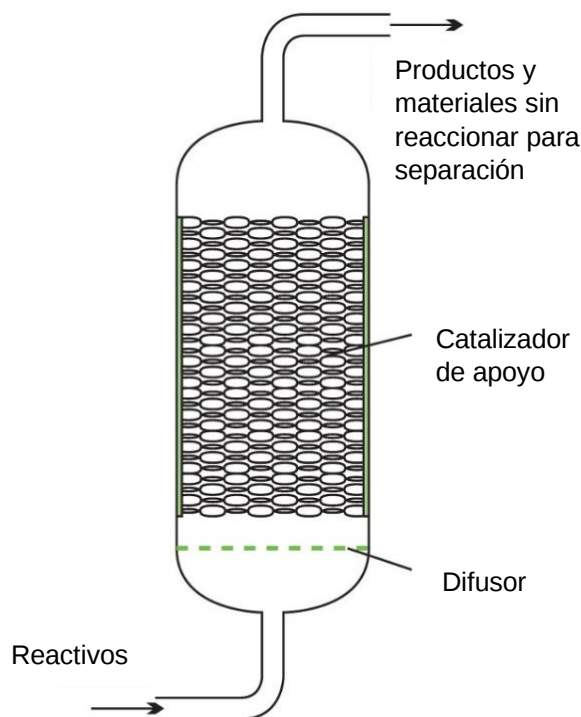
### **Lecho fijo**

Los reactores de lecho fijo son fáciles de diseñar y operar, lo que los convierte en la solución más simple disponible. Debido a esto, a menudo se utilizan en la pirólisis con fines de investigación. Sin embargo, no permiten una buena distribución del calor en comparación con otros reactores, también existen otras limitaciones, como los tamaños de partículas irregulares, las formas de la materia prima plástica que pueden causar problemas de alimentación durante el proceso continuo y la baja conductividad térmica de los plásticos que resulta en un gran gradiente de temperatura [69], [75], [104], [108], [126].

La materia prima se coloca dentro del reactor, el cual es calentado externamente, por lo general utilizando un horno eléctrico. Antes de dar inicio al experimento, el reactor se purga con el gas de acarreo, como nitrógeno u otro gas inerte, el flujo se mantiene durante el proceso para asegurar una atmósfera libre de oxígeno y para sacar los productos gaseosos de la pirólisis del reactor, por lo que el tiempo de residencia es de unos pocos segundos a un minuto [42], [75], [126].

El reactor de lecho fijo se caracteriza por una baja rampa de calentamiento ( $5 - 25 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ ), como consecuencia de su bajo coeficiente de transferencia de calor. Por lo tanto, cuando se prueba una masa de muestra más grande, el material se descompone a diferentes temperaturas debido a que la temperatura no es uniforme en la muestra [42], [115], [126].

Los reactores de lecho fijo se utilizan principalmente para determinar las especificaciones dominantes que afectan a los productos de pirólisis y, en ciertos casos, los reactores de lecho fijo simplemente se utilizan como el reactor de pirólisis secundario, ya que los productos de la pirólisis primaria, que son principalmente líquidos y gases, pueden ser introducidos fácilmente en el reactor de lecho fijo, o en otras situaciones, los productos son transportados por el gas inerte y luego se procesan de manera descendente por medio de sistemas como el proceso de reformado secundario o la condensación directa [69], [75], [104], [115]. A continuación, se presenta un diagrama de un reactor de lecho fijo.



**Figura 24.** Diagrama de un reactor de lecho fijo [127].

### Lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado consiste en un espacio inerte que incluye un lecho compuesto principalmente por partículas de arena cristalina utilizadas como material del lecho, contenido en una cámara de columna cilíndrica a través de la cual fluye un gas inerte desde abajo a una velocidad suficiente para mantener el comportamiento del lecho como un fluido, las partículas de arena se fluidifican ajustando el flujo de gas. El distribuidor de gas es una placa perforada, los residuos plásticos se introducen directamente al lecho fluidizado a través de un tornillo y se calientan a la temperatura establecida. El gas generado pasa a través de un ciclón que captura partículas sólidas, para después enfriarse en un sistema de condensación, donde se recolectan los productos condensables. Los vapores no condensables se pueden limpiar, presurizar y almacenar posteriormente.

Por lo tanto, los reactores de lecho fluidizado se han utilizado generalmente para la pirolisis de residuos plásticos, ya que proporcionan una excelente transferencia de calor y masa con una distribución de temperatura estable y homogénea, dando tiempos de residencia más cortos y una gama de productos más uniforme,

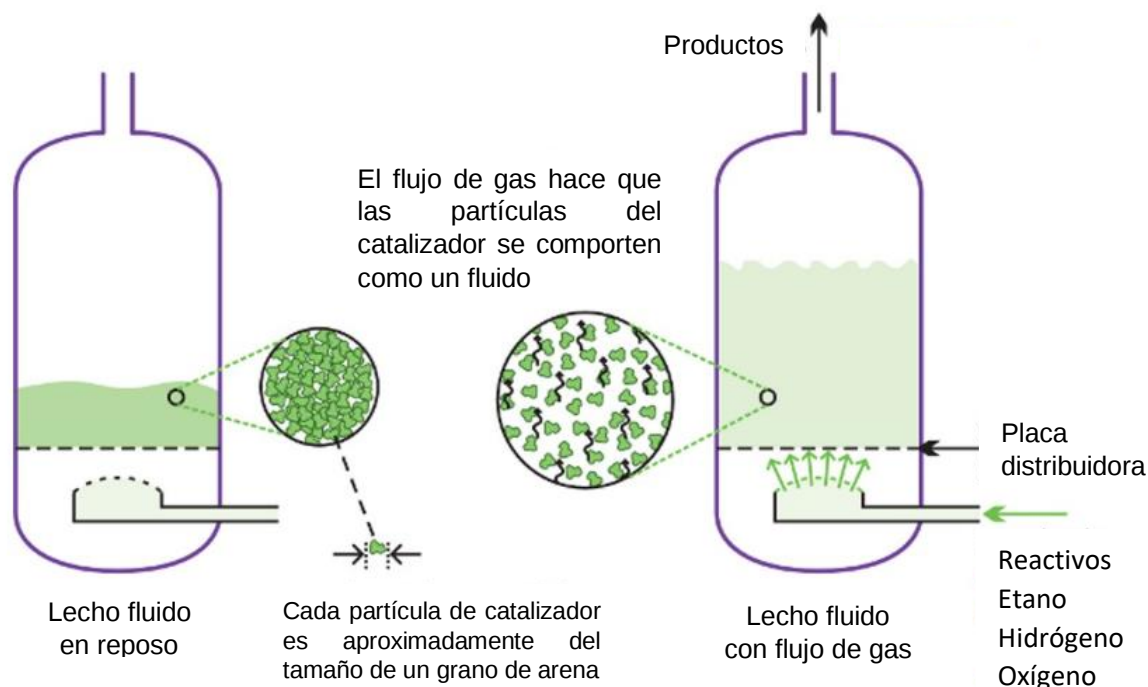
también esta tecnología muestra ser madura, una buena solución y particularmente atractiva para este proceso. Otro aspecto importante es que estos reactores son el enfoque más eficiente para la pirólisis. En este reactor, los residuos plásticos se suspenden en un medio de transferencia de calor por convección y se someten a pirólisis.

Estos reactores se caracterizan por altas rampas de calentamiento, excelente transferencia de calor y masa, buena mezcla de la materia prima, así como una temperatura relativamente estable en todo el reactor y una composición de productos consistente. Una ventaja notable es el problema que se presenta en los lechos fijos, la transferencia de calor ineficiente para el craqueo de los polímeros debido a la baja conductividad térmica del plástico y la alta viscosidad, se resuelve, ya que el gas fluidificante pasa a través de las partículas de la materia prima, por lo tanto, hay un mejor acceso y mezcla con el fluido y, por ende, proporciona una mayor área superficial de contacto para que se produzca la reacción, reduciendo la inestabilidad de las condiciones del proceso con una buena transferencia de calor. Además, es más flexible que otros reactores debido a la posibilidad de operar en proceso continuo.

Por lo tanto, estos reactores se utilizan comúnmente para describir la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia en el comportamiento y los productos de la pirólisis. Normalmente, los reactores de lecho fluidizado se usan para analizar el comportamiento de la pirólisis rápida (o pirólisis flash) y para estudiar el craqueo secundario del producto líquido en tiempos de residencia más largos.

Además, a pesar de que estos reactores han sido ampliamente utilizados en estudios de laboratorio, no son regularmente utilizados a escala industrial para la pirólisis de residuos sólidos, ya que presentan complicaciones cruciales. Las razones son el pequeño tamaño del material que debe proporcionarse para que flote en el fluido, si el proceso no está bien controlado puede sufrir defluidización, la separación del residuo sólido del material del lecho, junto con su calentamiento externo y recirculación, es complicado. Por lo tanto, este reactor rara vez se utiliza en proyectos de gran escala.

Adicionalmente, el reactor de lecho fluidizado es el mejor para realizar la pirólisis catalítica debido a la reutilización del catalizador sin necesidad de descargar. También es más flexible que los reactores batch, ya que se puede utilizar en procesos de operación continua. A continuación, se muestra un diagrama de un reactor de lecho fluidizado.



**Figura 25.** Diagrama de un reactor de lecho fluidizado [127].

[42], [69], [75], [104], [108], [109], [115], [126]

### Lecho cónico

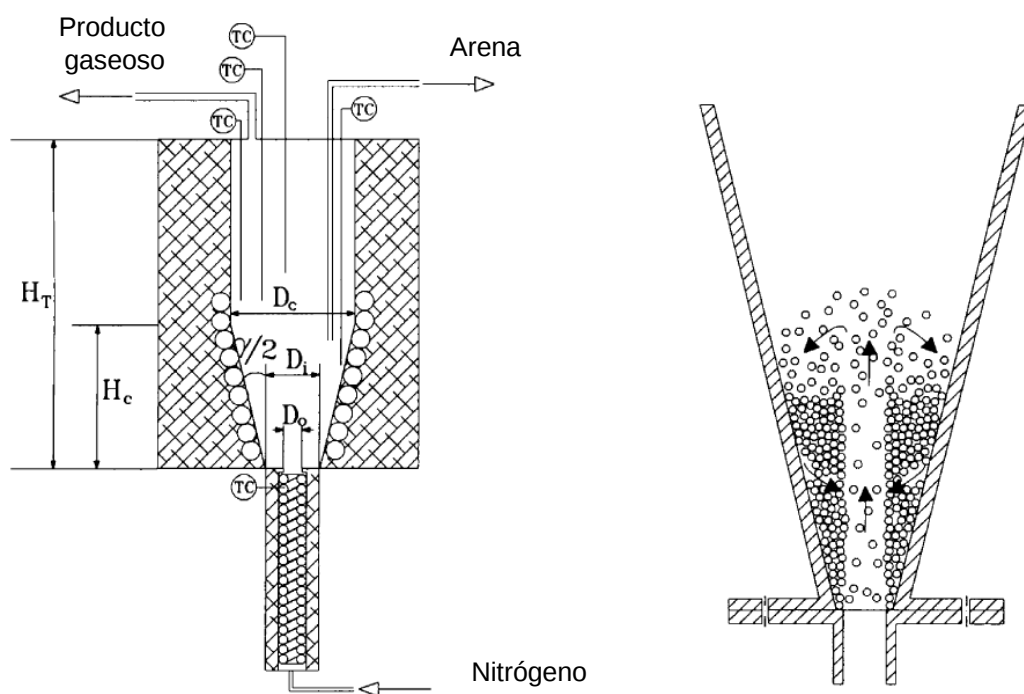
Esta configuración particular le da al reactor una forma cónica en la parte inferior. Los lechos cónicos son una alternativa al lecho fluidizado, ya que proporciona una buena mezcla y son adecuados para el manejo de partículas de textura irregular, partículas finas, sólidos pegajosos, partículas con una amplia distribución de tamaño y densidad, sin problemas de segregación o des fluidización [42], [104], [108], [126].

El reactor de lecho cónico presenta condiciones interesantes para la pirólisis de desechos plásticos debido a la baja segregación del lecho y menor desgaste en comparación con el lecho fluidizado. En este tipo de reactor, los residuos plásticos se funden a medida que se introducen en el reactor y proporcionan un recubrimiento uniforme alrededor de las partículas de arena debido a su movimiento cíclico. El contacto vigoroso entre las fases de gas-sólido mejora la transferencia de calor y masa entre fases, y la colisión entre las partículas en el tubo de salida aumenta la velocidad de calentamiento del sólido, permitiendo alcanzar la isothermicidad del lecho. Estas características mejoran el recubrimiento uniforme de las partículas de arena con plásticos fundidos y el intenso movimiento sólido de las partículas. Por lo tanto, el sólido patrón de flujo y la acción de la tubería disminuye la formación de aglomerados de partículas sólidas (arena) con

plástico derretido, evitando problemas de defluidización del lecho, incluso en condiciones severas cuando se manipulan partículas sólidas muy pegajosas. El diseño del lecho es particularmente adecuado para la pirólisis a baja temperatura para obtener cera [42], [104], [108], [126].

Además, el movimiento de sólidos y las altas velocidades de transferencia de calor hacen que este reactor sea adecuado para la pirólisis flash. También, otra característica interesante de estos lechos para la pirólisis de plásticos es que el sistema tiene una gran versatilidad con respecto al flujo de gas, lo que permite operar con un corto tiempo de residencia del gas en el reactor, minimizando las reacciones secundarias [42], [126].

Sin embargo, se han encontrado diversos retos técnicos que operan con este reactor, tales como la recolección de productos (sólidos y líquidos), haciéndolo menos favorable. Además, su diseño complejo requiere el uso de muchas bombas en el sistema, lo que lo hace menos conveniente debido al alto costo de operación que implica [104]. A continuación, se presenta un esquema de un reactor de lecho cónico.



**Figura 26.** Diagrama de un reactor de lecho cónico [128].

### Horno rotatorio

Los hornos rotatorios son más eficientes que los reactores de lecho fijo en términos de calentamiento de la materia prima, pero debido al bajo rendimiento de estos hornos, el uso de este tipo de reactor ha disminuido y se ha cambiado a mejores configuraciones (como el lecho fluidizado) en el ámbito de la investigación. Sin embargo, este es el único tipo de reactor que se ha llevado a cabo con éxito a escala industrial por ser una solución práctica. Otra característica que destacar es la sencillez de la preparación de residuos como materia prima para el proceso de pirólisis. Las plantas de reciclaje convencionales utilizan varios dispositivos sofisticados y costosos para clasificar y separar las diferentes materias primas, pero en los hornos rotatorios los desechos sólidos de distintos tamaños, formas y poderes caloríficos pueden alimentarse en un proceso continuo o discontinuo, esto permite un amplio uso de este reactor. Los hornos rotatorios tienen una mejor transferencia de calor al material que los lechos fijos, y su operación es menos complicada que la de los lechos fluidizados [108], [115], [126].

Otra importante característica es su largo tiempo de residencia que da lugar a un amplio espectro de productos debido a los grandes gradientes de temperatura a lo largo del reactor. Este parámetro determina la energía recibida a una rampa de calentamiento determinada que, en estos casos, suele ser en función del flujo volumétrico promedio y de la velocidad de rotación del horno. La lenta rotación de un horno inclinado permite una buena mezcla de los residuos. Los reactores de horno rotatorio se utilizan principalmente en la pirólisis convencional debido a su baja rampa de calentamiento con porciones significativas de producto. El tiempo de residencia puede ser de hasta una hora y las rampas de calentamiento no superan los  $100 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  [108], [115], [126].

Esto se debe a que, durante el proceso, sólo la pared puede proporcionar transferencia de calor desde el exterior hasta el material en el interior del reactor, la limitada superficie de la pared distribuida a la masa de materia prima y el grosor de las partículas resultan en una baja rampa de calentamiento. Los hornos rotatorios se calientan externamente con gas [109], [115].

Además, este reactor tiene varias ventajas sobre otros tipos, como el ajuste flexible del tiempo de residencia simplificando la operación en las condiciones óptimas del proceso, el gran canal para el flujo de residuos permite proporcionar diferentes materiales, por lo tanto, no se requiere de un amplio pretratamiento de los residuos, la lenta rotación de un horno inclinado favorece la buena mezcla de los residuos, permitiendo obtener productos pirolíticos más uniformes y el mantenimiento es sencillo. La principal ventaja es la rotación de la cámara de pirólisis, ya que garantiza el giro continuo y mezcla de los residuos plásticos, por lo que el material se combina constantemente de manera homogénea [109], [115], [126].

## Batch y semi-batch

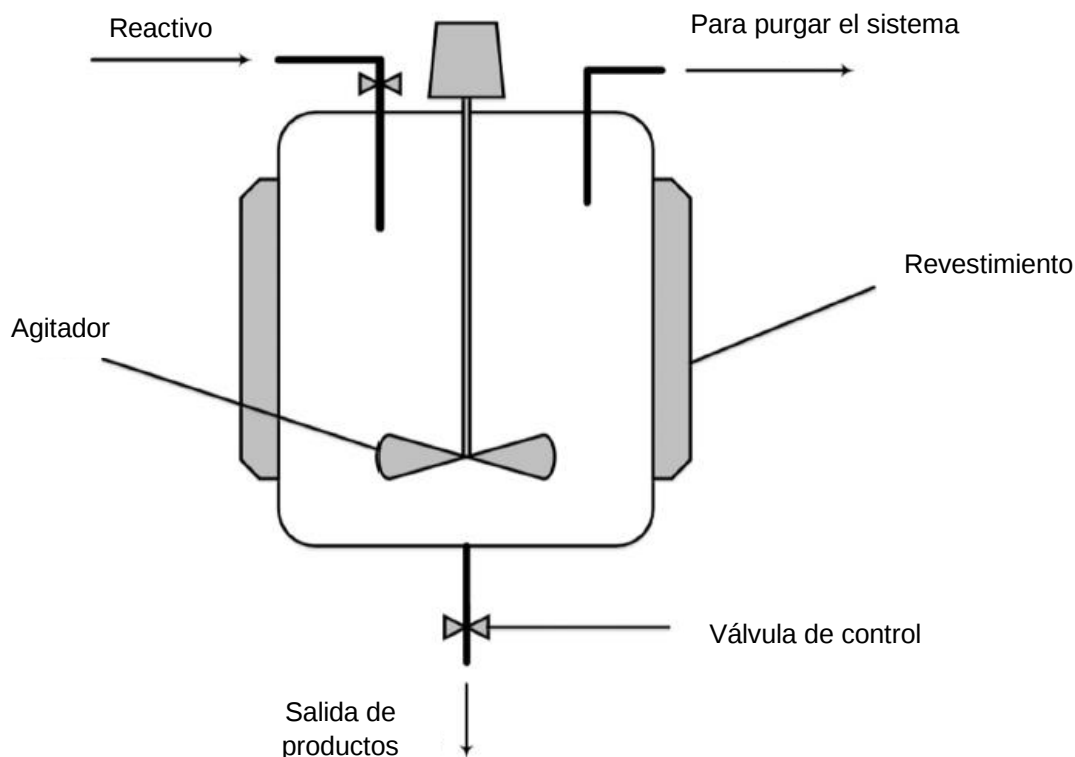
Es el tipo de reactor más simple. El reactor batch es básicamente un sistema cerrado sin entradas ni salidas de reactivos o productos mientras se lleva a cabo la reacción. El material se coloca en un contenedor con los reactivos, se introducen dentro del reactor en lotes para la pirólisis al inicio del proceso y se deja que la reacción continúe hasta que alcance el nivel de conversión deseado. Una ventaja es el alto grado de conversión que se puede lograr con un largo tiempo de residencia. Sin embargo, las desventajas son la variabilidad del producto de un lote a otro, los altos costos de mano de obra por lote y la dificultad de la producción a gran escala.

Por otro lado, los reactores semi-batch permiten la adición de reactivos y la remoción del producto simultáneamente. En este reactor se extraen los productos de un extremo de manera continua una vez que se generan y las materias primas se introducen por el otro extremo del reactor. La flexibilidad de agregar reactivos a lo largo del tiempo es una ventaja adicional en términos de selectividad de reacción. La desventaja es similar con el reactor batch en términos de costo de mano de obra, por lo que es más apropiado para la producción a pequeña escala.

Los reactores batch y semi-batch están equipados con un tanque de agitación, en el que continuamente se agregan reactivos y se retiran productos, el agitador funciona a diferentes velocidades y la agitación de la mezcla de reacción es una mejor opción, ya que claramente proporciona una mejor combinación (de plásticos y catalizadores) y transferencia de calor y masa, mejorando el rendimiento de aceite, tal como lo menciona [95].

Los reactores batch y semi-batch se prefieren aplicar principalmente a fines de investigación a escala de laboratorio debido a la capacidad de controlar los parámetros de operación sin esfuerzo y a su simple diseño.

En conclusión, los reactores batch y semi-batch son excelentes reactores para ser utilizados en la pirólisis térmica a escala de laboratorio ya que los parámetros pueden ser sencillamente manipulados, pero la operación batch no es apropiada para la producción a gran escala debido a que se requiere un alto costo de operación para la recarga de la materia prima. A continuación, se presenta un diagrama de un reactor batch con agitador.



**Figura 27.** Diagrama de un reactor batch [104].

[69], [104], [125], [126]

### **Tubular y tipo tornillo**

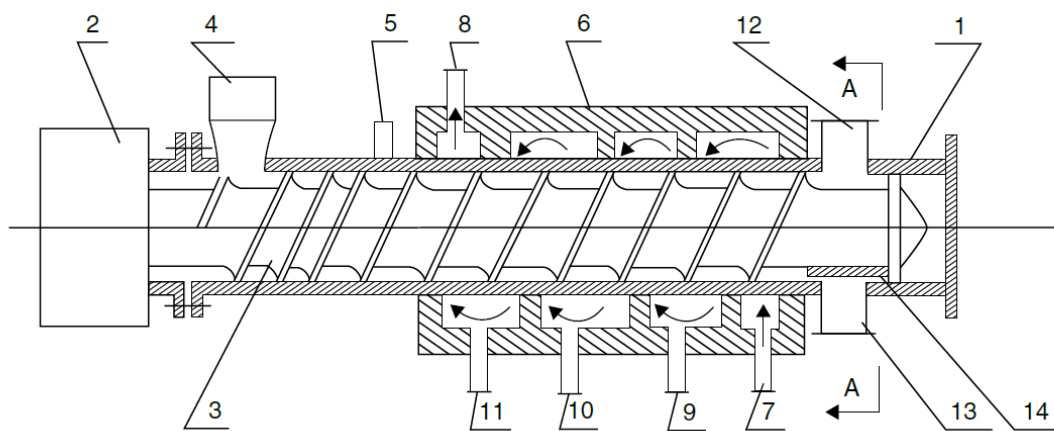
Los reactores tubulares poseen paredes fijas en forma de tubo, en los cuales, los materiales se mueven en el interior por distintos mecanismos, el más conocido es el de tipo tornillo. El pirolizador de tipo tornillo, con su bajo costo de operación y construcción, tiene grandes expectativas para el futuro y posee potencial para utilizarse en el procesamiento de desecho plástico. A escala pequeña y moderada, el reactor tubular puede ser competitivo. La pirólisis en el reactor de tipo tornillo se ha utilizado para el procesamiento continuo, que se considera un sistema de reacción preferido para la comercialización industrial.

En este tipo de reactor, hay una extrusora para atornillar la materia prima del alimentador en un ambiente libre de oxígeno. El reactor es calentado por fuentes de calor externas. En una pirólisis, donde se emplee un reactor de tipo tornillo, se provee de una cinta transportadora con modos de calentamiento internos y externos. Tiene una configuración especial de operación continua y para la remoción del coque formado durante el proceso, el cual es un obstáculo para la transferencia de calor. Los residuos sólidos y los productos de pirólisis son separados y recolectados del otro extremo de la extrusora. Es fácil diseñar y operar un reactor tubular, si se conoce el coeficiente de transferencia de calor,

debido a su simplicidad y seguridad. Este reactor ha demostrado ser útil para el craqueo térmico de desechos plásticos.

La alta viscosidad de los plásticos no es un problema para el flujo en el reactor de tipo tornillo, debido a que el material es impulsado por el motor externo. El plástico fundido o incluso las partículas sólidas de plástico se pueden introducir al reactor. El pequeño diámetro de la extrusora y la buena mezcla de los materiales hacen que el gradiente de temperatura radial sea insignificante, logrando una buena velocidad de transferencia de calor y control de la temperatura de pirólisis con estos reactores. La velocidad de alimentación se puede controlar ajustando la velocidad de rotación de la extrusora, que también determina el tiempo de residencia de los plásticos.

El sistema de tipo tornillo puede reducir el sobre-craqueo de los materiales y genera una gama de productos líquidos comparativamente estrecha que puede ser fácilmente reformada en una etapa posterior para producir gas hidrógeno. Las principales ventajas de estos reactores se relacionan al fácil manejo de polímeros y su flexibilidad. En seguida se muestra un diagrama de un reactor tipo tornillo.



**Figura 28.** Pirolizador tipo tornillo. 1) recipiente horizontal; 2) caja de engranajes; 3) eje del tornillo; 4) tolva; 5) boquilla para balance; 6) calentamiento de la cubierta; 7) entrada del gas de calentamiento; 8) salida del gas de calentamiento; 9-11) tuberías de drenaje; 12) salida del gas volátil; 13) descarga del residuo sólido; 14) deflector. [109].

[42], [69], [75], [109], [115]

### Ventajas y desventajas

Cada reactor presenta sus ventajas, así como sus desventajas, las cuales son resumidas y presentadas en la Tabla 10.

| Reactor                 | Ventajas                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Desventajas                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Lecho fijo</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diseño simple y construcción.</li> <li>• Baja inversión y mantenimiento.</li> <li>• Utilizado preferentemente a escala laboratorio.</li> <li>• Fácil identificación de parámetros dominantes que afectan los productos de pirólisis.</li> </ul>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja transferencia de calor.</li> <li>• No apto para escala industrial.</li> <li>• La temperatura y descomposición no son uniformes.</li> <li>• Pobre contacto con catalizador.</li> <li>• Dificultad para operar en continuo.</li> </ul>                                      |
| <b>Lecho fluidizado</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta transferencia de calor.</li> <li>• Proceso continuo.</li> <li>• Excelente contacto entre el plástico y el catalizador.</li> <li>• Temperatura constante (isotermicidad).</li> <li>• Buena mezcla del material y una estrecha distribución de productos.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta inversión y costo de mantenimiento.</li> <li>• Erosión y desgaste del reactor.</li> <li>• Difícil separación de productos, material del lecho y catalizador.</li> <li>• No es común su aplicación a escala industrial.</li> <li>• Problemas de defluidización.</li> </ul> |
| <b>Lecho cónico</b>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta transferencia de calor.</li> <li>• Proceso continuo.</li> <li>• Corto tiempo de residencia.</li> <li>• Excelente mezcla del material.</li> <li>• Bueno para procesar distintos tamaños de partícula.</li> </ul>                                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diseño complicado.</li> <li>• Dificultad para la alimentación y circulación del catalizador.</li> <li>• Desgaste del sistema de reacción.</li> <li>• Complicada separación de productos.</li> </ul>                                                                            |
| <b>Horno rotatorio</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Buen calentamiento y mezcla de materia prima.</li> <li>• Mantenimiento simple.</li> <li>• La materia prima no requiere pretratamientos.</li> <li>• Uso industrial, proceso continuo y de fácil diseño.</li> </ul>                                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidad de calentamiento lenta.</li> <li>• No apto para pirólisis rápidas o flash.</li> </ul>                                                                                                                                                                                |

|                                |                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Batch y semi-batch</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fácil operación.</li> <li>• Sencillo control de parámetros.</li> <li>• Buenos resultados a escala laboratorio.</li> <li>• Diseño simple.</li> </ul>                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Proceso discontinuo.</li> <li>• No apto para escala industrial.</li> <li>• Alto costo de operación.</li> </ul>                                                                   |
| <b>Tubular y tipo tornillo</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sencillo diseño y construcción.</li> <li>• Buena transferencia de calor.</li> <li>• Proceso continuo.</li> <li>• Buena mezcla del material y contacto de catalizador.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Erosión del sistema (tornillo y reactor).</li> <li>• Influencia del tamaño de partícula.</li> <li>• Mantenimiento moderado-alto.</li> <li>• Pretratamiento requerido.</li> </ul> |

**Tabla 10.** Ventajas y desventajas de los distintos reactores utilizados en pirólisis de desechos plásticos [42], [63], [68], [115].

Para la investigación se eligió el reactor tubular, debido a su simple diseño y fácil operación, además de brindar buenos rendimientos de productos y transferencias de calor.

## 2.6 Cinética química

Uno de los conceptos básicos en química es el de una reacción química, en la que una sustancia (o grupo de sustancias) se transforman en otras, para lo cual, se requiere de un reordenamiento de electrones de enlace entre los átomos que componen a las sustancias. Para estudiar la rapidez con que tienen lugar estas reacciones químicas, los factores que influyen y sus mecanismos de reacción, se encuentra una rama de la fisicoquímica que se conoce como cinética química. “Cinética” (procedente del griego, kinetikos = en movimiento) tiene la connotación de movimiento o cambio [129]–[131].

### Conceptos fundamentales de cinética

La termodinámica se ocupa del cambio de energía general entre los reactivos (estado inicial) y los productos (estado final) de un proceso o reacción, sin intentar señalar las etapas de paso, ni la rapidez con que se alcanza el equilibrio. Por consiguiente, la termodinámica no trata el tema de las velocidades de reacción. La cinética complementa a la termodinámica al proporcionar información de la velocidad y mecanismo de transformación de reactivos en productos [130], [132].

### Velocidad de reacción

La cinética química utiliza el tiempo como variable, también utiliza un concepto, denominado velocidad de reacción, que depende de la naturaleza de las sustancias, temperatura, y concentración de los reactivos. El aumento de la concentración inicial origina una aceleración en la velocidad. Esta no permanece constante durante el proceso de transformación, sino que es máxima al comienzo y decrece a medida que se consumen los reactivos. Estos estudios proporcionan información relevante sobre la manera detallada en que transcurre la reacción química [129]–[131].

La velocidad de una reacción química se define como un cambio en el número de moléculas o la concentración del reactivo o producto por unidad de tiempo y a menudo se ve influenciada por la presencia de otras sustancias añadidas deliberada o accidentalmente a la mezcla de reacción. Por lo tanto, las dimensiones de la velocidad deben ser las de concentración dividida por el tiempo. Se expresa en términos de desaparición o aparición de cualquiera de los reactivos o productos de la reacción [131]–[133]. Una reacción se puede escribir como:



#### Ecuación 1.

Mientras que la velocidad de una reacción se expresa como:

$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{dn_R}{dt} = \frac{dn_P}{dt}$$

**Ecuación 2.**

Donde  $dn_R$  y  $dn_P$  son los cambios en el número de moléculas del reactivo y producto, respectivamente, para un pequeño intervalo  $dt$ .

La velocidad instantánea de consumo de uno de los reactivos en un momento determinado está dada por la velocidad de disminución de la concentración de A (reactivo) o el aumento de la concentración de B (producto), lo que significa que la concentración de A se reduce a medida que se consume A, por lo que la velocidad se expresa como  $-d[A]/dt$ , o en el caso de la concentración de B aumente como  $+d[B]/dt$  [129], [131], [132], [134]. Otra manera de mostrar esta explicación es en términos de concentraciones molares:

$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

**Ecuación 3.**

Donde  $-\frac{d[R]}{dt}$  es la velocidad de consumo del reactivo (denotado como R) y  $+\frac{d[P]}{dt}$  la velocidad de formación del producto (denotado como P), note la diferencia en signo.

La velocidad depende de la concentración de cada uno de los elementos que reaccionan, de manera que la velocidad de una reacción ( $v$ ) es proporcional a la concentración (de los reactivos) elevada a una potencia determinada [129], [131], [134].

$$v = k[A][B]$$

**Ecuación 4.**

A volumen constante, la velocidad de una reacción general,  $A + B \rightarrow C + D$  en términos de concentración molar del reactivo o producto se puede dar como

$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

$$\text{Velocidad de reacción} = \left[ \begin{array}{c} \text{Disminución de la} \\ \text{concentración molar} \\ \text{de un reactivo} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Aumento de la} \\ \text{concentración molar} \\ \text{de un producto} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right]$$

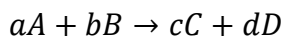
**Ecuación 5.**

[131]

**Ecuación de velocidad y constante de velocidad (k)**

La ecuación matemática que relaciona las concentraciones y el tiempo se llama ley o ecuación de velocidad [132].

Si se considera una reacción general, tal y como se muestra:



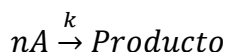
**Ecuación 6.**

Donde  $cC + dD$  son los productos, A y B son los reactivos que sumados dan los productos, a y b representan los coeficientes de la ecuación balanceada. La ecuación de velocidad generalmente se representará en términos una constante por alguna función de las concentraciones de A y B y la velocidad es proporcional a  $[A]^x \times [B]^y$ , la expresión de ecuación de velocidad generalmente se escribe en la forma:

$$velocidad(v) = k[A]^x[B]^y \dots$$

**Ecuación 7.** Ley de velocidad general.

Donde  $x$  y  $y$  son los exponentes en las concentraciones de A y B, respectivamente,  $k$  se le denomina constante de velocidad y los exponentes  $x$  y  $y$  se denominan orden de reacción con respecto a A y B, respectivamente. El orden de reacción general de la reacción es la suma de los exponentes  $x$  y  $y$ . Para una reacción



**Ecuación 8.**

La velocidad está relacionada con la concentración de A con la siguiente forma diferencial de ecuación

$$Velocidad = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

**Ecuación 9.**

O también

$$\log\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \log k + n \log[A]$$

**Ecuación 10.**

Donde  $k$  es la constante de velocidad. La velocidad se determina dibujando un gráfico entre la concentración y el tiempo y tomando la pendiente correspondiente a una concentración. Si se tiene los valores de las velocidades para varias concentraciones, se puede encontrar el orden de reacción trazando el  $\log(velocidad)$  contra  $\log(concentración)$ . La pendiente de la línea recta obtenida

de la gráfica da el orden de reacción  $n$ , mientras que la intersección da  $\log(k)$ . De esta manera, se puede determinar el orden y la constante de velocidad.

El coeficiente  $k$  se conoce como la constante de velocidad de la reacción a una temperatura dada, que relaciona la velocidad con los términos de concentración y es independiente de las concentraciones, pero depende de la temperatura. Una ecuación experimentalmente determinada de este tipo se denomina la ecuación de velocidad de la reacción. Más formalmente, una ecuación de velocidad es una ecuación que expresa la velocidad de una reacción en función de las concentraciones de todas las especies presentes en la ecuación química general de la reacción en algún momento:

$$v = f([A], [B], \dots)$$

**Ecuación 11.**

Una aplicación práctica de una ecuación de velocidad es que, una vez que se conoce la ecuación y el valor de la constante de velocidad, se puede predecir la velocidad de una reacción a partir de la composición de la mezcla. Cuando los reactivos están presentes en sus concentraciones unitarias

$$Velocidad = k$$

**Ecuación 12.**

Por lo tanto, la constante de velocidad es la velocidad de una reacción cuando las concentraciones de los reactivos son unidad. La constante de velocidad bajo estas condiciones también se conoce como la velocidad específica o el coeficiente de velocidad. Se puede determinar la constante de velocidad para cualquier reacción:

1. Ya sea midiendo la velocidad de la reacción a concentraciones unitarias de los reactivos.
2. O conociendo la velocidad a cualquier concentración del reactivo utilizando la relación

$$Constante\ de\ velocidad = Velocidad / [A]^x [B]^y$$

**Ecuación 13.**

[131]–[134].

Las unidades de la constante de velocidad ( $k$ ) dependen del orden de la reacción y se resuelven de la siguiente manera

- Reacción de primer orden:

$$velocidad = k[reactivo]$$

$$k = velocidad / [reactivo]$$

$$\text{Unidades de } k \text{ son, por lo tanto, } \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ tiempo}^{-1}}{\text{mol dm}^{-3}}$$

- Reacción de segundo orden:

$$velocidad = k[reactivo]^2$$

$$k = velocidad/[reactivo]^2$$

Unidades de k son, por lo tanto,  $\frac{mol\ dm^{-3}tiempo^{-1}}{mol^2\ dm^{-6}}$

- Reacción de orden cero:

$$velocidad = k$$

Unidades de k son, por lo tanto,  $mol\ dm^{-3}tiempo^{-1}$ .

[135]

### Medición y clasificación de las velocidades de reacción

La concentración del reactivo muestra una disminución suave con el tiempo, y la velocidad de reacción describe con que rapidez se produce esta disminución. La concentración de reactivo que permanece en varios momentos es la cantidad fundamental que requiere medición en cualquier estudio cinético.

| Tipo de reacción     | Lapso de tiempo para aparente terminación | Vida media               |
|----------------------|-------------------------------------------|--------------------------|
| Velocidad muy rápida | Microsegundos o menos                     | $10^{-12}$ a $10^{-6}$   |
| Rápida velocidad     | Segundos                                  | $10^{-6}$ a 1 segundo    |
| Moderada velocidad   | Minutos u horas                           | 1 a $10^3$ segundos      |
| Velocidad lenta      | Semanas                                   | $10^3$ a $10^6$ segundos |
| Velocidad muy lenta  | Semanas o años                            | $> 10^6$ segundos        |

**Tabla 11.** Velocidades de reacción y sus unidades.

Las reacciones de primer orden son las únicas en las que la vida media es independiente de la concentración.

[135]

### Orden de reacción

La potencia a la cual se eleva la concentración de una especie (un producto o un reactivo) en una ecuación de velocidad de este tipo es el orden de la reacción con respecto a esa especie. En una reacción con la ecuación de velocidad como la Ecuación 7, los exponentes  $x$  y  $y$  son llamados el orden de la reacción con respecto a A y B, respectivamente, en el caso de la Ecuación 4 es de primer orden en A y B. El orden general de la reacción (con una ecuación de velocidad como en la Ecuación 7) es la suma de todos los exponentes  $x$  y  $y$  en la expresión de la ecuación de velocidad y esto dice cómo responde la velocidad a los cambios en la concentración absoluta a una concentración relativa constante. Por lo tanto, la

ecuación de velocidad en la Ecuación 4 es de segundo orden general. Los exponentes pueden ser establecidos estudiando la reacción utilizando diferentes concentraciones iniciales, es posible determinar si duplicando la concentración de A duplica la velocidad de la reacción. De ser así, entonces la reacción debe ser de primer orden en A, si el valor de  $x$  es 1. Sin embargo, si duplicando la concentración de A cuadruplica la velocidad, es claro que  $[A]$  debe tener un exponente de 2, y la reacción es de segundo orden en A. Una ecuación de velocidad de orden cero tiene una velocidad que es independiente de la concentración del reactivo. El orden individual no sólo dice qué tan sensible es el sistema a los cambios en la concentración de cada especie, sino que también puede sugerir el mecanismo químico de la reacción. Una ecuación de velocidad proporciona la molecularidad de la reacción (el número de moléculas requeridas para formar el estado de transición), que suele ser el mismo que el orden general de la reacción [132]–[134].

| Orden de reacción | Unidades de la constante de velocidad       | Función de la concentración igual a $kt$ |
|-------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|
| 0: Orden cero     | $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$          | $x$                                      |
| 1: Primer orden   | $\text{s}^{-1}$                             | $\ln \left\{ \frac{a}{a-x} \right\}$     |
| 2: Segundo orden  | $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | $\frac{x}{a(a-x)}$                       |

**Tabla 12.** Dependencia con el orden de reacción de las unidades de la constante de velocidad y de la función de la concentración que expresa  $kt$ .

[129]

### Ecuaciones de velocidad integradas

Debido a que las ecuaciones de velocidad son ecuaciones diferenciales, se deben integrar si se quiere encontrar las concentraciones en función del tiempo [134].

| Orden | Ecuación diferencial            | Ecuación integrada                       | Gráfica                                        | Expresión de vida media        |
|-------|---------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|
| 0     | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$ | $[A]_t = [A]_0 - kt$                     | $[A]_t$ vs $t$ ,<br>pendiente = $-k$           | $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$   |
| 1     | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$       | $\log_e [A]_t$<br>$= \log_e [A]_0 - kt$  | $\log_e [A]_t$ vs $t$ ,<br>pendiente = $-k$    | $t_{1/2} = \frac{\log_e 2}{k}$ |
| 2     | $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$     | $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ | $\frac{1}{[A]_t}$ vs $t$ ,<br>pendiente = $+k$ | $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$   |

**Tabla 13.** Ecuaciones de velocidad integradas [135].

Principales características de las ecuaciones de velocidad integradas:

- Confirma un previsto orden de la gráfica en cuestión es lineal;
- Una rápida, fácil y precisa manera de determinar  $k$  una vez que se conoce el orden;
- Puede ser utilizado para calcular la concentración en cualquier momento, o el tiempo necesario para que la concentración caiga en una cantidad determinada.

Pero

- Si la reacción no se sigue durante un tiempo suficientemente largo, los gráficos parecerán ser lineales para todos los ordenes, para distinguir los ordenes es vital seguir al menos 60% de la reacción, aunque es posible una conversión inferior al 60% con datos muy precisos;
- Si la velocidad se ve afectada por [Producto] entonces el uso de las expresiones de velocidad integradas puede dar conclusiones completamente erróneas.

[135]

## Ordenes de reacción

La velocidad de una reacción química es aquélla a la que las concentraciones de las sustancias reaccionantes varían con el tiempo, es decir,  $-d[C]/dt$ , donde  $C$  es la concentración del reactivo y  $t$  el tiempo. El signo menos utilizado indica la disminución de la concentración con el tiempo. En el lado izquierdo de una expresión del tipo Ecuación 9, es fundamental que aparezca la primera derivada de la concentración con respecto al tiempo e indispensable la integración de la ecuación diferencial para obtener una expresión que relacione las concentraciones de los reactivos con el tiempo. La dependencia de las sustancias que reaccionan está dada por la ley de acción de masas, que menciona lo siguiente: la velocidad de una reacción en cada instante es proporcional a la concentración de los reactivos con cada concentración elevada a una potencia igual al número de moléculas de cada especie partícipe en el proceso.

Para distinguir distintas proporcionalidades, como  $C_A C_B^2$  y  $C_A^2 C_B$ , que indican las diferentes funciones con la concentración conseguidas a una temperatura constante para diversas reacciones, se utiliza el término orden de reacción, que significa la suma de todos los exponentes a que se encuentran elevadas las concentraciones en la ley de velocidad. Así, cuando la velocidad de una reacción está dada por

$$\frac{-dC}{dt} = k C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3} \dots$$

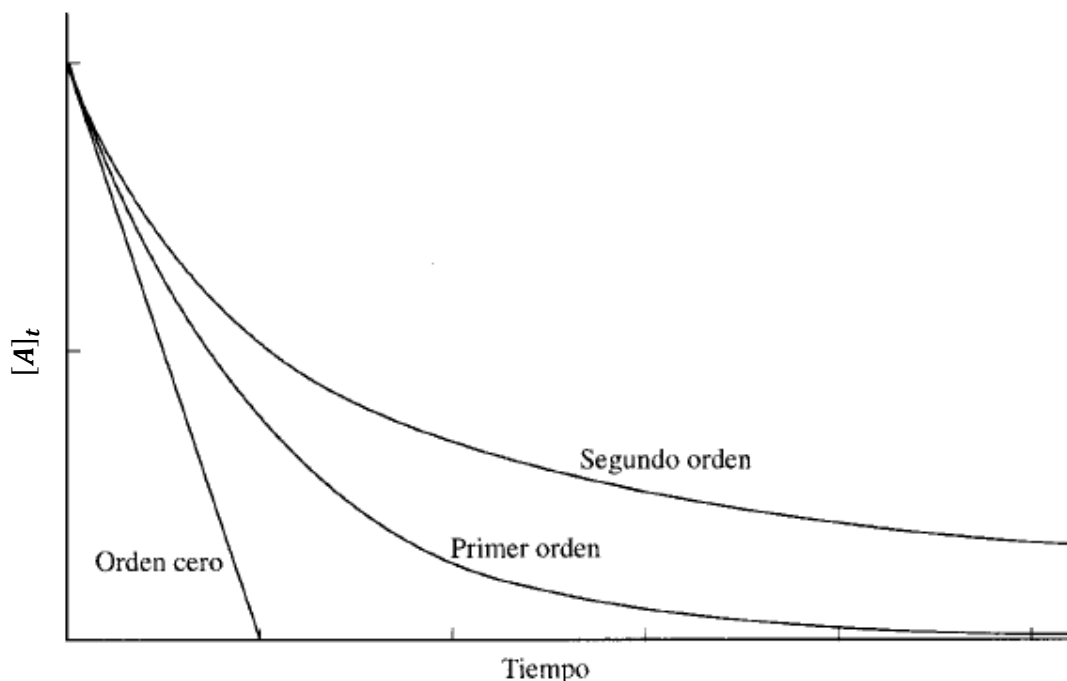
#### Ecuación 14.

Donde  $k$  es una constante, las órdenes de reacción de los constituyentes individuales son  $n_1, n_2, n_3$ , etc., y el orden total,  $n$ , es:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

#### Ecuación 15.

El término orden de reacción se aplica a la dependencia de la velocidad observada con las concentraciones de los reactivos [129], [130]. A continuación, se muestra un gráfico de las diferentes ordenes de reacción.

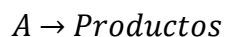


**Figura 29.** Presentación del progreso de reacciones de diferentes órdenes [129].

En seguida, se explica más a detalle las ordenes de reacción de primer orden y orden cero:

#### Reacciones de primer orden

Considere una reacción de primer orden en la que el reactivo A se transforma en productos:



#### Ecuación 16.

Y se conocen las concentraciones del reactivo A tanto iniciales como a un tiempo determinado  $t$ .

$$\text{Inicial: } t = 0 \quad C_A = [A]_0$$

$$\text{Tiempo } t: \quad t = t \quad C_A = [A]_t$$

La velocidad de la reacción en un punto en el tiempo en un instante determinado  $s$ ,  $R_s$ , es la constante de velocidad ( $k$ ) por la concentración del reactivo A elevada a la primera potencia,  $[A]^1$ . Por lo que la velocidad de la reacción en un instante “s” de una reacción de primer orden se escribe de la siguiente manera:

$$R_s = k[A]_s^1$$

**Ecuación 17.**

La velocidad promedio de todas las velocidades instantáneas a lo largo del intervalo de 0 a  $t$  es la velocidad promedio de la reacción y se refiere al cambio en la concentración del reactivo A,  $\Delta[A]$ , sobre el cambio en el tiempo,  $\Delta t$ , como el reactivo A se consume y su concentración disminuye se coloca un signo negativo, también es para que la velocidad promedio sea positiva y el valor de la constante  $k$  sea positivo.

$$\bar{R} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

**Ecuación 18.**

Si en el intervalo sobre el cual estamos tomando todos los promedios, el incremento en el tiempo se hiciera cada vez más chico, la velocidad promedio de reacción se asemejaría cada vez más a la velocidad instantánea de la reacción y, si se hace cada vez menor el incremento, se obtiene la derivada, y esta derivada es igual a la velocidad de la reacción. Según la ley de acción de masas, la velocidad de cualquier reacción monomolecular (Ecuación 16) debe ser en cualquier instante proporcional a la concentración del reactivo A presente en ese momento.

$$\text{velocidad} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$$

**Ecuación 19. Ley de velocidad.**

La Ecuación 19 es una igualdad para cualquier punto en el tiempo y además es una ecuación diferencial que, al resolverla, se obtiene la concentración del reactivo A como una función del tiempo. En la Ecuación 19 se deben separar las variables, reordenándola de tal manera que, todo lo que comprenda a la concentración de A se sitúe de un lado de la ecuación y a lo que involucre el tiempo del otro lado de la igualdad, acomodándose de la siguiente manera:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

**Ecuación 20.**

Se sabe que, en el caso de las reacciones de primer orden, la velocidad de reacción,  $\frac{d[A]_t}{dt}$  es directamente proporcional a la concentración del reactivo.

$$\frac{d[A]_t}{dt} = k[A]_t \quad o \quad \frac{d[A]_t}{[A]_t} = k dt$$

**Ecuación 21.**

Se prosigue a integrar ambos lados de la igualdad de la Ecuación 20, de un lado se integra con respecto a la concentración de A y del otro lado con respecto al tiempo, debido a que k es una constante independiente de t, puede tomarse fuera de la integral.

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt$$

**Ecuación 22.**

En cinética, se sigue el cambio en concentración con el tiempo desde la concentración inicial  $[A]_0$  al inicio de la reacción  $t = 0$  hasta  $[A]_t$  a un tiempo t. Teniendo en cuenta estos límites entre los cuales se debe realizar la integración, se colocan en sus respectivos sitios resultando de la siguiente manera:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

**Ecuación 23.**

Se realiza la integración y se obtiene:

$$\ln([A]) \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -k t \Big|_0^t$$

**Ecuación 24.**

Se evalúan las expresiones en los límites y da como resultado la ley de velocidad integrada para las reacciones de primer orden:

$$\ln([A]_t) - \ln([A]_0) = -k t$$

**Ecuación 25.** Ley de velocidad integrada para reacciones de primer orden.

Otras formas de escribir la ley de velocidad integrada son:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k t \quad o \quad \log \frac{[A]_t}{[A]_0} = \frac{k}{2.303} t$$

**Ecuación 26.**

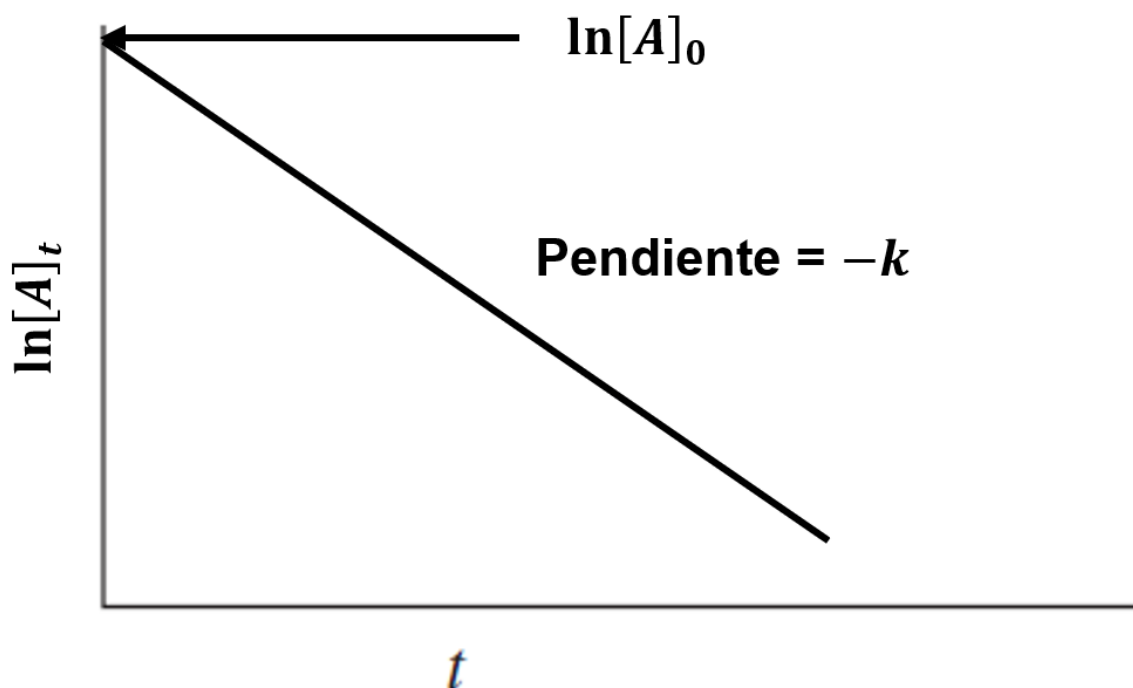
Reordenando la Ecuación 25 de la siguiente manera, toma la forma de la ecuación de una recta.

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

$$y = mx + b$$

**Ecuación 27.**

Se debe considerar que  $[A]_0$  tiene un valor fijo, por lo que es una constante. A partir de la Ecuación 27, puesta en la forma de una ecuación lineal, se consigue una gráfica de eje  $y = \ln[A]_t$  contra eje  $x = t$ , lo que origina una línea recta, con una pendiente  $m = -k$  y donde la intersección en el eje  $y$  es  $b = \ln[A]_0$ . Cuando se construye una gráfica a partir de los datos experimentales, se obtiene una relación lineal y se ajusta a este comportamiento, se tiene una reacción de primer orden. La gráfica se muestra a continuación.



**Figura 30.** Gráfico de la ley de velocidad para las reacciones de primer orden.

### Vida media

La Ecuación 25 escribiéndola como en la Ecuación 26 por propiedades de los logaritmos y colocando exponenciales en ambos lados de la ecuación para eliminar el logaritmo natural quedaría de la siguiente manera:

$$\left( \frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = e^{-kt}$$

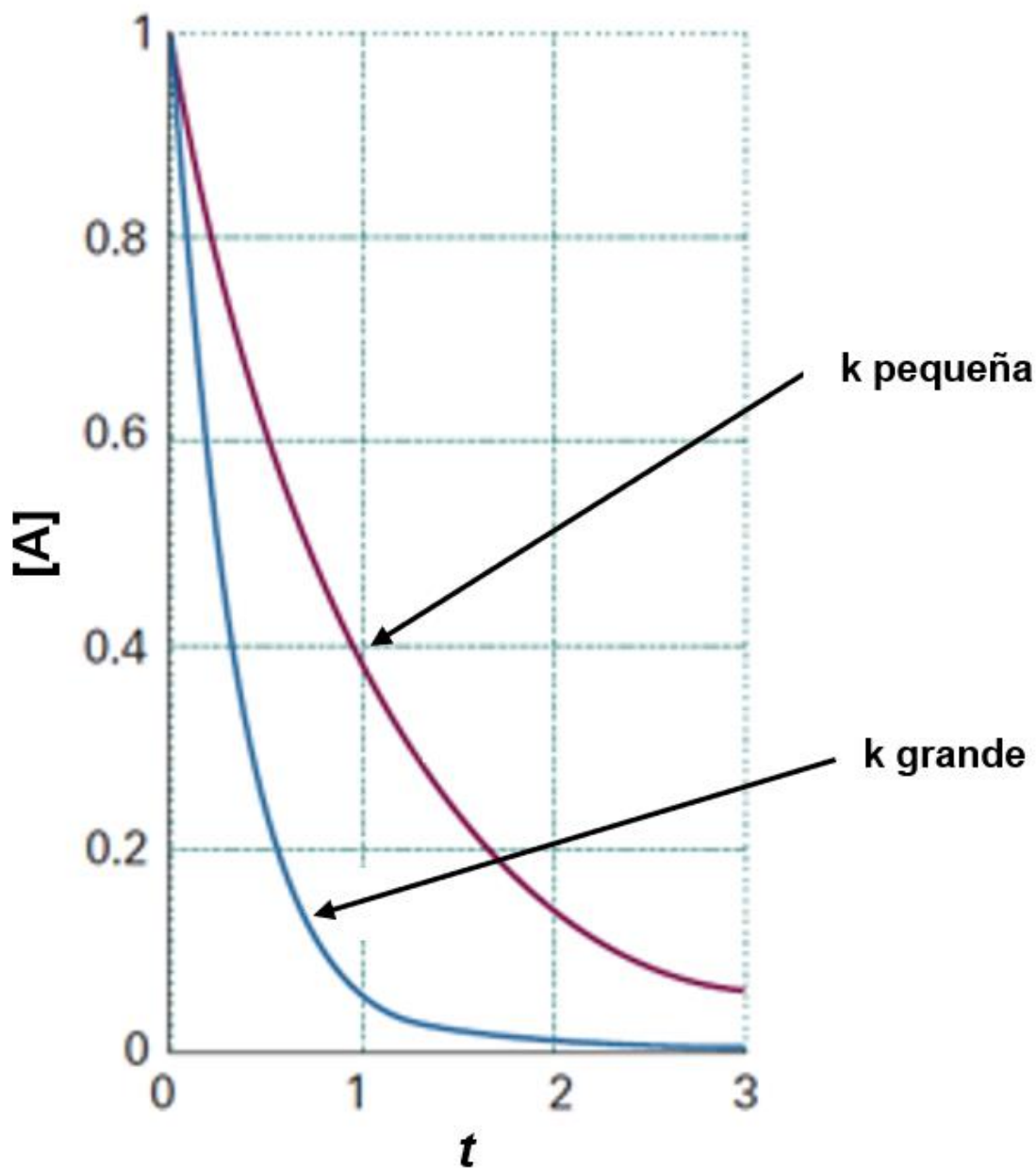
**Ecuación 28.**

Que también se puede escribir de esta forma:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

**Ecuación 29.**

A partir de esta ecuación, al momento de graficarla, en el eje y se coloca la concentración de A mientras que en el eje x se coloca el tiempo, se muestra que, en una reacción de primer orden, la concentración del reactivo A disminuye con el tiempo en forma exponencial con una velocidad determinada por k, y entre mayor sea la constante de velocidad, más rápido será el decaimiento.



**Figura 31.** Decaimiento exponencial de la concentración de A con respecto al tiempo.

Existe otro procedimiento para probar las reacciones de primer orden conocido como método de vida fraccional, generalmente se determina la mitad para cierto número de valores diferentes de  $[A]_0$ , conocido como vida media. La vida media es el tiempo que transcurre para que la cantidad de material restante sea la mitad de la cantidad original, en otras palabras, el tiempo que se tarda la concentración de un reactivo en decrecer a la mitad de la concentración inicial. El tiempo  $t_{1/2}$ , según la ley de velocidad integrada (Ecuación 25), es el necesario para llevar a cabo esta descomposición y a partir de esta ecuación se puede calcular la vida media fácilmente. En el punto donde el tiempo transcurrido es igual a una media

vida,  $t = t_{1/2}$ , la concentración de A es la mitad de la concentración inicial o  $[A]_0/2$ . Modificando la Ecuación 29 y realizando los ajustes necesarios, la ecuación para la vida media quedaría de la siguiente manera:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}}$$

**Ecuación 30.**

Eliminando las concentraciones iniciales de ambos lados de la ecuación:

$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

**Ecuación 31.**

Para eliminar la exponencial se coloca el logaritmo natural a ambos lados de la ecuación:

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln(e^{-kt_{1/2}})$$

**Ecuación 32.**

La ecuación resultante es la siguiente:

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2}$$

**Ecuación 33.**

Como se busca despejar al tiempo se divide entre  $-k$  en ambos lados y la ecuación se presenta a continuación:

$$t_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k}$$

**Ecuación 34.**

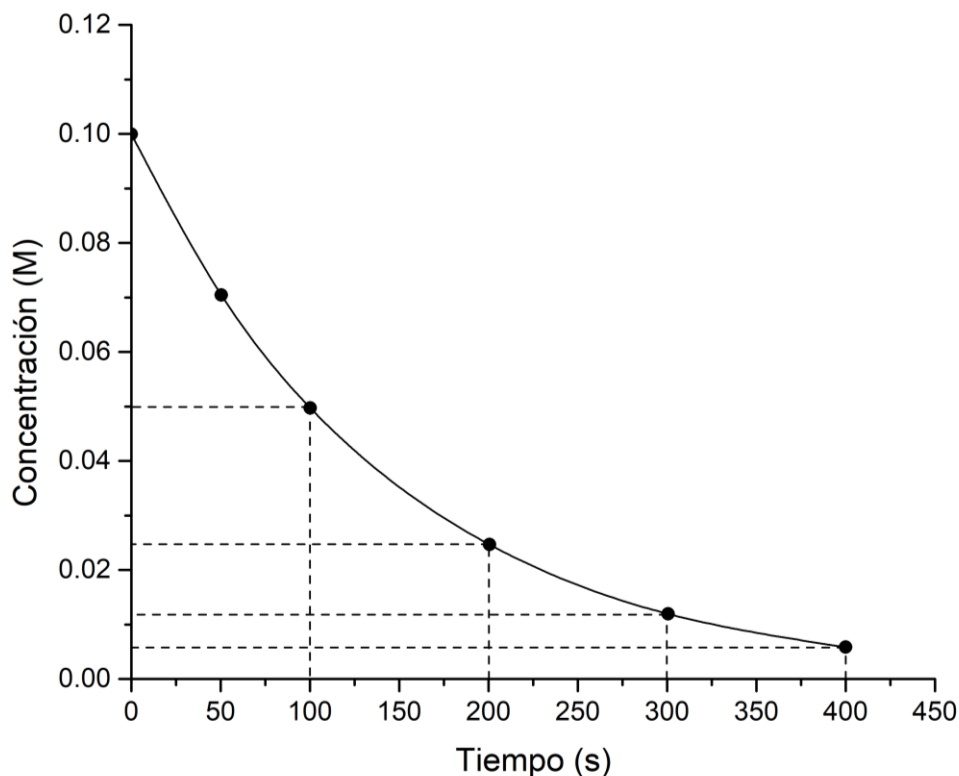
Se calcula el logaritmo natural de  $\frac{1}{2}$  y da 0.693, por lo que la vida media de una reacción de primer orden está dada como:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

**Ecuación 35.** Ecuación de vida media para las reacciones de primer orden.

Y debido a que 0.693 es una constante y  $k$  es una constante, el periodo de vida media de una reacción de primer orden es una constante y de acuerdo a la Ecuación 34, en la que las concentraciones iniciales se han eliminado de la ecuación, la vida media es independiente de la concentración inicial del reactivo.

Sin considerar cuantas veces la concentración inicial del reactivo cambie, el periodo de vida medio permanecerá igual. En el caso de las reacciones de primer orden, y sólo en éstas, no importan las unidades en que se expresa la concentración, puesto que  $k$  depende de la relación de las dos concentraciones. A continuación, se presenta un gráfico de vida media de un proceso de primer orden.



**Figura 32.** Gráfico de vida media para una reacción de primer orden.

[130]–[135]

### Reacciones de orden cero

Considerando una reacción en la que el reactivo A se convierta en productos (Ecuación 16), para ciertas reacciones que involucran un reactivo, la velocidad de reacción es independiente de la concentración del reactivo sobre un amplio rango de concentraciones, por lo que la concentración no afecta a la velocidad o la velocidad de reacción permanece igual a lo largo de toda la reacción, la reacción se conoce como de orden cero. Expresando la velocidad en su forma promedio:

$$\bar{R} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

**Ecuación 36.**

Y en su forma instantánea de la reacción:

$$R = k[A]^0$$

**Ecuación 37.**

Se elevó a cero debido al orden de reacción, pero todo lo elevado a la potencia cero es uno, por lo que la velocidad instantánea de la reacción (Ecuación 37) se reduce a que es igual a la constante de velocidad (k), la cual es una constante independiente de la concentración de A.

$$\text{velocidad de reacción} = k[A]^0 = k$$

**Ecuación 38.**

Utilizando las derivadas en la forma promedio para obtener la velocidad instantánea, igualando ambas expresiones, se puede decir que para una reacción en la cual un reactivo desaparece en un proceso de orden cero, se escribe de la siguiente manera:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

**Ecuación 39.**

Reordenando la ecuación, colocando integrales y debido a que la velocidad de la reacción permanece constante, la integral de la expresión quedaría:

$$\int d[A] = -k \int dt$$

**Ecuación 40.**

Integrando en los límites:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt$$

**Ecuación 41.**

Evalutando la integral se muestra de la siguiente manera:

$$[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -kt \Big|_0^t$$

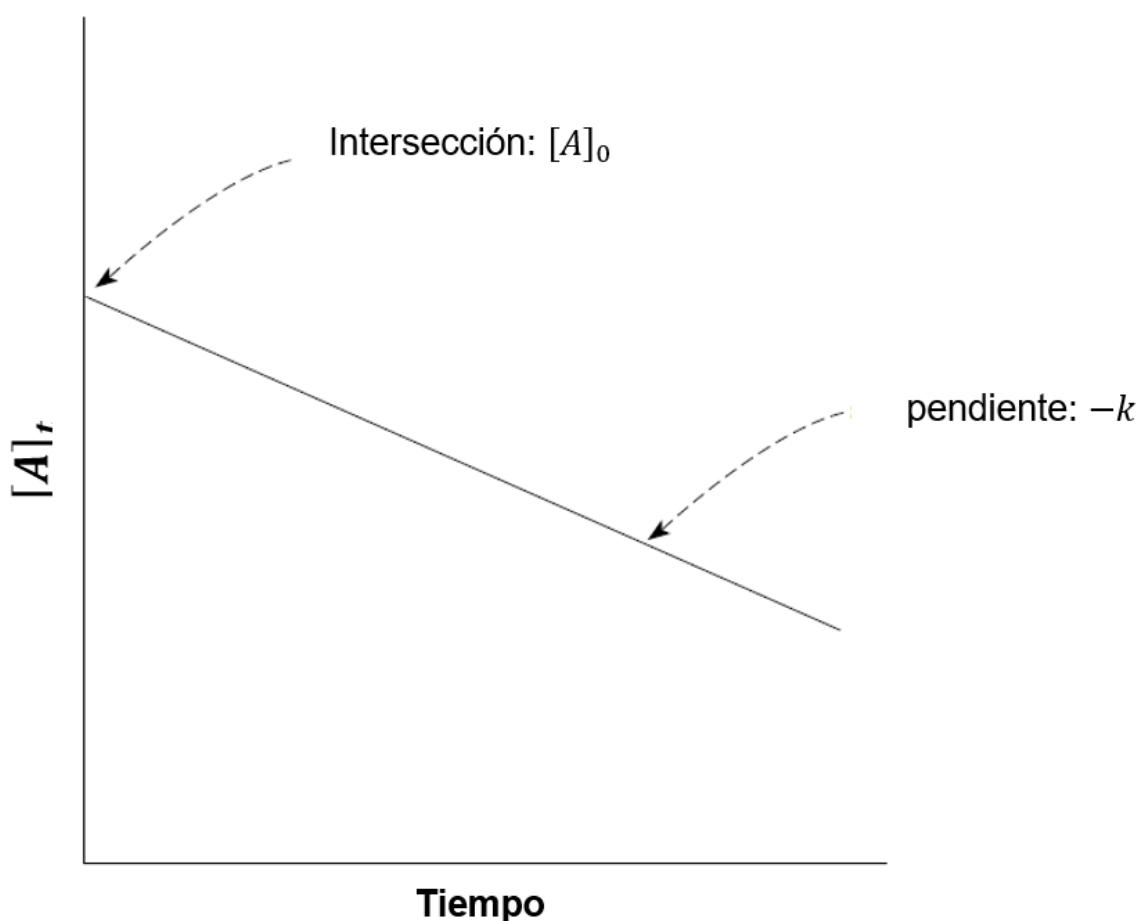
**Ecuación 42.**

La ley de velocidad integrada para reacciones de primer orden y reordenada de tal manera que tenga la forma de la ecuación de una línea recta es:

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

**Ecuación 43.** Ley de velocidad integrada para reacciones de orden cero.

Esta ecuación indica que en cualquier momento después de que comience la reacción, la concentración de A es el valor inicial menos una constante por  $t$ . Esta ecuación de forma lineal muestra que una gráfica de  $[A]_t$  contra  $t$  debe ser lineal con una pendiente de  $-k$  y una intersección igual a  $[A]_0$ . El valor de la integral de  $[A]_0$  se puede obtener tomando las condiciones de  $[A]_t = 0$  cuando  $t = 0$ , el valor de  $[A]_0$  es cero y, por lo tanto, la ley de velocidad se convierte en  $[A]_t = -kt$  o  $k = -\frac{[A]_t}{t}$ . A continuación, se muestra una gráfica para un proceso que sigue un comportamiento de la ley de velocidad para reacciones de orden cero, y que la pendiente de la línea es  $-k$ .



**Figura 33.** Gráfica de orden cero:  $[A]$  contra tiempo.

Si los datos experimentales se ajustan a la cinética de orden cero, entonces una gráfica de  $[A]_t$  contra  $t$  debe ser lineal, de lo contrario, si la grafica es curveada, los datos no se ajustan a la cinética de orden cero.

**Vida media**

Si se quiere sustituir la vida media,  $t_{1/2}$ , en la Ecuación 43, en ese momento cuando el tiempo es igual a la vida media la concentración de A en ese tiempo,  $[A]_{t_{1/2}}$ , es igual a la mitad de la concentración inicial,  $\frac{[A]_0}{2}$ , quedando  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$ . El desglose es el siguiente:

$$k_{t_{1/2}} = [A]_0 - \frac{1}{2}[A]_0 = \frac{[A]_0}{2}$$

**Ecuación 44.**

Como en casos anteriores, se puede determinar la vida media de la reacción porque después de una vida media,  $[A] = [A]_0/2$ , la concentración actual será la mitad de la inicial. Por lo tanto, si se quiere sustituir en la Ecuación 43 el tiempo por la vida media, se debe reemplazar la concentración de A al tiempo de la vida media por la mitad de la concentración inicial, como se muestra a continuación:

$$\frac{[A]_0}{2} = -kt_{1/2} + [A]_0$$

**Ecuación 45.**

Como se desea encontrar la vida media, se despeja y se resuelven las concentraciones iniciales, quedando de la siguiente manera:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

**Ecuación 46.** Vida media para reacciones de orden cero.

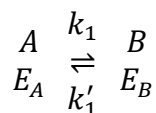
La vida media es proporcional a la concentración y, para las reacciones de orden cero, entre mayor sea la concentración inicial mayor será la vida media, puesto que es directamente proporcional a la concentración inicial. La vida media disminuye a medida que sucede la reacción.

[131], [132], [135]

## Ecuación de Arrhenius

### Origen de la ecuación de Arrhenius

Considere una reacción general



**Ecuación 47.**

Donde  $k_1$  es una constante de velocidad hacia adelante y  $k'_1$  una constante de velocidad hacia atrás y están relacionadas con la constante de equilibrio,  $K_c$ .

$$K_c = k_1/k'_1$$

**Ecuación 48.** Constante de equilibrio.

Y el cambio de energía se representa de la siguiente manera

$$\Delta E = E_A - E_B$$

**Ecuación 49.** Cambio de energía.

La variación de la constante de equilibrio ( $K_c$ ) con la temperatura absoluta puede ser dada por la ecuación isocórica de Vant Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

**Ecuación 50.** Ecuación de Vant Hoff.

Obteniendo

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$$

**Ecuación 51.** Variación de la constante de equilibrio.

Sustituyendo los valores de  $K_c$  y  $\Delta E$ , las ecuaciones mencionadas se convierten en

$$\frac{d(\ln k_1/k'_1)}{dT} = \frac{E_A - E_B}{RT^2}$$

**Ecuación 52.** Sustitución de valores de constante de equilibrio y cambio de energía.

Esta ecuación puede ser separada en dos ecuaciones:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

**Ecuación 53.**

Y

$$\frac{d(\ln k'_1)}{dT} = \frac{E_B}{RT^2}$$

**Ecuación 54.**

De las últimas dos ecuaciones se puede considerar que la constante de velocidad siempre se relaciona con la energía del reactante. Y, por lo tanto, para una reacción general de  $A \xrightarrow[k]{E} P$ , se da la siguiente relación

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

**Ecuación 55.**

Integrando la ecuación anterior, asumiendo la  $E$  como independiente de la temperatura y que sea una constante, se obtiene

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + Z'$$

**Ecuación 56.**

O también

$$\log_{10} k = \left( \frac{-E_a}{2.303 R} \right) \frac{1}{T} + Z$$

**Ecuación 57.**

donde  $Z'$  y  $Z$  son constantes de integración.

La Ecuación 56 es similar a la ecuación de Hood, utilizando la función exponencial en ambos lados de la ecuación, se obtiene la ecuación de Arrhenius.

### **Efecto de la temperatura, la ecuación y parámetros de Arrhenius**

El científico sueco Svante Arrhenius propuso en su trabajo [136] que la velocidad de la mayoría de las reacciones químicas aumenta a medida que incrementa la temperatura [129], [132]–[134], de tal manera que esta variación normalmente sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

**Ecuación 58.** Ecuación de Arrhenius.

donde el parámetro  $A$  es el factor de frecuencia, factor pre-exponencial o también conocido como factor de Arrhenius, el cual indica la frecuencia de colisiones y su orientación,  $k$  es la constante de velocidad de la reacción,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta y  $E_a$  es una medida de la cantidad de energía característica necesaria para que se lleve a cabo la reacción, conocida como la energía de activación o, más precisamente, energía de activación de Arrhenius [129]–[133], representada de la siguiente manera:

$$E_a = -R \cdot \frac{d \ln k}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

**Ecuación 59.** Energía de activación de Arrhenius.

La expresión  $e^{-E_a/RT}$  de la ecuación de Arrhenius, que a menudo se representa como “ $f$ ”, representa la fracción de colisiones con energía suficiente para que

ocurra la reacción ( $\geq E_a$ ) a una temperatura dada, y está basada en la función de distribución Maxwell-Boltzmann

$$f(\varepsilon) \propto e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

**Ecuación 60.** Función de distribución Maxwell-Boltzmann.

Donde,  $\varepsilon$  es el estado de energía,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura termodinámica

### Otras formas de la ecuación de Arrhenius

Tomando logaritmos naturales en ambos lados de la ecuación es como se obtiene la forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

**Ecuación 61.** Segunda forma de la ecuación de Arrhenius, la forma logarítmica.

La ecuación de la forma logarítmica también puede ser escrita de la forma

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

**Ecuación 62.**

Reordenando la ecuación de forma logarítmica puede tomar la forma de una línea recta

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A$$

**Ecuación 63.** Reordenado de la ecuación logarítmica de Arrhenius.

Separando a la Ecuación 63 en dos diferentes ecuaciones

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right) + \ln A$$

**Ecuación 64.**

Y

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} \right) + \ln A$$

**Ecuación 65.**

Acomodando en ambos lados de la ecuación sus respectivas variables se obtiene

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right) + \ln A - \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} \right) + \ln A \right]$$

**Ecuación 66.**

Eliminando los  $\ln A$  y organizando los valores inversos de las temperaturas  $\left(\frac{1}{T}\right)$  se llega a la tercera forma de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**Ecuación 67.** Tercera forma de la ecuación de Arrhenius.

De la tercera forma de la ecuación de Arrhenius se muestra claramente que, en cuanto se tengan dos valores de  $k$ , a dos distintas temperaturas, es posible calcular la energía de activación ( $E_a$ ), o bien, si se tiene el valor de  $k$  a una temperatura dada y la  $E_a$ , se puede evaluar la constante de velocidad ( $k$ ) a una temperatura diferente. Además, no es requerido el uso del factor de frecuencia.

La tercera forma de la ecuación de Arrhenius también puede adquirir la forma de

$$\log \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303 R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

**Ecuación 68.**

Donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes de velocidad a dos diferentes temperaturas absolutas  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente.

La tercera forma de la ecuación de Arrhenius también puede ser acomodada de la siguiente manera:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R T_1 T_2}$$

**Ecuación 69.**

La Ecuación 68 puede ser reordenada de la siguiente manera:

$$\log_{10} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

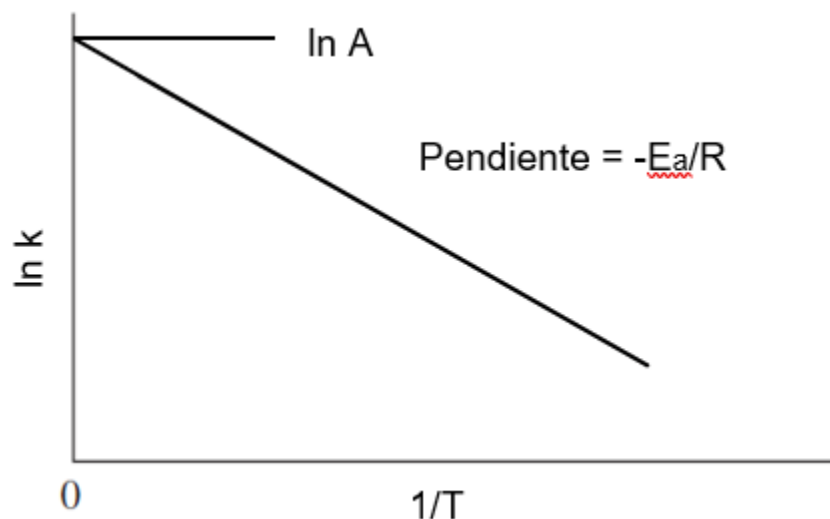
**Ecuación 70.**

[129]–[133]

**Gráfica de Arrhenius y descripción de comportamiento**

En la ecuación de Arrhenius en su forma logarítmica (Ecuación 61) se aprecia que se adquiere la forma de la ecuación de una línea recta  $y = m \cdot x + b$ , produciéndose una gráfica de  $\ln k$  contra  $\frac{1}{T}$ , teniendo en el eje de las “y” al logaritmo natural de la constante de velocidad  $k$  ( $\ln k$ ), en el eje de las “x” al valor

inverso de la temperatura absoluta ( $\frac{1}{T}$ ), la pendiente de la línea recta de la gráfica es  $(-\frac{E_a}{R})$  y la intersección de la línea a  $\frac{1}{T} = 0$  es el logaritmo natural del factor de frecuencia ( $\ln A$ ). El factor pre-exponencial se determina a partir de la intersección y la energía de activación es calculada con la pendiente, ya sea numéricamente o gráficamente [130]–[134].



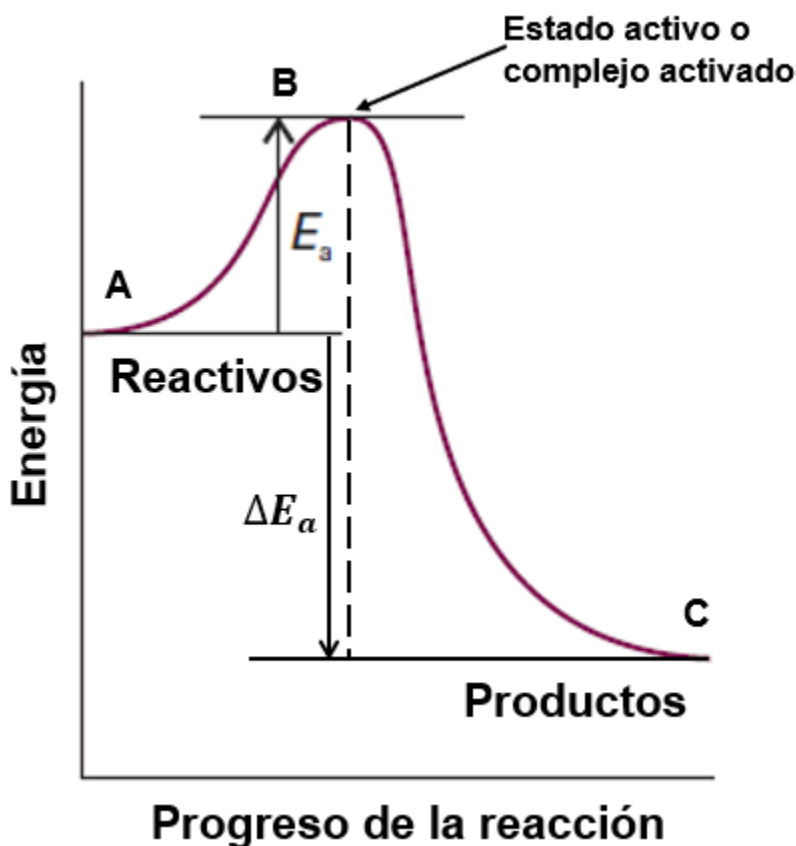
**Figura 34.** Gráfica de Arrhenius.

Dicho gráfico es conocido como la gráfica de Arrhenius [132]. El hecho de que la energía de activación este dada por la pendiente de la gráfica de  $\ln k$  contra  $\frac{1}{T}$  significa que, entre más elevada sea la energía de activación, más fuerte es la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad (eso se aprecia en una pendiente más pronunciada). Una energía de activación elevada significa que la constante de velocidad depende fuertemente de la temperatura. Si una reacción tiene una energía de activación cero, su velocidad es independiente de la temperatura [134].

### Energía de Activación

Los reactivos no se convierten directamente a productos, para que este proceso de transformación ocurra es necesario que primero adquieran energía suficiente y se hagan pasar por un estado de energía superior al que se encuentran, para así superar la barrera de energía de activación [130], [132]. La energía de activación ( $E_a$ ) es la energía mínima que necesita un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso o que se produzca una reacción química dada.

En las reacciones que comprenden más de una molécula es de esperarse que, para que suceda la reacción, las moléculas deben chocar entre sí. Si el choque es causa suficiente para que se produzca la reacción, la velocidad de reacción debería ser igual a la de choque [130]. Para interpretar la ( $E_a$ ) se considera cómo la energía molecular cambia en el transcurso de una reacción química.



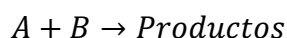
**Figura 35.** Representación gráfica de la energía de activación para un perfil de reacción exotérmica.

La energía se eleva al máximo y el grupo de átomos que corresponde a la región cercana al máximo denota el estado de alta energía y se llama complejo activado. Después del punto máximo, la energía cae a medida que los átomos se reordenan en el grupo y alcanzan un valor característico de los productos. Este punto máximo es el clímax de la reacción, que corresponde a la energía de activación y se refiere a la altura de la barrera de energía sobre el cual los reactivos deben pasar para convertirse en productos. En esta etapa, dos moléculas reactivas han llegado a tal grado de cercanía y distorsión que una pequeña distorsión adicional las enviará en dirección a los productos. Esta configuración crucial se llama el estado de transición de la reacción. Con frecuencia, los términos complejo activado y estado de transición son usados como sinónimos, sin embargo, debe mantenerse una distinción, el complejo activado es el punto máximo de energía donde ocurre el reordenamiento de átomos y que corresponde a la energía de

activación, mientras que el estado de transición es la fase de la reacción en la cual los reactivos inician su transformación hacia productos al momento de alcanzar la energía máxima de la reacción. Para una reacción que involucre la colisión de dos moléculas, la energía de activación es la mínima energía cinética que los reactivos deben de tener para formar productos [132], [134]. La energía que absorben los reactivos del punto A para quedar activados y reaccionar es la diferencia de energía entre el estado activado en el punto B y el correspondiente a la energía promedio de los reactivos en el punto A.

### Teoría de Colisiones

Considere una reacción elemental bimolecular (entre distintas moléculas):



**Ecuación 71.** Reacción bimolecular.

Sólo las colisiones entre A y B pueden llevar a una reacción, y la velocidad total apropiada de colisión es sólo para colisiones entre A y B. La colisión entre las moléculas reactivas es el primer paso en la reacción química.

La velocidad de una reacción se expresa en términos de una constante de velocidad multiplicada por una función de las concentraciones de los reactivos. Como resultado, es la constante de velocidad la que contiene información relacionada con la frecuencia de colisión, la que determina la velocidad de una reacción en fase gaseosa. La velocidad de una reacción se puede describir como:

$$\begin{aligned} \text{Velocidad de una reacción} = \\ & (\text{número o frecuencia de colisiones}) \\ & \times (\text{fracción de colisiones con energía mayor a la } E_a) \end{aligned}$$

**Ecuación 72.**

O también

$$\text{Velocidad} = Z_{AB} \times F$$

**Ecuación 73.** Velocidad de reacción.

Donde  $Z_{AB}$  es la frecuencia de colisiones entre las moléculas de A y B y F es la fracción de esas colisiones con suficiente energía para causar una reacción. La velocidad de una reacción será proporcional al número de colisiones por unidad de tiempo entre el reactivo, pero se observa que no todas las colisiones entre las moléculas del reactivo resultan en una reacción, sino que sólo una pequeña fracción del total de número de colisiones es efectiva.

Algunas reacciones parecen ocurrir como resultado directo de la colisión molecular, especialmente para las reacciones en la fase gaseosa, la teoría cinética

puede producir el número de colisiones que ocurren en una muestra de gas por unidad de tiempo. Numerosas colisiones suceden cada segundo, pero sólo ocasionalmente una pequeña proporción tendrá suficiente energía cinética para conducir a la reacción, la teoría puede producir la fracción de colisiones que involucre una energía mayor que una cierta cantidad. La teoría de colisiones asume que las moléculas adquieren la energía necesaria para reaccionar por las colisiones que sufren y que una reacción ocurre cuando las moléculas, con una energía mayor que un mínimo crítico, colisionan. La velocidad total de colisión de las moléculas reactivas y la fracción de moléculas que tienen al menos la energía crítica da una ecuación para comparar con la ecuación experimental de Arrhenius.

La reacción general se puede describir de la siguiente manera, a un nivel molecular, las “unidades” que reaccionan individualmente deben colisionar o hacer contacto de alguna manera en alguna escala microscópica. Estas unidades (moléculas, iones, átomos, radicales y electrones) deben estar involucradas en algún paso simple en el momento instantáneo de la reacción. Estos pasos, a través de los cuales las unidades individuales atraviesan y en los que la mayoría de las reacciones ocurren, son llamados reacciones elementales, cada una de las cuales involucra sólo un pequeño número de moléculas o iones. La secuencia de estas reacciones elementales constituye el mecanismo de reacción.

La molecularidad de una reacción elemental es el número de moléculas que se unen para reaccionar en una reacción elemental. En una reacción unimolecular, una sola molécula se descompone a sí misma o a sus átomos en un nuevo arreglo. En una reacción bimolecular, un par de moléculas colisionan e intercambian energía, átomos o grupos de átomos o se someten a algún tipo de cambio. Es muy importante distinguir la molecularidad del orden: el orden de reacción es una cantidad empírica y se obtiene de la ecuación de velocidad experimental; molecularidad se refiere a una reacción elemental propuesta como un paso individual en un mecanismo.

La energía de activación ( $E_a$ ) está relacionada con la barrera de energía sobre la cual los reactivos deben pasar a medida que se forman los productos. Para las moléculas que se someten a colisión, el exponencial está relacionado con el número de colisiones moleculares que tienen la energía requerida para inducir la reacción. El factor pre-exponencial,  $A$ , está relacionado con la frecuencia de colisiones.

[131]–[135]

Sin embargo, no es una simple cuestión calcular el número total de colisiones, la fracción de esas colisiones que tienen suficiente energía para formar el estado de transición que conduce a los productos, y la fracción de las colisiones que tienen las moléculas en exactamente la correcta orientación para reaccionar y formar el estado de transición.

De acuerdo con la teoría de colisiones, la velocidad de cambio en la concentración molar de las moléculas A es el producto de la densidad de colisión y la probabilidad de que una colisión ocurra con la suficiente energía. Dos requisitos que deben cumplirse para que ocurra una reacción son:

1. Debe ocurrir una colisión y
2. Las moléculas deben poseer suficiente energía para provocar una reacción.

Puede haber las siguientes razones por las que una colisión puede no ser efectiva.

1. Durante las colisiones, algunas de las moléculas que tienen baja energía (menos que la energía de activación) no son capaces de someterse a transformación.
2. Las moléculas no están correctamente orientadas o alineadas durante las colisiones.

Una colisión tendrá éxito sólo si la energía cinética excede un valor mínimo, la energía de activación ( $E_a$ ) de la reacción. No todas las colisiones provocarán una reacción, incluso si la energía requerida se satisface, ya que los reactivos deben colisionar en una cierta orientación relativa.

El número de colisiones efectivas o la velocidad se puede definir de la siguiente manera tomando en cuenta tres aspectos de una colisión exitosa:

$$Velocidad(k) \propto \left\{ \begin{matrix} Frecuencia\ de \\ colisiones \end{matrix} \right\} \times \left\{ \begin{matrix} Factor\ de\ mínima \\ energía\ requerida \end{matrix} \right\} \times \left\{ \begin{matrix} factor\ de\ orientación \\ o\ factor\ estérico \end{matrix} \right\}$$

**Ecuación 74.** Velocidad (k).

O también

$$\left( \begin{matrix} Número\ de \\ colisiones \\ efectivas \end{matrix} \right) = \left\{ \begin{matrix} Número\ total \\ de\ colisiones \end{matrix} \right\} \times \left\{ \begin{matrix} Fracción\ de \\ colisiones \\ con\ suficiente \\ energía \end{matrix} \right\} \times \left\{ \begin{matrix} Fracción\ de \\ colisiones \\ con\ correcta \\ orientación \end{matrix} \right\}$$

**Ecuación 75.** Número de colisiones efectivas.

[131], [132], [134]

La fracción de colisiones con una energía cinética superior a una energía de activación ( $E_a$ ) está dada por la distribución de Boltzmann como  $e^{(-E_a/RT)}$ . Por lo tanto, se puede interpretar el factor exponencial en la ecuación de Arrhenius como la fracción de colisiones que tienen suficiente energía cinética para llevar a la reacción. El factor pre-exponencial es una medida de la velocidad a la que ocurren las colisiones independientemente de su energía. Por lo tanto, el producto de A y el factor exponencial da la velocidad de colisiones exitosas. Este requisito sugiere que la constante de velocidad también debe ser proporcional a una distribución de

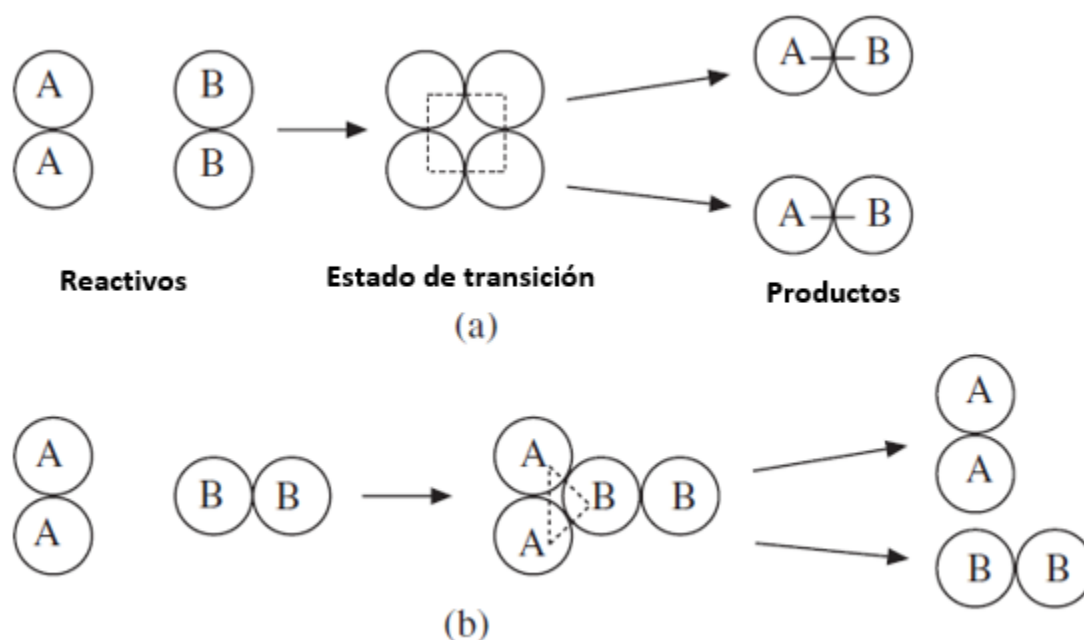
Boltzmann. La frecuencia de colisión entre dos diferentes tipos de moléculas se puede calcular por medio de la teoría cinética de los gases.

[132], [134]

Las principales características de la teoría de colisiones son:

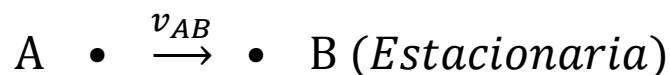
- Las moléculas son esferas sólidas, no hay interacciones intermoleculares.
- Las estructuras vibracionales y rotacionales de los reactivos y productos son ignoradas.
- El complejo activado no juega un papel en la teoría.
- La redistribución de la energía en la reacción es ignorada.

La importancia de la correcta orientación de moléculas durante la colisión se puede ejemplificar con la Figura 36 donde la alineación de (a) conduce a la reacción mientras que la alineación de (b) no, en este caso, la molécula (B)(B) no está orientada adecuadamente y un átomo (B) está muy alejado, por lo tanto, no es capaz de formar un enlace con cualquier átomo de (A).



**Figura 36.** Importancia y efecto de la orientación.

En una reacción entre dos moléculas distintas que generen productos,  $A + B \rightarrow P$ , las moléculas A y B se aproximan con velocidad relativa  $v_{AB}$ , representada como B siendo estacionaria y A se aproxima con la velocidad  $v_{AB}$ .



**Figura 37.** Aproximación de la molécula A a la B.

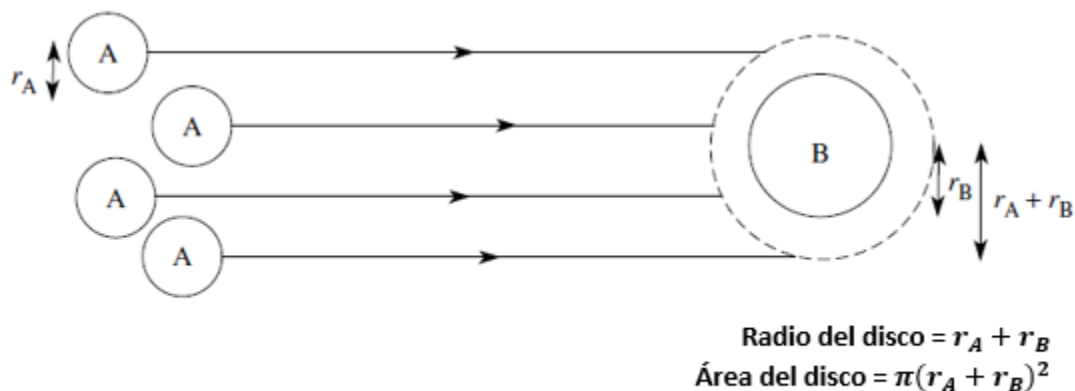
La velocidad relativa describe el movimiento relativo de dos objetos en movimiento:

$$v_{AB} = v_A - v_B$$

**Ecuación 76.** Velocidad relativa.

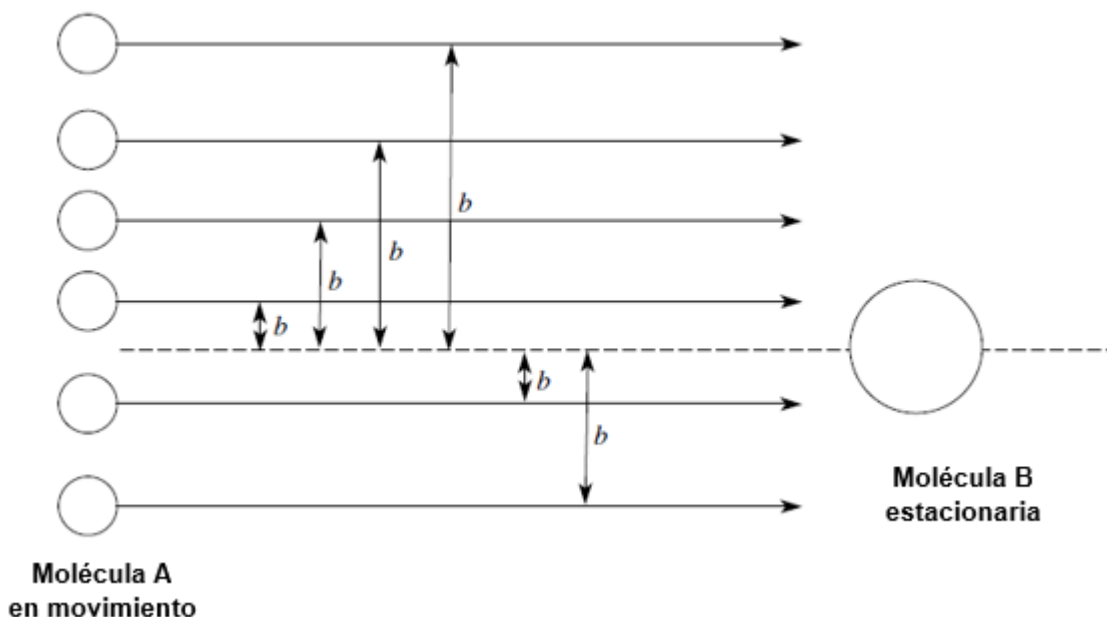
Si A y B se mueven en la misma dirección, ambas velocidades tienen el mismo signo, y la velocidad relativa es la diferencia en las magnitudes de las velocidades. Si A y B se mueven en direcciones opuestas, las velocidades de aproximación tienen diferentes signos y la velocidad relativa es la suma de las magnitudes de las velocidades.

Una colisión sólo ocurre si la línea que representa la aproximación de A (radio  $r_A$ ) a B (radio  $r_B$ ) se encuentra a una distancia lateral menor a  $r_A + r_B$  del centro de B, pero las moléculas no colisionarán si el centro de B se encuentra a una distancia mayor que  $r_A + r_B$  (Figura 38). Un disco alrededor de B con un radio igual a  $r_A + r_B$  tiene una sección transversal  $\pi(r_A + r_B)^2$ . Si una molécula A golpea este disco, entonces se producirá una colisión.



Las colisiones son posibles: parámetro de impacto  $\leq r_A + r_B$

**Figura 38.** Definición de una colisión.



**Figura 39.** Definición del parámetro de impacto.

Para que se den las colisiones se deben de cumplir ciertas condiciones que se presentan a continuación en la Tabla 14:

|                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| • Si $b \leq r_A + r_B$ | Colisiones son posibles |
| • Si $b > r_A + r_B$    | Colisión es imposible   |
| • Si $b = 0$            | Colisión es de frente   |
| • Si $b = r_A + r_B$    | Colisión es un éxito    |

**Tabla 14.** Condiciones de las colisiones.

[131], [135]

### Modelos de reacción: métodos ajustado y libre

La cinética de estado sólido se evalúa utilizando métodos matemáticos desarrollados y se estudia de forma isotérmica o no isotérmica. Existen métodos para analizar datos cinéticos de estado sólido no isotérmicos de diversos experimentos termo-analíticos como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la termogravimetría (TGA) [137], estos métodos utilizados para el análisis de la cinética de la pirólisis se dividen o clasifican en dos categorías: métodos de modelo ajustado (modelísticos) y métodos de modelo libre (isoconversionales), estos métodos desarrollados analizan datos cinéticos experimentales de estado sólido de los análisis térmicos de ambos tratamientos térmicos ya sea isotérmico o

no isotérmicos. El triplete cinético: modelo ( $f(\alpha)$ ), factor de frecuencia ( $A$ ) y la energía de activación ( $E_a$ ), puede determinarse por métodos de modelo ajustado, mientras que la energía de activación en función del progreso de la reacción sin suposiciones modelísticas se genera utilizando métodos de modelo libre [138]–[142].

Un modelo es una descripción matemática que dice lo que está sucediendo experimentalmente durante una reacción química en particular y lo describe traducido matemáticamente en una ecuación de velocidad.

## Teoría cinética

El análisis cinético de las reacciones de estado sólido en el área de análisis térmico utiliza una ecuación de velocidad fundamental que describe la velocidad del proceso cinético, normalmente basada en una ecuación cinética de un solo paso que considera que la velocidad es una función de sólo dos variables ( $T$  y  $\alpha$ ), y que se representa como:

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

**Ecuación 77.**

[138], [140], [142]–[144]

Esta ecuación expresa la velocidad de conversión  $\frac{d\alpha}{dt}$  a una temperatura constante en función de la pérdida de conversión del reactivo y de la constante de velocidad. Donde  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción o la función de conversión diferencial, una función dependiente del actual mecanismo de reacción,  $t$  es tiempo,  $\alpha$  es el grado o nivel de conversión,  $T$  es temperatura,  $k(T)$  la constante de velocidad de la reacción dependiente de la temperatura (expresada por la ecuación de Arrhenius).

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

**Ecuación 78.** Ecuación de Arrhenius.

La integral de la ecuación anterior da la ecuación de velocidad integrada y se representa de la siguiente manera:

$$g(\alpha) = kt$$

**Ecuación 79.** Representación de la ecuación de velocidad integrada.

Donde  $g(\alpha)$  es el modelo de reacción integral y  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción diferencial.

En termogravimetría, el nivel de conversión,  $\alpha$ , es la información de pérdida de masa de la muestra descompuesta convertida a una forma normalizada, utilizada para estudiar la cinética de reacción en estado sólido y se define como la relación de la pérdida de masa real y la pérdida de masa total correspondiente al proceso investigado [100], [140], [142], [143], [145].

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

**Ecuación 80.** Nivel de conversión.

Donde,  $m_0$  es la masa inicial de la muestra;  $m_t$  es la masa real de la muestra a un determinado tiempo  $t$ ;  $m_f$  es la masa final de la muestra, la masa al final de la reacción o la masa después de la pirólisis.

La velocidad de una reacción  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  en estado condensado generalmente se describe como el resultado de dos funciones independientes entre sí, la función  $k(T)$  y la función  $f(\alpha)$ . La dependencia explícita de la temperatura de la constante de velocidad se introduce al reemplazar  $k(T)$  por la ecuación de Arrhenius, combinando las ecuaciones Ecuación 77 y Ecuación 78 se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

**Ecuación 81.**

Y la ecuación Ecuación 78 con Ecuación 79:

$$g(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t$$

**Ecuación 82.**

Donde  $A$  (el factor pre-exponencial) y  $E_a$  (energía de activación) son los parámetros de Arrhenius y  $R$  es la constante universal de los gases ideales [146], [147].

El método no isotérmico emplea una rampa de calentamiento ( $\beta$ ), generalmente lineal, para elevar la temperatura. Un programa de calentamiento lineal sigue:

$$T = T_0 + \beta t$$

$$dT = \beta dt$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const}$$

**Ecuación 83.**

Donde,  $T_0$  es la temperatura inicial,  $\beta$  es la rampa de calentamiento lineal  $\left(\frac{K}{min}\right)$ , y  $T$  es la temperatura en un momento "t". Los experimentos no isotérmicos suelen ser comunes en la cinética de estado sólido; sin embargo, se han aplicado al estudio de cinéticas homogéneas.

La siguiente relación se puede definir para experimentos no isotérmicos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT}$$

**Ecuación 84.** Relación para experimentos no isotérmicos.

Donde  $\frac{d\alpha}{dT}$  es la velocidad de la reacción no isotérmica,  $\frac{d\alpha}{dt}$  es la velocidad de la reacción isotérmica y  $\frac{dt}{dT}$  es la rampa de calentamiento ( $\beta$ ) [140].

Bajo condiciones no isotérmicas, en las que una muestra se calienta a una rampa de calentamiento constante, la Ecuación 81 se sustituye en la Ecuación 84 y se reordena en la siguiente ecuación cinética básica que define la velocidad de la reacción para el método no isotérmico utilizado, dando:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

**Ecuación 85.**

Este modelo describe la dependencia de la velocidad de la reacción con el nivel de progreso de la reacción. La Ecuación 85 representa *la forma diferencial de la ecuación de velocidad no isotérmica*. Hay muchos métodos para calcular los parámetros cinéticos de la última ecuación, como: el método integral, el método diferencial y el método independiente del modelo basado en las rampas de calentamiento [140], [147]–[149].

La Ecuación 85 puede también tomar esta forma:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

**Ecuación 86.**

Integrando la Ecuación 81 se obtiene:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt$$

**Ecuación 87.**

La integración de la ecuación de velocidad diferencial básica bajo condiciones no isotérmicas (Ecuación 85) produce *la forma integral (basada en modelos) de la ecuación de velocidad no isotérmica*.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT$$

**Ecuación 88.**

Para condiciones de rampa de calentamiento constante, la integral con respecto al tiempo es generalmente reemplazada por la integral con respecto a la temperatura. Esta integral se denomina “integral de temperatura” y no tiene solución analítica [140], [144], [148].

Existen muchos métodos para estudiar la cinética de estado sólido y están organizados en dos grupos: experimental y computacional [140]. Estos métodos agrupados se muestran en la Tabla 15.

| Métodos computacionales |                                                    |                                |                                                                                  | Métodos experimentales |               |
|-------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------|
| Modelo - ajustado       |                                                    | Modelo - libre                 |                                                                                  | Isotérmico             | No Isotérmico |
| Isotérmico              | No Isotérmico                                      | Isotérmico                     | No Isotérmico                                                                    |                        |               |
| -Convencional           | -Diferencial<br>-Freeman-Carroll<br>-Coats-Redfern | -Standard<br>-Friedman<br>-AIC | -Kissinger<br>-Ozawa-Flynn-Wall<br>-Vyazovkin y AIC<br>-Kissinger-Akahira-Sunose |                        |               |

**Tabla 15.** Métodos para estudiar la cinética de estado sólido.

### Métodos experimentales

Los dos enfoques utilizados para obtener datos cinéticos de estado sólido son: métodos isotérmicos y no isotérmicos. En los métodos isotérmicos, las reacciones se siguen a varias temperaturas constantes, mientras que en los métodos no isotérmicos (dinámicos) las muestras se calientan a una o más rampas de calentamiento constantes (generalmente lineales) y siguiendo el curso de la reacción. Los métodos isotérmicos producen datos  $\alpha$ -tiempo, los análisis no isotérmicos producen datos  $\alpha$ -temperatura.

El método isotérmico mantiene las muestras a varias temperaturas fijas y el resultado es un conjunto de puntos  $\alpha$ -tiempo producidos a cada temperatura. Las ecuaciones de velocidad isotérmicas, en las que se basan estos métodos, se presentan a continuación:

$$g(\alpha) = kt$$

$$g(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t$$

**Ecuación 89.**

El método no isotérmico utiliza una rampa de calentamiento ( $\beta$ ), normalmente lineal, para incrementar la temperatura. Un protocolo de calentamiento lineal sigue:

$$T = T_0 + \beta t$$

**Ecuación 90.**

Donde,  $T_0$  es la temperatura inicial,  $\beta$  es la rampa de calentamiento lineal ( $\frac{K}{min}$ ), y  $T$  es la temperatura a un tiempo “t”.

La siguiente relación se puede determinar para experimentos no isotérmicos.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}$$

**Ecuación 91.**

Donde  $\frac{d\alpha}{dT}$  es la velocidad de la reacción no isotérmica,  $\frac{d\alpha}{dt}$  es la velocidad de la reacción isotérmica y  $\frac{dt}{dT}$  es la rampa de calentamiento ( $\beta$ ).

Sustituyendo la Ecuación 81 en la Ecuación 91, el resultado es:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha)$$

**Ecuación 92.**

La cual representa la forma diferencial de la ecuación de velocidad no isotérmica.

### Métodos de cálculo

Los dos grupos de métodos usados para analizar datos cinéticos de estado sólido isotérmicos o no isotérmicos son los métodos de modelo ajustado y modelo libre, los cuales se explicarán a continuación.

### Modelo ajustado

Los métodos de modelo ajustado consisten en un ajuste forzado de diferentes modelos a los datos cinéticos, de modo que el modelo que proporcione el mejor ajuste estadístico es elegido como el modelo de elección a partir del cual los parámetros cinéticos, la energía de activación ( $E_a$ ) y factor de frecuencia o factor pre-exponencial ( $A$ ), son calculados. Sin embargo, hacer esto resulta en interpretaciones cinéticas ambiguas [138], [140]–[142].

Los métodos de modelo ajustado fueron ampliamente utilizados para reacciones de estado sólido debido a su capacidad para determinar directamente los

parámetros cinéticos a partir de una sola medición de TGA y dar excelentes ajustes a los datos experimentales, pero aplicados a los datos no isotérmicos producen valores altamente inciertos para los parámetros cinéticos de Arrhenius porque la temperatura y el grado de conversión no son variables independientes, también otro problema es su incapacidad para determinar únicamente el modelo de reacción, estos métodos están diseñados para extraer un único conjunto de parámetros de Arrhenius para un proceso en general, los cuales, la mayoría de las reacciones de estado sólido no son simples procesos de un solo paso y consisten en múltiples etapas durante el proceso de pirólisis, el valor adquirido por esta vía, es de hecho, un promedio que no muestra los cambios en el mecanismo de reacción y la cinética con la temperatura y el grado de conversión, por lo que son incapaces de revelar este tipo de complejidad en las expresiones de velocidad. Debido a todo esto, el método de modelo ajustado ha declinado en favor de los métodos isoconversionales [140], [142], [150], [151].

### **Métodos de modelo ajustado isotérmicos**

Tiene dos ajustes, uno determina la constante de velocidad ( $k$ ) del modelo que mejor se ajusta a los datos y el segundo determina, utilizando la ecuación de Arrhenius, los parámetros cinéticos de energía de activación ( $E_a$ ) y el factor de frecuencia ( $A$ ).

### **Métodos de modelo ajustado no isotérmicos**

Los métodos de modelo ajustado que extraen el triplete cinético de datos no isotérmicos han sido críticamente evaluados y se ha demostrado que utilizar sólo estos métodos no es recomendado, las razones son:

- Suponen un triplete constante.
- Consisten en ajustar tres parámetros resueltos a partir de una sola ejecución.
- Implican una única rampa de calentamiento y no siempre es suficiente para definir la cinética de la reacción.

[140]

En los modelos ajustados, se supone que un modelo de reacción en particular representa la dependencia de conversión de la velocidad de la reacción, con la cual los parámetros cinéticos son obtenidos. Una importante diferencia entre los métodos lineales y no lineales es que los métodos lineales no necesitan una estimación inicial de  $A$  y  $E_a$ , a diferencia de los últimos.

Los métodos de modelo ajustado son capaces de identificar modelos de reacción de múltiples pasos adecuados para la descripción de cinéticas complejas, a diferencia de los métodos de modelo libre.

### **Métodos de modelo ajustado lineales**

Estos métodos utilizan técnicas de regresión lineal, la ecuación de velocidad debe convertirse a una forma lineal.

### Métodos de modelo ajustado no lineales

El ajuste de modelos de uno o múltiples pasos es normalmente logrado a través de una regresión no lineal que funciona minimizando la diferencia entre los datos medidos y los calculados [144].

Los métodos de modelo ajustado no son capaces de determinar la complejidad del proceso de pirólisis y los métodos de modelo libre pueden proponerse como una forma confiable de definir los parámetros cinéticos. Existen varios métodos de modelo ajustado no isotérmicos destinados a extraer un (único) conjunto de parámetros de Arrhenius para todos los rangos de conversión, uno de los más populares es el Coats-Redfern [143], [150].

### Método Coats-Redfern (CR)

Hay varios métodos de modelo ajustado no isotérmicos, uno de los más populares es el método Coats-Redfern [152], desarrollado por A. W. Coats y J. P. Redfern [153] es conocido por ser uno de los más ampliamente utilizados procedimientos para la determinación de los procesos de reacción. El método integral Coats-Redfern, el cual se deriva de la ecuación de Arrhenius, fue utilizado para analizar los caracteres de la cinética de la pirólisis. Este método puede ser usado para determinar el factor pre-exponencial como también el orden de reacción. Las ecuaciones para la determinación numérica de los parámetros cinéticos usando este método se presentan a continuación:

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

$$\ln \left[ \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, n \neq 1$$

#### Ecuación 93.

Donde n es el orden de reacción el cual describe el modelo de pirólisis. Para una reacción de primer orden (n=1), la pendiente de la curva  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$  versus  $\frac{1}{T}$  produce  $-\frac{E}{R}$ , entonces la energía de activación es derivada. Para una reacción de múltiples pasos (n≠1), la energía de activación puede ser calculada a través de los modelos OFW o KAS.

El uso de la ecuación de velocidad no isotérmica supone que un triplete cinético ( $E_\alpha, A, f(\alpha)$ ) describe la evolución temporal de un cambio físico o químico, al reordenarla e integrarla, se obtiene la siguiente expresión:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(x)$$

**Ecuación 94.**

Donde  $T_0$  es la temperatura inicial,  $g(\alpha)$  es la forma integral del modelo de reacción y  $p(x)$  es la integral de temperatura, para  $x = \frac{E_a}{RT}$ , la cual no tiene una solución analítica.

Ya que la Ecuación 94. no tiene una integral exacta, este método utiliza una serie asintótica para aproximarse a  $p(x)$ . Para la resolución de la Ecuación 94.  $\left(\frac{2RT}{E} \ll 1\right)$ ,  $e^{-E/RT}$  puede expresarse como una serie asintótica y su integración ignorando los términos de orden superior produce la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \left(\frac{2RT}{E_a}\right)\right]\right) - \frac{E_a}{RT}$$

**Ecuación 95.**

Asumiendo  $2RT \ll E$ , la intercepción puede ser arreglada como  $\ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right)$  donde A puede ser calculada [138], [143], [154]. Considerando que  $\ln\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \rightarrow 0$  para la aproximación de Doyle, la ecuación anterior se escribe de la siguiente manera:

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

**Ecuación 96.** Ecuación de Coats-Redfern.

Se grafica en el eje y:  $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ , en el eje x:  $\frac{1}{T}$ ; donde  $g(\alpha)$  adquiere las diferentes formas presentadas en la tabla a continuación:

| No.                                      | Modelo de reacción                | Código | Forma diferencial $f(\alpha)$                            | Forma integral $g(\alpha)$               |
|------------------------------------------|-----------------------------------|--------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>Modelos de nucleación</b>             |                                   |        |                                                          |                                          |
| 1                                        | Avrami-Erofe'ev                   | (A2)   | $2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$                 | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$              |
| 2                                        | Avrami-Erofe'ev                   | (A3)   | $3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$                 | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$              |
| 3                                        | Avrami-Erofe'ev                   | (A4)   | $4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$                 | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$              |
| 4                                        | Ley potencial                     | (P2)   | $2\alpha^{(1/2)}$                                        | $\alpha^{(1/2)}$                         |
| 5                                        | Ley potencial                     | (P3)   | $3\alpha^{(2/3)}$                                        | $\alpha^{(1/3)}$                         |
| 6                                        | Ley potencial                     | (P4)   | $4\alpha^{(3/4)}$                                        | $\alpha^{(1/4)}$                         |
| <b>Modelos de reacción</b>               |                                   |        |                                                          |                                          |
| 7                                        | Primer orden de reacción (Mampel) | F1     | $(1 - \alpha)$                                           | $- \ln(1 - \alpha)$                      |
| 8                                        | Segundo orden de reacción         | F2     | $(1 - \alpha)^2$                                         | $(1 - \alpha)^{-1} - 1$                  |
| 9                                        | Tercer orden de reacción          | F3     | $(1 - \alpha)^3$                                         | $(1/2)[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$           |
| <b>Modelos de contracción geométrica</b> |                                   |        |                                                          |                                          |
| 10                                       | Área de contracción (cilíndrica)  | (R2)   | $2(1 - \alpha)^{1/2}$                                    | $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$                 |
| 11                                       | Volumen de contracción (esférica) | (R3)   | $3(1 - \alpha)^{2/3}$                                    | $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$                 |
| <b>Modelos de difusión</b>               |                                   |        |                                                          |                                          |
| 12                                       | 1D Difusión                       | (D1)   | $(1/2)\alpha^{-1}$                                       | $\alpha^2$                               |
| 13                                       | 2D Difusión Valensi               | (D2)   | $[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$                               | $(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$  |
| 14                                       | 3D Difusión Jander                | (D3)   | $(3/2) (1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$ | $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$             |
| 15                                       | 4D Difusión Ginstling-Brounshtein | (D4)   | $(3/2) [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$                        | $[1 - (2/3)\alpha] - (1 - \alpha)^{2/3}$ |

**Tabla 16.** Expresiones para diferentes modelos de reacción en estado sólido [143], [152], [155].

### Modelo libre (isoconversional)

Los métodos de modelo libre permiten calcular la energía de activación ( $E_a$ ) (y los otros parámetros cinéticos de Arrhenius) sin ninguna suposición del modelo de reacción como una de sus principales ventajas, haciendo que esta técnica sea efectiva y versátil. El cálculo de la energía de activación normalmente se realiza agrupando términos como el modelo y el factor pre-exponencial en la intersección de una ecuación lineal y utilizando la pendiente de esa ecuación para calcular la energía de activación. Los más conocidos representantes del enfoque de modelo libre son los métodos isoconversionales, estos métodos se encuentran entre los más confiables métodos cinéticos para determinar la energía de activación a partir de información termo-analítica. Los métodos isoconversionales determinan la energía de activación efectiva en función del grado de conversión, evaluando la energía de activación en valores de conversión continuos ( $\alpha$ ). Estos métodos requieren la realización de experimentos a diferentes valores de rampa de calentamiento (la información no isotérmica) en el mismo valor de conversión ( $\alpha$ ) para los cálculos, de ahí el nombre isoconversional. Los métodos isoconversionales no estiman un factor pre-exponencial ni determinan un modelo de reacción, el factor pre-exponencial se puede calcular a partir de la intersección de la ecuación lineal, pero requiere una suposición modelística, por lo que los métodos isoconversionales normalmente sólo reportan las energías de activación. Utilizar los modelos libres con los modelos ajustados es de suma importancia, debido a que una limitante de los modelos isoconversionales es su incapacidad de determinar el modelo cinético, sin embargo, los valores de  $E_a$  calculados por los métodos de cinética libre dan un criterio de mayor fiabilidad que los modelos ajustados, mientras tanto, los modelos ajustados permiten determinar el modelo de reacción, describiendo el comportamiento energético durante la reacción, debido a esto, se complementan los modelos libres con los ajustados, aportando la fortaleza de cada uno dan más seguridad al análisis, además, cuando los valores de energía de activación calculados por ambos métodos coinciden, convierten a esta técnica en un procedimiento indispensable y de gran utilidad para estos estudios, al despejar la incertidumbre causada por el uso de los modelos ajustados. Combinar los modelos ajustado con los modelos libres (isoconversionales) resulta en una fuerte y confiable herramienta para los estudios de cálculo de energía de activación, facilitando su comprensión y disminuyendo las inconsistencias previamente mencionadas [137], [140], [149], [156]–[158].

Dado que el enfoque de modelo libre produce la energía de activación, sin asumir un mecanismo de reacción particular, en función del grado de conversión (análisis isoconversional) o la temperatura (cinética no paramétrica), el enfoque isoconversional es más comúnmente utilizado. Al ser el método de modelo libre una alternativa viable al modelo ajustado, tiene atractivas características: se puede usar para analizar datos isotérmicos o no isotérmicos, los resultados de los

experimentos isotérmicos y no isotérmicos son consistentes, la evaluación de las dependencias de  $E_a$  pueden revelar complejidades en la cinética de reacción [141], [147].

### Principio isoconversional

Todos los métodos isoconversionales se basan en el principio isoconversional que establece que la velocidad de la reacción, a un grado constante de conversión, es sólo una función de la temperatura.

$$\left[ \frac{d \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)}{d T^{-1}} \right]_{\alpha} = - \frac{E_{\alpha}}{R}$$

**Ecuación 97.** Principio isoconversional.

De la Ecuación 97, la dependencia de la temperatura de la velocidad isoconversional se puede utilizar para evaluar los valores isoconversionales de la energía de activación ( $E_a$ ) sin asumir ningún modelo de reacción específico [144], [159].

Los métodos isoconversionales se dividen en dos grupos separados basados en la ecuación básica que utilizan para definir su modelo de ecuación como métodos de análisis diferencial e integral [141].

### Métodos integrales isoconversionales

Los métodos integrales provienen de la aplicación del principio isoconversional a la ecuación integral Ecuación 87. Para el programa de rampa de calentamiento constante comúnmente utilizado, la Ecuación 87 se transforma en la forma integral de la ecuación de velocidad no isotérmica (Ecuación 88), en la que se basan estos métodos y no tiene una solución analítica. Los métodos integrales se utilizan con el propósito de suprimir la alta sensibilidad de los métodos diferenciales. La forma integral de  $f(a)$  es  $g(a)$ , y se basan en esto [141], [144], [146].

### Métodos diferenciales isoconversionales

Los métodos diferenciales a menudo se denominan métodos Friedman debido al investigador que derivó este método por primera vez. El método se deriva de tomar el logaritmo de la Ecuación 81.

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_i}$$

**Ecuación 98.**

La velocidad general de las reacciones se describe normalmente por la Ecuación 77, mientras que la dependencia de la constante de velocidad se describe comúnmente por la ecuación de Arrhenius (Ecuación 78). Los métodos diferenciales utilizan la ecuación fundamental de estado sólido (Ecuación 81). El uso de los métodos diferenciales es inevitablemente relacionado a la imprecisión, así como también a la inexactitud. Para aplicar los métodos diferenciales a los datos integrales (ejemplo: TGA) se requiere utilizar diferenciación numérica que introduce imprecisión (también conocido como ruido) a la información de velocidad y puede también introducir inexactitud cuando se suavizan los datos ruidosos [137], [141], [144], [146].

### **Métodos isoconversionales isotérmicos**

Estos métodos utilizan la ecuación de velocidad isotérmica (Ecuación 82) e incluyen los métodos isoconversionales estándar y Friedman. Para condiciones isotérmicas, la integración de la Ecuación 87 conduce a:

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[ \frac{g(\alpha)}{A_{\alpha}} \right] + \frac{E_{\alpha}}{RT_i}$$

**Ecuación 99.**

[140], [146]

### **Métodos isoconversionales no isotérmicos**

A diferencia de los datos isotérmicos, los datos no isotérmicos implican el uso de la integral de temperatura.

$$g(\alpha) = \frac{AE_{\alpha}}{\beta R} p(x)$$

**Ecuación 100.**

[140]

Una introducción general de los métodos isoconversionales y del método de modelo ajustado que se verán, además de sus puntos importantes a considerar, se presentan en la siguiente tabla.

|             | Métodos                                                                | Ecuación                                                                                                                                                          | Ventajas/Desventajas                                                                                                                                                                                                                                                                          | Ejes de gráfica                                                                                   | Referencias         |
|-------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Diferencial | <b>Friedman (FR)</b><br>Isotérmico<br>Modelo libre                     | $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$ | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Método lineal.</li> <li>• Resultados precisos</li> <li>• No está limitado al uso de variación lineal de <math>\beta</math>.</li> <li>• Requiere de datos de conversión derivados.</li> <li>• Sensible al ruido y numéricamente inestable.</li> </ul> | $\ln\left[\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right]$ vs $\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right)$ | [139], [146], [160] |
|             | <b>Ozawa Flynn Wall (OFW)</b><br>No isotérmico<br>Modelo libre         | $\ln(\beta_i) = \ln\left[\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Método lineal.</li> <li>• Uso adecuado para reacciones donde la <math>E_a</math> varía con el tiempo.</li> <li>• Puede dar errores significantes de <math>E_a</math>.</li> <li>• Menos preciso que el FR.</li> </ul>                                 | $\ln \beta_i$ vs $\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right)$                                            | [139], [161]–[163]  |
| Integral    | <b>Kissinger Akahira Sunose (KAS)</b><br>No isotérmico<br>Modelo libre | $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Método lineal.</li> <li>• Ampliamente utilizado para cálculo de cinética química.</li> <li>• Puede conducir a errores importantes de <math>E_a</math>.</li> </ul>                                                                                    | $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ vs $\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right)$                      | [139], [155], [164] |
|             | <b>Coats-Redfern (CR)</b><br>No isotérmico<br>Modelo ajustado          | $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT}$                                                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Método popular y ampliamente utilizado para determinar procesos de reacción.</li> <li>• Método integral derivado de la ec. de Arrhenius.</li> <li>• Utilizado para determinar el factor pre-exponencial y el orden de reacción.</li> </ul>           | $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ vs $\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right)$                  | [153], [164]        |

 Tabla 17. Modelos de reacción: métodos para el cálculo de la  $E_a$ .

## Método Friedman (FR)

Los métodos diferenciales son frecuentemente llamados métodos Friedman debido al investigador que primero derivó este método. Henry L. Friedman [160] propuso un método isoconversional para la degradación no isotérmica de polímeros [55], el cual es conocido como método Friedman (FR). Es un método diferencial isoconversional, aplicable para múltiples datos de rampa de calentamiento. Es muy sensible a pequeños cambios en los datos de velocidad [165]. El método se deriva de tomar el logaritmo en ambos lados de la ecuación de Arrhenius [55], [146], [156], [166]. Es la forma más directa de evaluar la energía de activación efectiva ( $E_a$ ) en función del grado de reacción ( $\alpha$ ) [163].

Para obtener los valores de la energía de activación  $E_a$  sobre un amplio rango de conversiones, para un valor constante de  $\alpha$  dado, la gráfica de recta lineal  $\ln\left[\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right]$  versus  $\left(\frac{1}{T_{\alpha,i}}\right)$  posibilita determinarlos a partir de la pendiente de la gráfica [139], [156], [167]. El subíndice  $i$  es el número ordinal de un experimento realizado a temperatura constante (para condiciones isotérmicas) o de un experimento realizado a una rampa de calentamiento dada (para condiciones no isotérmicas). Este método es bastante preciso porque no incluye alguna aproximación matemática. Sin embargo, es muy sensible a la determinación precisa de la línea de base y la calibración del equipo de análisis térmico y tiende a ser numéricamente inestable, especialmente cuando la velocidad es estimada por diferenciación numérica de los datos experimentales [146].

Ventajas y desventajas:

El método FR es lineal, los resultados obtenidos por este método son precisos, este método no está limitado al uso de la variación lineal de la rampa de calentamiento y el uso de este método requiere los datos de conversión derivados, lo que llevaría a ser numéricamente inestable y sensible al ruido [139].

A continuación, se muestran las ecuaciones del método Friedman:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$

$$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A_0) + \ln(1 - \alpha) - \frac{E}{R T}$$

$$\ln\left(\frac{-1}{w_0}\right)\left(\frac{dw}{dt}\right) = \ln A + \ln f\left(\frac{w}{w_0}\right) - \frac{E}{RT}$$

**Ecuación 101.** Ecuaciones de Friedman.

Donde  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción diferencial,  $\alpha$  es la función de conversión (debe ser notada que los rangos de  $\alpha$  van de 0 hasta 1),  $\beta$  es la rampa de

calentamiento (que es,  $\beta = \frac{dT}{dt} = \text{constante}$ ),  $A$  es el factor pre-exponencial,  $R$  es la constante universal de los gases,  $w_0$  es el peso inicial del material,  $w$  es el peso del material al tiempo  $t$ , y  $f\left(\frac{w}{w_0}\right)$  es una función del peso del material y se asume ser constante para todos los valores de  $\frac{w}{w_0}$ . Siendo la función  $f\left(\frac{w}{w_0}\right) = \left[\frac{(w-w_f)}{w_0}\right]^n$  [168].

Hay un número significativo de modelos de reacción; sin embargo, todos pueden ser reducidos a tres principales tipos: acelerador, desacelerador y sigmoidal (que es autocatalítico). Cada uno de estos tipos tiene un característico perfil de reacción o curva cinética, los términos frecuentemente utilizados para describir una dependencia de  $\alpha$  o  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  en  $t$  o  $T$ . Dichos perfiles son fácilmente reconocidos para datos isotérmicos o no isotérmicos y la forma de la curva cinética es determinada por el modelo de reacción solo. El método Friedman aplica el logaritmo de la velocidad de conversión en función de la temperatura recíproca a diferentes grados de conversión [163].

### Método Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

Un muy utilizado y ampliamente aceptado método en la comunidad científica para computar parámetros termo-cinéticos de los datos experimentales es el método Ozawa-Flynn-Wall (OFW). Este método usa una correlación de las muestras de las rampas de calentamiento, energía de activación y la temperatura inversa [164]. Es un método de integración lineal propuesto por Ozawa-Flynn-Wall [161], [162] que involucra una aproximación, la cual permite la variación de la vía isotérmica de la rampa de calentamiento ( $\beta$ ). Este método es isoconversional y es utilizado para estimar la energía de activación a partir de los datos de pérdida de masa (diferentes rampas de calentamiento) debido a la temperatura o entalpía de una reacción química dada.

La gráfica de  $\ln \beta$  versus  $\frac{1}{T}$ , a un valor de conversión fijo asiste en evaluar la energía de activación de una pendiente de una gráfica de línea recta. Esta energía de activación calculada es nombrada energía de activación aparente, ya que es la suma de las energías de activación de las reacciones químicas y procesos físicos que ocurren durante la conversión [155].

Para un grado de conversión ( $\alpha$ ) constante dado, el diagrama  $\ln \beta_i$  vs  $\frac{1}{(T_{\alpha,i})}$ , obtenido de los termogramas a distintas rampas de calentamiento, debe ser una línea recta cuya pendiente puede ser utilizada para evaluar la  $E_a$  [167], [169].

Ventajas y desventajas:

El método OFW es un método lineal, en la derivación de este método, una aproximación integral de temperatura simplificada es usada, este método fue derivado con la suposición de una energía de activación constante desde el inicio de la reacción al grado de conversión de interés, este es un método potencialmente adecuado para uso en sistemas donde varias reacciones ocurren tal que la energía de activación varía con el tiempo, es menos preciso que el método Friedman y su uso puede llevar a errores significantes de  $E_a$  [139], [163].

A continuación, se muestra la ecuación del método OFW:

$$\ln(\beta_i) = \ln \left[ \frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$$

$$\log \beta = \log \left( \frac{AE}{Rg(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT}$$

**Ecuación 102.** Ecuación de Ozawa-Flynn-Wall.

Donde  $\beta$  es la rampa de calentamiento  $\left(\frac{K}{min}\right)$ ,  $A$  es el factor pre-exponencial  $\left(\frac{1}{min}\right)$ ,  $\alpha$  es el grado o nivel de conversión, y  $g(\alpha)$  es el modelo de reacción integral. Es evidente que una gráfica lineal del  $\log \beta$  versus la inversa de la temperatura es suficiente para obtener la correspondiente energía de activación para cada etapa de conversión [164], también el  $\ln(\beta)$  contra  $\frac{1}{T}$ .

La mayor ventaja de este método es que no requiere alguna suposición con respecto a la forma de la ecuación cinética aparte de la dependencia de la temperatura del tipo de Arrhenius. Este método es un método de modelo libre que involucra medir las temperaturas correspondientes a valores fijos de  $\alpha$  de experimentos realizados a diferentes rampas de calentamiento ( $\beta$ ), graficando  $\ln(\beta)$  contra  $\frac{1}{T}$  y las pendientes de esas gráficas dan  $-\frac{E}{R}$ . Si  $E$  varía con  $\alpha$ , los resultados deben ser interpretados en términos de mecanismos de reacción de múltiples pasos [163].

### Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Kissinger-Akahira-Sunose desarrollaron un método integral lineal isoconversional para determinar la energía de activación ( $E_a$ ). Para un constante grado de conversión ( $\alpha$ ) dado, la gráfica de  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  versus  $\frac{1}{T}$  de los puntos de linearización debe ser una línea recta, cuya pendiente provee la energía de activación ( $E_a$ ) [155].

Ventajas y desventajas:

El método KAS es lineal, en la derivación de este método se utiliza una simplificada aproximación integral de temperatura, este método fue derivado con

la suposición de una constante energía de activación desde el inicio de la reacción hasta el grado de conversión de interés y su uso puede dirigir a errores importantes de  $E_a$  [139].

El método KAS es uno de los métodos isoconversionales más ampliamente usados para calcular cinéticas de pirólisis, la cual está basada en la expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$$

**Ecuación 103.** Ecuación de Kissinger-Akahira-Sunose.

Donde  $\beta$  es la rampa de calentamiento  $\left(\frac{K}{min}\right)$ ,  $A$  es el factor pre-exponencial  $\left(\frac{1}{min}\right)$ ,  $\alpha$  es el grado de conversión el cual puede ser calculado con la pérdida de peso dividido por el total de peso, y  $g(\alpha)$  es una función dependiendo del modelo de reacción. En la gráfica de  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  versus  $\frac{1}{T}$ , la pendiente da  $-\frac{E}{R}$  donde  $R$  tiene valor numérico de  $8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$  que es la constante de los gases [164].

## 2.7 Mecanismos de degradación

El mecanismo de degradación es importante debido a que permite conocer las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de descomposición térmica del material y como es que se generan los productos finales obtenidos. Cuando se utiliza el término mecanismo aplicado a una reacción se refiere a los detalles del número de moléculas y su reordenamiento al momento que la reacción ocurre [132]. Toda la materia tiene energía almacenada en su estructura molecular y sus moléculas están unidas por enlaces con energía específica que las mantiene juntas entre sí. Si se supera esta energía se desintegra en fragmentos más pequeños. Por lo tanto, en el proceso de pirólisis, cuando el calor suministrado excede la energía de disociación de los enlaces se produce la escisión de los enlaces químicos, y debido a que se provee calor para que ocurra la reacción, la descomposición térmica de los polímeros es un proceso endotérmico. La degradación de una molécula que sucede durante la pirólisis es causada por la disociación de un enlace químico y la producción de radicales libres, para explicar el comportamiento de estas moléculas se utilizan procesos generales basados en mecanismos de degradación de radicales libres.

La manera en que una molécula se fragmenta durante la pirólisis y la identidad de los fragmentos producidos dependen de los tipos de enlaces químicos involucrados y la estabilidad de las moléculas más pequeñas resultantes.

Asimismo, el principal factor para determinar la estabilidad del polímero es la fuerza del enlace más débil de la cadena polimérica o, en otras palabras, la energía que como mínimo se debe suministrar para descomponer el polímero, esta es la energía de disociación del enlace C – C en la cadena. Se ha encontrado una relación directa entre la energía de disociación y la temperatura de descomposición para diferentes polímeros. Debido a que los polímeros fundidos son fluidos altamente viscosos con baja conductividad térmica, también pueden existir limitaciones de transferencia de calor, lo que conduce a gradientes de temperatura significativos [109], [170]–[172].

De manera general, la degradación térmica de las poliolefinas se describe como un mecanismo que tiene lugar a través de la formación de radicales libres, compuesto por las etapas de:

- Iniciación: Rompimiento de enlaces y producción de radicales libres.
- Propagación: Recombinación de compuestos.
- Terminación: Finalización del proceso y creación compuestos estables.

Estas etapas son características de este mecanismo, en el cual las reacciones de abstracción de hidrógeno desempeñan un papel importante en las diferentes etapas que constituyen el proceso. El mecanismo de degradación de los plásticos ejerce una función relevante en la composición de los volátiles formados y, por lo tanto, en sus posteriores reacciones de craqueo y reformado que se producen en la fase gaseosa, lo que conduce a una amplia distribución del producto (hidrocarburos saturados e insaturados) [14], [173].

### **Tipos de mecanismo de degradación térmica de polímeros**

Cuando los polímeros se someten a una temperatura elevada en una atmósfera inerte, se degradan por distintos mecanismos. Se proponen cuatro tipos de mecanismos para la pirólisis de plásticos:

- Escisión de final de cadena (end-chain): también conocido como despolimerización y unzipping, cuando el polímero se degrada por despolimerización, se descompone a partir de los grupos finales y las moléculas experimentan escisión, lo que sucesivamente produce principalmente moléculas pequeñas insaturadas (monómeros) y otros radicales libres terminales. Se forman una molécula pequeña y un fragmento polimérico de cadena larga. Si la molécula pequeña liberada es el monómero inicial, el proceso de degradación térmica puede considerarse como un proceso real de despolimerización.
- Escisión aleatoria de cadena (random-chain): también conocido como fragmentación, la cadena del polímero se rompe aleatoriamente en fragmentos de varios tamaños, en cualquier punto de la estructura del polímero, lo que lleva a la formación de moléculas poliméricas más pequeñas de longitud de cadena irregular como productos primarios, que a

su vez pueden estar sujetas a reacciones de craqueo aleatorio adicionales, produciendo un volátil con o sin un doble enlace.

- Eliminación de cadenas laterales (side-chain): también conocido como chain-stripping, es la eliminación de sustitutos reactivos o grupos laterales en la cadena de polímero, lo que lleva a la evolución de un producto de craqueo por un lado, y una cadena de polímero carbonizado por el otro, dejando una cadena insaturada. Este polieno luego experimenta una reacción adicional, que incluye la escisión- $\beta$ , aromatización y formación de coque.
- Entrecruzado (cross-linking): formación de una red de cadenas, que a menudo ocurre para polímeros termofijos cuando se calientan a alta temperatura. Esta es una condensación pirolítica y reordenamiento de redes de carbono para formar materiales de alta resistencia.

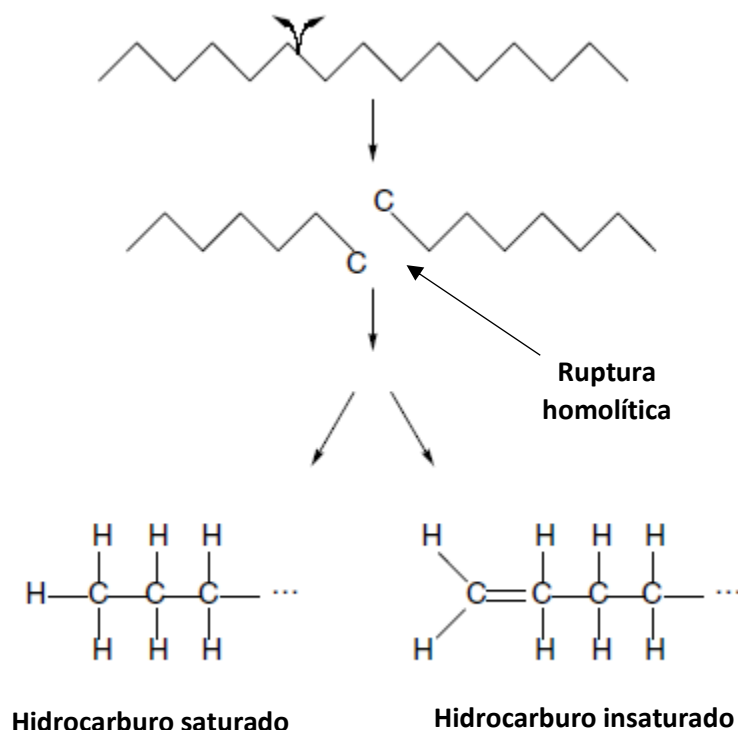
La degradación térmica del polietileno consiste en la formación de radicales libres y en la abstracción de hidrógeno, que pueden involucrar las tres primeras vías de descomposición, el cuarto tipo de mecanismo a menudo sucede en los plásticos termofijos al calentarse a alta temperatura en la cual dos cadenas de polímero adyacentes “desprendidas” pueden formar un enlace que da como resultado una red de cadena (especies de mayor peso molecular). Para el polietileno, un componente principal de los desechos plásticos, la pirólisis ocurre a través del mecanismo de escisión aleatoria de cadena y se obtiene todo un espectro completo de productos de hidrocarburos. El modo de descomposición depende principalmente del tipo de polímero (la estructura molecular), ya que en el caso del PP y PS se aplica la escisión aleatoria de cadena como también la escisión de final de cadena, para los termoplásticos, el patrón de reacción sigue los primeros tres tipos de mecanismos. Los diferentes mecanismos están en cierta medida relacionados con las energías de disociación de los enlaces, los defectos de la cadena de polímeros [11], [52], [64], [66], [112], [174], [175].

La degradación térmica de los polímeros puede seguir tres vías principales en el proceso de pirólisis: escisión aleatoria de cadena, escisión de final de cadena y eliminación de cadenas laterales. Cada uno de estos mecanismos se explica más en detalle a continuación:

### **Escisión aleatoria de cadena**

La escisión aleatoria de cadena se lleva a cabo en sitios al azar a lo largo de la cadena estructural del polímero (de ahí su nombre). Dado que todos los enlaces C – C son de la misma fuerza, no hay razón para que uno se rompa más que otro, en consecuencia, el polímero se rompe aleatoriamente generando fragmentos de menor peso molecular que producen una amplia distribución de moléculas más pequeñas, resultando en productos en forma de alcanos, alquenos, entre otros compuestos moleculares de menor tamaño y que prácticamente no se liberan

monómeros, además involucra la formación de un radical libre en algún punto de la estructura del polímero, produciendo pequeñas series repetitivas de oligómeros que usualmente difieren en la longitud de cadena por el número de carbonos. El mecanismo inicia con la ruptura homolítica (ruptura de enlace químico que forma dos radicales) del enlace covalente entre dos átomos de carbono para formar fragmentos que transportan un electrón cada uno.



**Figura 40.** Despolimerización aleatoria.

Si los sucesos de escisión aleatoria se repiten continuamente en el polímero y sus productos, en consecuencia, resulta en una disminución del grado de polimerización sin la formación de unidades monoméricas libres y un rápido decaimiento del peso molecular de los reactantes que caracteriza a este mecanismo. Los productos de la degradación, que cuentan con una amplia distribución de número de carbonos, se vuelven lo suficientemente pequeños como para evaporarse sin experimentar rupturas adicionales, obteniéndose bajas cantidades de compuestos volátiles y diversos tipos de dímeros y oligómeros del polímero original con distintos niveles de insaturación de su estructura.

La escisión aleatoria es el principal tipo de mecanismo de reacción en la pirólisis térmica de varios polímeros, en particular las poliolefinas tales como el PE y PP, que son buenos ejemplos de materiales que se comportan de esta manera.

[58], [109], [170], [172]

### **Escisión de final de cadena**

Es un mecanismo de radicales libres en el que la descomposición de la cadena del polímero comienza en sus extremos, disminuyendo lentamente el peso molecular del polímero, degradándose al monómero componente, formando más monómeros y liberándolos sucesivamente. Este tipo de ruta de degradación también es conocida como reacción de despolimerización. Habitualmente, la degradación de final de cadena ocurre cuando los enlaces estructurales son más débiles que los de los grupos funcionales y sólo con moléculas de polímero portadoras de finales de cadena activados con un radical libre. La formación de un radical libre en la estructura del polímero hace que este se someta a escisión para formar pequeñas moléculas insaturadas y propagarse al radical libre en la estructura del polímero [58], [170].

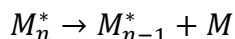
### **Eliminación de cadenas laterales**

En general, este mecanismo se lleva a cabo en dos pasos. El primero consiste en que, a diferencia de la escisión aleatoria, los grupos laterales de carbono en las unidades del polímero pueden desprenderse de las principales cadenas de carbono durante la pirólisis, por lo que este mecanismo implica la eliminación de las cadenas laterales unidas a la estructura del polímero, dando como resultado que la estructura se vuelva poliinsaturada y dejando una macromolécula de polieno inestable que posteriormente experimenta más reacciones, incluyendo la formación de moléculas aromáticas, la escisión en fragmentos más pequeños o la formación de residuo sólido. Este es el mayor proceso en la pirólisis de polímeros con grupos laterales reactivos [69], [109], [170].

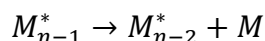
### **Ecuaciones de mecanismos de degradación**

El mecanismo de degradación térmica de polímeros consiste en dos reacciones distintas que suceden simultáneamente en el reactor. Una es la escisión aleatoria de enlaces, que ocasiona la reducción del peso molecular del plástico, y la otra es la escisión de final de cadena de los enlaces C – C, que genera productos volátiles. Los hidrocarburos de cadena larga se producen a través del primer mecanismo, mientras que el segundo conduce a la formación de compuestos ligeros. La degradación térmica de polímeros puede adoptar ya sea una degradación de final de cadena, representada por las eqs. 1 y 2 en la Ecuación

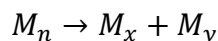
104, o una degradación aleatoria, representada por la eq. 3, como se muestra a continuación:



(Eq. 1)



(Eq. 2)



(Eq. 3)

**Ecuación 104.** Ecuaciones de mecanismos de degradación.

En general, la reacción de iniciación se produce por escisión aleatoria de cadena o escisión de final de cadena. Dichas reacciones son opuestas a la etapa de propagación en la polimerización de adición y ocurren a través del mecanismo de radicales libres. En este tipo de degradación, el peso molecular del polímero disminuye lentamente y se libera gran cantidad del monómero simultáneamente. Este paso es seguido por despropagación, formando un monómero. La terminación tiene lugar a través del acoplamiento radical y la desproporción radical [42], [52], [66], [176].

### Mecanismo de reacción para la degradación térmica de polímeros

[177] propusieron un mecanismo de reacción general para la degradación térmica de los polímeros de adición, que posee los siguientes pasos:

- Iniciación: involucra la escisión de los primeros enlaces en la cadena produciendo dos radicales, la cual puede ocurrir en posiciones finales o aleatorias de la cadena.
- Depropagación: consta de la liberación de fragmentos monoméricos olefínicos de radicales primarios.
- Reacciones de transferencia de cadena de hidrógeno, que pueden ocurrir como procesos intermoleculares o intramoleculares. Esta abstracción de hidrógeno por radicales conduce a la formación de especies olefínicas y fragmentos poliméricos. Además, los radicales secundarios también se pueden formar a partir de la abstracción de hidrógeno a través de una reacción de transferencia intermolecular entre un radical primario y un fragmento polimérico.
- Escisión- $\beta$  de radicales secundarios para producir un grupo olefínico de cadena final y a un radical primario.

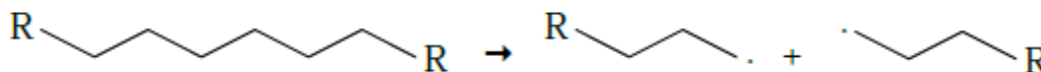
- Formación de ramificaciones por la interacción entre dos radicales secundarios o entre un radical secundario y uno primario.
- Terminación: tiene lugar en modo bimolecular, lo que implica el acoplamiento de dos radicales primarios, o por desproporción de los macro radicales primarios.

Se sabe que el craqueo térmico de plásticos se lleva a cabo por un mecanismo radicalario, en donde los radicales iniciadores se forman por el efecto del calor. La inestabilidad de las macromoléculas bajo tratamiento térmico a menudo se debe a la presencia de enlaces débiles irregulares en el polímero. Los enlaces que tienden a romperse primero son los que forman estos enlaces más débiles de la cadena. Las impurezas y defectos presentes en las estructuras de los polímeros desempeñan un papel importante en las etapas iniciales de la degradación térmica. Las cadenas de polímeros con frecuencia contienen pequeñas ramificaciones laterales, dobles enlaces, grupos oxigenados, etc. que actúan como los enlaces débiles que favorecen la formación de los radicales primarios y, por lo tanto, promueven la etapa de iniciación de la degradación térmica del polímero. Esta es la razón por la que la mayoría de los polímeros se descomponen a una temperatura sustancialmente más baja que la de las moléculas pequeñas comparables cuando hay irregularidades que pueden actuar como puntos débiles donde comienza la degradación. En estos casos, los modelos de bajo peso molecular de la unidad de cadena normal son mucho más estables que el polímero [11], [67], [170].

Las diferentes reacciones involucradas en un mecanismo radicalario pueden describirse de la siguiente manera:

### Iniciación

Es un proceso unimolecular que consiste en la ruptura inicial del polímero a partir de los enlaces C-C de la cadena para dar lugar a los radicales libres primarios que pueden contener varios átomos de carbono. En el caso de un polímero lineal, como el HDPE, la ruptura de enlaces en cualquier posición da el mismo tipo de radical.

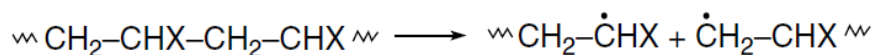


**Figura 41.** Ruptura inicial del mecanismo de degradación.

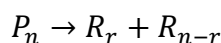
Esta etapa se puede dar en sitios en los que hay impurezas presentes en la cadena del polímero que debilitan los enlaces, y como estas impurezas incorporadas a la cadena principal se ubican en puntos al azar, los productos iniciales, a partir de los cuales continuará el proceso, varían de una cadena a otra obteniéndose un gran rango de posibilidades.

Las reacciones de escisión de la cadena iniciales se llevan a cabo de dos formas, ya sea de manera aleatoria o al final. Ambas, por su puesto, resultan en la producción de radicales libres. Estos dos tipos de reacciones de iniciación se pueden representar de la siguiente manera:

#### Escisión aleatoria:

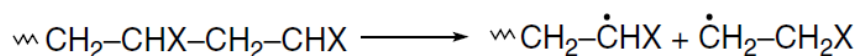


**Figura 42.** Escisión aleatoria de cadena.

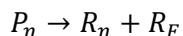


**Ecuación 105.** Escisión aleatoria de cadena.

#### Escisión de final de cadena:



**Figura 43.** Escisión de final de cadena.



**Ecuación 106.** Escisión de final de cadena.

Donde  $P_n$  es un polímero que contiene n unidades de monómero, y  $R_r$  es un radical que contiene r unidades de monómero.  $R_F$  se refiere a un radical de grupo final,  $R_{n-r}$  es un radical con n menos r unidades de monómero, y  $R_n$  es un radical con n unidades de monómero. Una gran cantidad de radicales libres se produce en las reacciones iniciales, por consiguiente, en las reacciones de propagación y terminación se consideran reacciones de los radicales libres generados.

[14], [69], [98], [113]

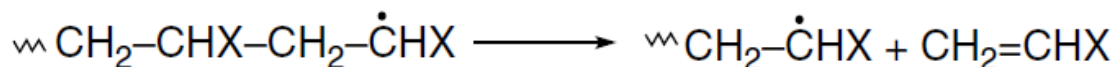
#### Despropagación

En esta etapa ocurre la escisión adicional de los radicales libres generados por las reacciones de iniciación, que son reacciones intermedias durante el proceso de pirólisis. Además, suceden las reacciones de transferencia de hidrógeno intermolecular e intramolecular seguida de escisión  $\beta$ , el cual es el paso inicial en la química de craqueo térmico de hidrocarburos y la formación de radicales libres.

Las reacciones de propagación en la descomposición de polímeros por lo general se denominan reacciones de despropagación, a diferencia de la propagación en el caso de la polimerización, esto se debe a la orientación normal del químico de

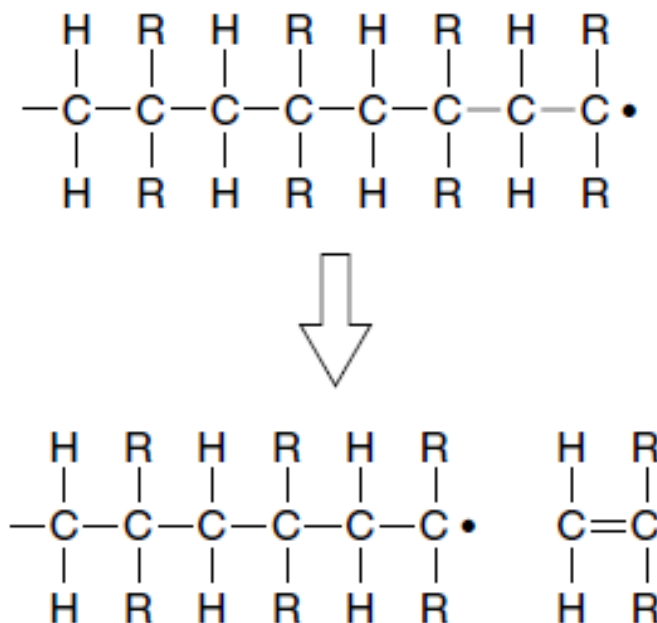
polímeros hacia la formación del polímero (polimerización) en lugar de la descomposición.

A escala macroscópica, las reacciones de despropagación craquean aún más las especies moleculares y los grandes radicales libres de cadena más larga en la fase de vapor generados a partir de las reacciones de iniciación, produciendo moléculas de alqueno y radicales libres más pequeños.



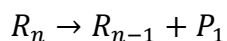
**Figura 44.** Reacción de despropagación.

Los fragmentos moleculares inestables (iones y radicales) formados en la etapa de iniciación participan en reacciones de descomposición adicionales con macromoléculas de polímero no craqueados o iones y radicales, que dan como resultado, entre otros, compuestos secundarios inestables de menor peso molecular.



**Figura 45.** Despropagación del polietileno.

En la pirólisis térmica, los distintos radicales formados en la etapa de iniciación son capaces de estabilizarse a sí mismos, ya sea por abstracción de hidrógeno o por escisión  $\beta$ , todos los cuales forman una molécula estable.



### **Ecuación 107. Despropagación.**

En esta reacción no se produce la transferencia de hidrógeno. En esencia, es lo contrario a la polimerización y, por lo tanto, se denomina unzipping, despropagación o despolimerización.

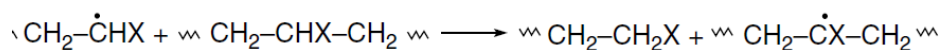
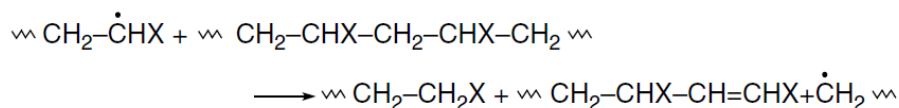
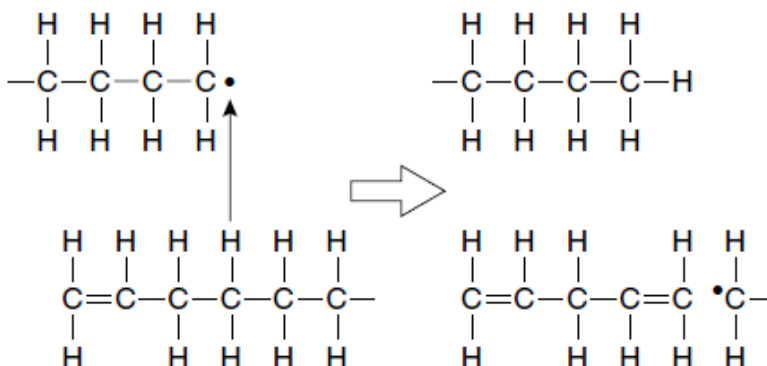
### **Reacciones de transferencia de hidrógeno**

El radical libre generado en la etapa de iniciación o en algún otro proceso puede desarrollarse de distintas maneras, ya sea propagación para dar monómeros o transferencia de radical libre incluyendo una abstracción de hidrógeno de una cadena polimérica.

La estabilización del radical libre se realiza mediante la transferencia de hidrógeno (también conocido como transferencia radicalaria), la cual es la transferencia de protones a otros sitios. Este tipo de reacciones disminuye el peso molecular del polímero, que se puede encontrar en muchos sistemas de polimerización. Las reacciones de transferencia de cadena de hidrógeno pueden ser inter- o intramoleculares. El resultado en ambos casos consiste en la formación de un final de cadena saturado, un final insaturado y un nuevo radical. Dependiendo de cuál de las dos reacciones sea predominante, el resultado de la pirólisis serán cadenas de varios hidrocarburos o cantidades importantes de monómeros.

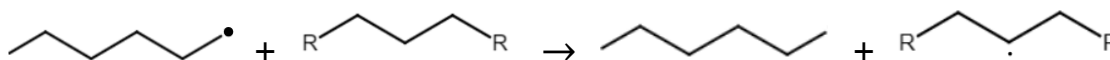
### **Intermolecular**

La reacción de transferencia intermolecular se produce entre los radicales libres y otros componentes, cuando el radical libre toma un hidrógeno de otra cadena. Las moléculas de hidrocarburos saturados se forman a partir de los radicales correspondientes.

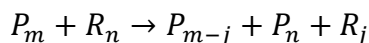


**Figura 46.** Transferencia de hidrógeno intermolecular.

Consta de un único paso, la transferencia intermolecular que supone la abstracción de un hidrógeno de una cadena cercana, dando como resultado un compuesto saturado.



**Figura 47.** Reacción de transferencia intermolecular.

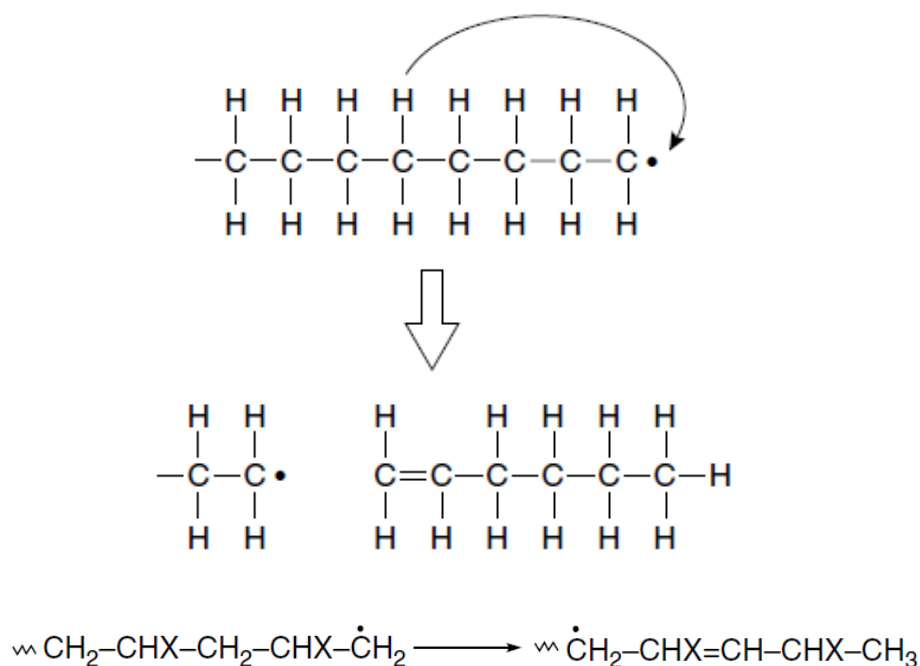


**Ecuación 108.** Transferencia intermolecular de hidrógeno.

Esta reacción implica la transferencia de un átomo de hidrógeno entre cadenas de polímeros, conocido como transferencia intermolecular de átomos de hidrógeno. El radical original,  $R_n$ , abstrae un átomo de hidrógeno del polímero,  $P_m$ . Como esto hace que  $P_m$  sea radical con el sitio radicalario más a menudo que no dentro de la propia cadena, el radical recién formado se rompe en un polímero insaturado,  $P_{m-j}$ , y un radical  $R_j$ .

## Intramolecular

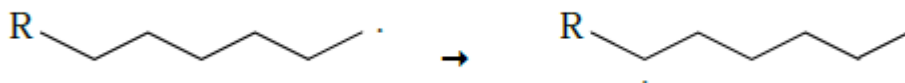
La mayoría de los radicales libres de la iniciación son radicales libres de final de la cadena, que tienen una carga positiva en los extremos. En la transferencia de hidrógeno intramolecular, la abstracción se produce en la misma cadena del radical. Estas reacciones transfieren el protón de hidrógeno libre desde el extremo hasta el centro de los radicales libres, lo que fomenta la producción de isómeros en el proceso de pirólisis.



**Figura 48.** Transferencia intramolecular de hidrógeno.

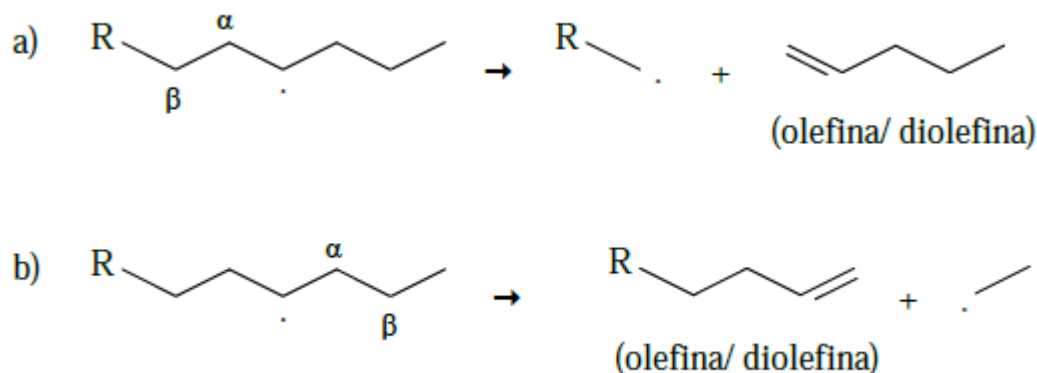
La transferencia intramolecular consta de dos pasos y da lugar a un compuesto insaturado:

1. Transferencia intramolecular de hidrógeno, implica el paso de un hidrógeno de un carbono a otro dentro de la misma molécula.



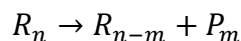
**Figura 49.** Transferencia de un hidrógeno en la misma molécula.

2. Rotura del enlace en posición  $\beta$  respecto al radical:



**Figura 50.** Escisión  $\beta$  en la molécula.

En general, en el caso del polietileno, el mecanismo de transferencia intramolecular está muy favorecido debido a la enorme cantidad de hidrógenos que se encuentran en la cadena de polímero a degradar, siendo el proceso mayoritario.

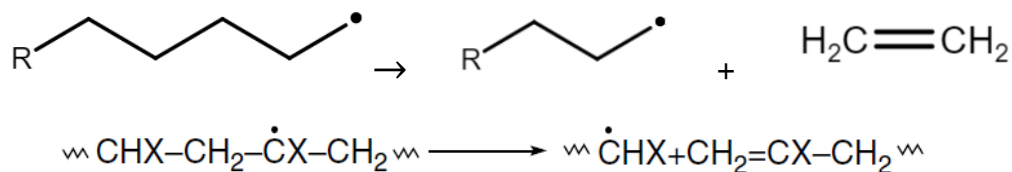


**Ecuación 109.** Transferencia intramolecular de hidrógeno.

Implica la transferencia de un átomo de hidrógeno dentro de una única cadena de polímero, es decir, la transferencia intramolecular de átomos de hidrógeno. El valor de  $m$  está usualmente entre uno y cuatro, ya que las moléculas de polímero a menudo están orientadas de tal manera que la ubicación del H disponible más cercano dentro de la cadena es de una a cuatro unidades de monómero lejos del sitio radical. El valor de  $m$  no necesita ser una constante para un polímero específico ya que el átomo de hidrógeno disponible más cercano en la cadena puede variar debido a variaciones conformacionales. Los mecanismos de descomposición basados en esta reacción a veces se conocen como mecanismos de escisión aleatoria de cadena.

## Escisión $\beta$

La escisión  $\beta$  de radical primario formado en la etapa de iniciación resulta en la obtención de monómeros constituyentes del material degradado en los finales de cadena y un nuevo radical.



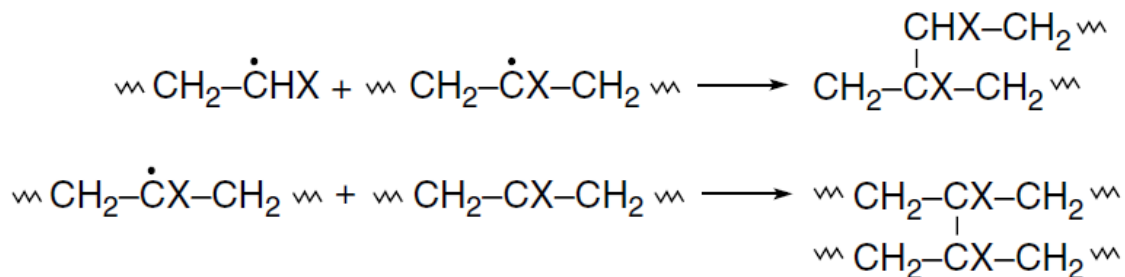
**Figura 51.** Reacción de escisión  $\beta$ .

### Formación de ramificaciones

Las reacciones de formación de monómeros, así como de transferencia de hidrógeno que aparecen en esta etapa de despropagación, están muy influenciadas por factores como la temperatura o la presión al igual que por la cantidad de hidrógenos presentes en la molécula.

A 300 °C, la transferencia de H intermolecular e intramolecular, la escisión  $\beta$ , etc. se vuelven importantes. Esencialmente, a temperaturas más altas se produce una transferencia intermolecular de hidrógeno seguida de la reacción de generación de monómero o escisión  $\beta$ , la cual está mucho más favorecida que a temperaturas moderadas y se generan un mayor número de radicales cortos que tienden a evolucionar a través de la reacción que produce parafinas (transferencia intermolecular), lo que justifica la formación de más cantidades de hidrocarburos más ligeros más allá de 300 °C. A 400 – 500 °C, la escisión  $\beta$  y/o la despolimerización son responsables de producir una molécula más baja. Por otra parte, si la molécula cuenta con abundancia de hidrógenos, las reacciones de transferencia y posterior escisión en  $\beta$  (vía intramolecular) se verán favorecidas frente a las escisiones  $\beta$  que pueden generar monómeros, por lo que el rendimiento obtenido de este producto será reducido.

Para el caso concreto del polietileno, donde abundan las cadenas laterales, la reacción de transferencia de hidrógeno debe ser la predominante. Las transferencias intramoleculares producidas favorecen los radicales terciarios debido a que son más estables que los primarios o los secundarios. Este hecho hace que, en la etapa de propagación, se favorezcan las reacciones de estabilización por transferencia frente a las escisiones  $\beta$  iniciales que dan lugar al monómero. Y, como resultado de esta vía preferencial, los productos obtenidos de este proceso de degradación térmica consisten esencialmente en una mezcla de cadenas de hidrocarburos saturados e insaturados de distinta longitud, y una mínima cantidad de monómero.



**Figura 52.** Formación de ramificaciones.

La naturaleza del material a degradar también influye en los productos obtenidos y en las reacciones generadas, examinando la estructura del polímero se puede determinar si la descomposición implica principalmente reacciones de transferencia de hidrógeno o unzipping, al menos para los polímeros con sólo carbono en la cadena principal, la posibilidad de obtenerse en esta etapa cantidades considerables del monómero constituyente del polímero, resultado de la primera de las escisiones del radical primario. Si se impide la transferencia de hidrógeno, es probable que ocurra la reacción de unzipping.

Como resultado de la combinación de todos los procesos de estabilización, se obtienen, en mayor o menor medida como productos de la etapa de propagación, un compuesto saturado, uno insaturado y un nuevo radical libre, que podrá seguir cualquiera de las rutas comentadas anteriormente o continuar por la etapa de terminación.

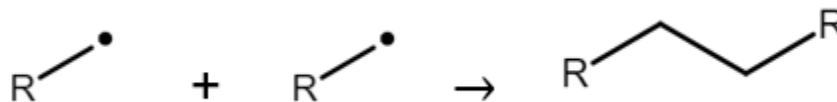
[14], [67], [69], [98], [113]

## Terminación

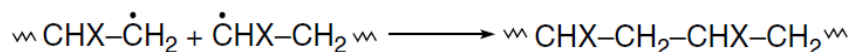
En la terminación es donde finalmente se lleva a cabo la recombinación de radicales, que es cuando dos radicales se unen para dar una cadena de polímero, produciendo compuestos moleculares estables y finalizando el proceso. Durante esta etapa ocurren las reacciones de terminación, en las que se destacan dos principales tipos de reacciones: la recombinación o acoplamiento de dos radicales libres para generar una nueva molécula, y la desproporción de los radicales libres para dar lugar a olefinas e hidrocarburos alifáticos. Las reacciones de terminación son necesarias en todos los mecanismos de cadena, estos dos tipos de reacciones de terminación se muestran a continuación:

### Recombinación o acoplamiento bimolecular

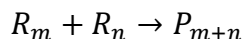
Consiste en la unión de dos radicales para la generación de una nueva molécula.



**Figura 53.** Reacción de recombinación o acoplamiento bimolecular.



**Figura 54.** Recombinación o acoplamiento bimolecular.

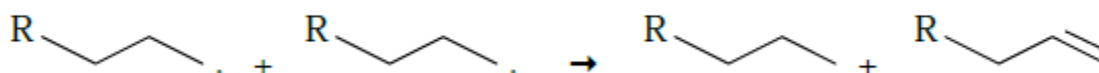


**Ecuación 110.** Recombinación o acoplamiento bimolecular.

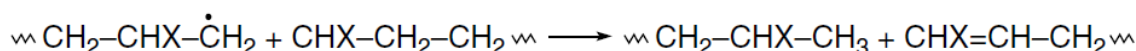
Donde  $R_m$  es un radical con  $m$  unidades de monómero,  $R_n$  es un radical con  $n$  unidades de monómero y  $P_{m+n}$  es un polímero que contiene las  $m$  y  $n$  unidades de monómero. La reacción de recombinación es un clásico paso de terminación que en realidad es sólo lo contrario de la reacción de iniciación de escisión aleatoria de cadena.

### Desproporcionación

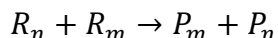
En este tipo de reacción, los dos radicales involucrados se combinan dando lugar a un alcano y una olefina como producto final.



**Figura 55.** Reacción de desproporcionación.



**Figura 56.** Desproporcionación.



**Ecuación 111.** Desproporcionación.

Donde  $R_m$  es un radical con  $m$  unidades de monómero,  $R_n$  es un radical con  $n$  unidades de monómero,  $P_m$  es un polímero que contiene  $m$  unidades de monómero y  $P_n$  es un polímero que contiene  $n$  unidades de monómero. La reacción de desproporcionación involucra la transferencia de un átomo de hidrógeno de un radical al otro. El donador de hidrógeno forma un doble enlace como resultado de la pérdida de hidrógeno, y el que acepta el hidrógeno está completamente saturado.

La diferencia en la estructura puede influir en la distribución del producto. El HDPE tiene un alto peso molecular y, por lo tanto, tiene un índice de fusión bajo y una temperatura de fusión ( $T_m$ ) alta. El HDPE tiene muy poca ramificación a lo largo de las cadenas de hidrocarburos, por consiguiente, la cristalinidad es del 95% o mayor. Como resultado, las fuerzas de van der Waals entre las cadenas son mayores y, por esta razón, tiene un punto de fusión más alto. Los polímeros con alta cristalinidad son menos vulnerables a la degradación térmica que los de baja cristalinidad.

[14], [68], [69], [96], [98], [113]

## Polietileno

El polietileno se degrada a través de un mecanismo de radicales libres que consiste de tres principales etapas, que ocurren consecutivamente, estas etapas son: iniciación, despropagación (a diferencia de la propagación en el caso de la polimerización) y terminación. La transferencia de hidrógeno intramolecular e intermolecular y la escisión- $\beta$  (paso inicial en la química del craqueo térmico de hidrocarburos y la formación de radicales libres) están asociadas con la degradación de poliolefinas. La fragmentación de la cadena es compleja y puede llevarse a cabo de diferentes maneras, sin embargo, se puede simplificar a tres procesos principales de separación de radicales libres: escisión de cadena, escisión- $\beta$  y abstracción de hidrógeno.

Lo primero en suceder durante el proceso de pirólisis de polietileno es que comienza el rompimiento de los enlaces covalentes que mantienen unido al etileno. Esto sólo ocurre cuando el material es calentado o energizado más allá de la energía de activación de la reacción. A este acontecimiento se le denomina etapa de iniciación. El resultado de esta separación es que las moléculas tienen un electrón desemparejado, que de ahora en adelante se convierte en radicales libres. Por lo que, el principal objetivo de la etapa de iniciación es descomponer el polímero en moléculas más pequeñas y la generación de radicales libres, mismos que se recombinarán y crearán nuevos compuestos en las posteriores etapas del mecanismo. Estos radicales libres son la clave para la pirólisis, debido a que son atraídos hacia las cadenas más grandes y las rompen en cadenas más pequeñas.

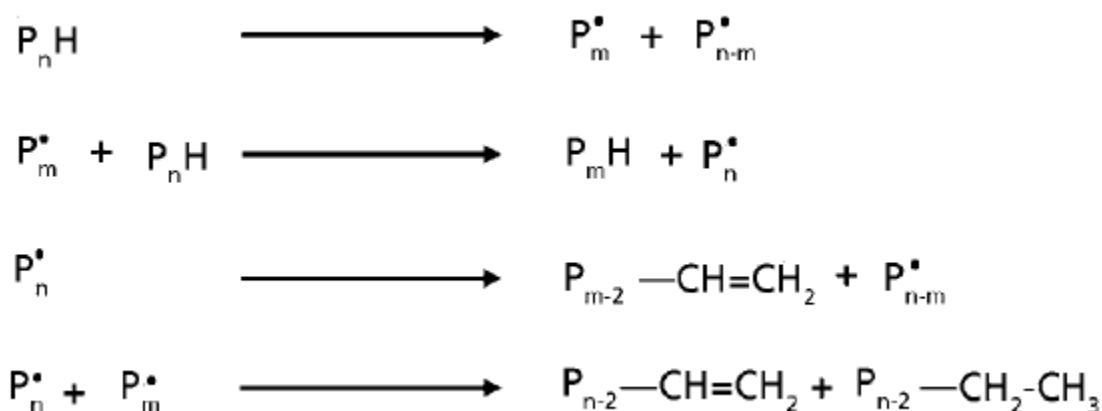
La etapa de iniciación consta de la ruptura homolítica del enlace C – C, dando el comienzo al mecanismo con la escisión de la cadena del polímero, ya sea de manera aleatoria, que generalmente resulta en la generación de monómeros y oligómeros y una variedad de otras especies químicas además que causa una reducción del peso molecular de un polímero e incrementa la velocidad de formación del producto, como al final de la cadena, que provoca una disipación del contenido del reactor que genera productos volátiles, resultando en dos radicales. Para el caso del polietileno, la escisión de la cadena del polímero ocurre de

manera aleatoria, produciendo radicales primarios y pequeñas cantidades del monómero (etileno).

De lo anterior se concluye que el polietileno se degrada en ruptura homolítica aleatoria para dar una mezcla compleja de polímeros de degradación de bajo peso molecular. Además de esta escisión aleatoria, otras reacciones como las transferencias intra e intermoleculares y reacciones secundarias en la fase gaseosa se producen en la etapa sucesiva, la despropagación. En esta etapa se llevan a cabo las transferencias de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, seguidas por la escisión- $\beta$ . En la despropagación se producen radicales secundarios más estables debido a las reacciones de transferencia de hidrógeno (intra/intermolecular). Estos radicales intermedios pueden ser sujetos al rompimiento del enlace C – C por escisión- $\beta$  para producir compuestos saturados o con terminal insaturada y nuevos radicales. La transferencia de hidrógeno intra e intermolecular depende de las condiciones experimentales, la primera conduce a un aumento en la producción de olefinas, la segunda resulta en parafinas.

La escisión- $\beta$  se define como el proceso de craqueo, en el que la cadena de carbono se divide en la segunda cadena contada a partir del átomo con carga positiva. El procedimiento de craqueo requiere menos energía que el craqueo de la cadena en el primer enlace, junto al átomo de carbono cargado positivamente.

Y finalmente, se producen las reacciones de terminación, que finalizan el mecanismo. Esto puede ser por desproporciónación, que produce diferentes olefinas y alcanos, o por una combinación de radicales, que conduce a los mismos productos.



**Figura 57.** Mecanismo de degradación térmica del polietileno.

Dado que la estabilidad térmica de las poliolefinas, como el polietileno, se ve fuertemente afectada por la ramificación. Los polímeros lineales son más estables y los polímeros con ramificaciones son menos estables. Por consiguiente, el craqueo térmico es más difícil para el polietileno de alta densidad (HDPE), seguido

por el polietileno de baja densidad (LDPE) y luego por el polipropileno (PP). Esto también se debe al alto contenido de carbonos terciarios en el polipropileno.

[55], [56], [61], [100], [170], [178]–[180]

### Escisión- $\beta$

La escisión- $\beta$  es una de las reacciones más importantes en el craqueo térmico del petróleo. Con la ruptura inicial de los enlaces C – C, se generan radicales libres que pueden experimentar el proceso de división por escisión- $\beta$ , que se produce en el carbono- $\beta$  ( $C\beta$ , es el segundo átomo de carbono que se une a un grupo funcional) de la molécula, y estos radicales libres que se forman experimentan una escisión- $\beta$  en la que rompen dos carbonos del carbono cargado. Este proceso de escisión- $\beta$  produce una olefina, etileno, y un radical libre primario que tiene dos átomos de carbono menos. Este radical experimenta aún más escisión- $\beta$  produciendo más etileno. Adicionalmente, se puede tener escisión de cadena media y de cadena final, las cuales tienen su propio conjunto de ecuaciones de reacción. Sin embargo, una de las desventajas del craqueo térmico es que un alto porcentaje de las olefinas formadas durante las reacciones intermedias se polimerizan directamente en coque [2], [178].

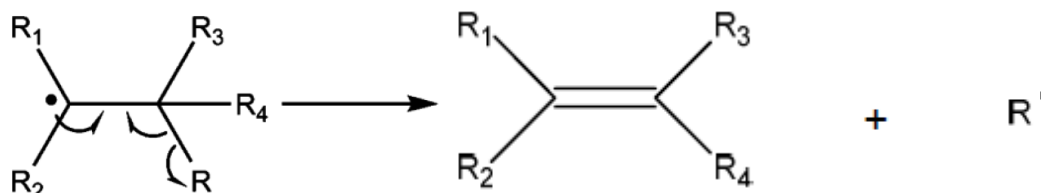


Figura 58. Escisión- $\beta$ .

### Fuerzas intermoleculares y energías de disociación

Las fuerzas intramoleculares (enlaces iónicos, covalentes o metálicos) se encargan de mantener juntos los átomos de las moléculas individuales y estabilizarlas. Por su parte, las fuerzas intermoleculares son fuerzas de atracción entre las moléculas y son las principales responsables de las propiedades macroscópicas de la materia (ejemplo: punto de fusión y punto de ebullición), sus intensidades generalmente son más débiles que las fuerzas intramoleculares; por esta razón, se requiere menos energía para evaporar un líquido o para fundir un sólido que para romper los enlaces de sus moléculas. Por lo tanto, las fuerzas intramoleculares determinan las propiedades químicas, en tanto que las fuerzas intermoleculares determinan las propiedades físicas. Entre los distintos tipos de fuerzas intermoleculares se encuentran:

- Fuerzas de Keesom (dipolo-dipolo)
- Fuerzas de Debye (dipolo-dipolo inducido)
- Fuerzas de London (dispersión)

Estas fuerzas integran al conjunto que se denomina de van der Waals [181]–[183].

Las moléculas son atraídas entre sí por la fuerza de van der Waals, evitando que se desestabilicen. La temperatura controla la reacción de craqueo de los plásticos, cuando aumenta se intensifica la vibración de las moléculas a tal grado que supera la fuerza de van der Waals entre las moléculas y ocasiona su colapso, lo que provoca que las moléculas tiendan a escapar de la superficie del objeto, esto se conoce como evaporación. Sin embargo, cuando la energía inducida por la fuerza de van der Waals, a lo largo de las cadenas de polímero, es mayor que la entalpía del enlace C-C en la cadena, resulta en la ruptura de la cadena de carbono [55], [69], [104].

Excepto para los enlaces C—C al final de la cadena y para aquellos enlaces en el polietileno que son adyacentes a los carbonos ramificados, todos los demás enlaces en el polietileno tienen la misma fuerza y posibilidad de romperse bajo la influencia del calor, haciendo que el proceso de descomposición térmica de los polímeros sea aleatorio. Las energías de los enlaces C—C muestran variaciones, esto se debe a la presencia de impurezas o contaminación en el material que debilita a los enlaces, lo que marcará el punto de inicio para el proceso de descomposición.

La energía requerida para el rompimiento de enlaces se denomina energía de disociación. El polietileno y otras poliolefinas contienen sólo enlaces C—C y C—H, los cuales poseen una energía de disociación de  $347 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  y  $413 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ , respectivamente. Al consumir menos energía el craqueo de los enlaces C—C comparado con los enlaces C—H, debido a una diferencia en su energía de enlace por  $\sim 60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ , lo hace el paso de iniciación más probable al ser el más débil de los dos. Se puede craquear la estructura de los polímeros de desecho en los enlaces C—C a bajas temperaturas, y a altas temperaturas los enlaces C—C y C—H. Por lo tanto, la escisión aleatoria a radicales de hidrocarburos inestables es el paso de iniciación en la degradación térmica [67], [69], [98], [172].

## 2.8 Termoquímica y análisis térmico

### 2.8.1 Termoquímica

La termodinámica es el estudio científico de la energía, sus transformaciones, la interconversión de calor y otros tipos de energía. Una parte de este amplio tema llamado termodinámica, es la termoquímica y se define como el estudio de las relaciones entre las reacciones químicas y los cambios de energía que implican calor [181], [182].

La termoquímica es una rama de la física química que trata de los cambios térmicos asociados a las transformaciones químicas y físicas. Su objetivo es la determinación de las cantidades de energía calorífica cedida o captada en los distintos procesos y el desarrollo de métodos de cálculo de dichos reajustes sin recurrir a la experimentación [130].

Este tema engloba varios conceptos, uno de ellos es la energía térmica, que es la energía asociada con el movimiento aleatorio de átomos y moléculas [182], mientras que el calor es la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a distintas temperaturas, la energía transferida se lleva a cabo del cuerpo más caliente (que está a mayor temperatura) hacia uno más frío (que está a menor temperatura) [181], [182]. Otro concepto para tener en cuenta es la energía química, que se almacena en las unidades estructurales de las sustancias químicas, su cantidad se determina por el tipo y arreglo de los átomos que constituyen a estas sustancias. Cuando las sustancias participan en reacciones químicas, la energía química contenida en las sustancias es liberada, almacenada o convertida a otras formas de energía [182].

La calorimetría también es un concepto que considerar, ya que es la medición del flujo del calor y los cambios de calor que ocurren durante un proceso. La calorimetría es una técnica para determinar la cantidad de calor que es absorbido o liberado por una sustancia que sufre un cambio físico o químico. Tal cambio altera la energía interna de la sustancia. Los cambios de calor medidos dependerán del calor específico y la capacidad calorífica. A presión constante, la energía interna se conoce como entalpía ( $H$ ) [181], [182], [184]–[186].

El cambio de temperatura que experimenta un objeto cuando absorbe cierta cantidad de calor se determina mediante su capacidad calorífica. La capacidad calorífica de un objeto o sustancia es la cantidad de calor requerido para elevar su temperatura en 1 K (o un grado Celsius, 1 °C). La capacidad calorífica de un gramo de una sustancia se conoce como capacidad calorífica específica, o simplemente calor específico. Esta propiedad de una sustancia es la cantidad de calor requerido para elevar la temperatura de un gramo de la sustancia por un grado Celsius. El calor específico es una propiedad intensiva, mientras que la capacidad calorífica es una propiedad extensiva [181], [182].

La energía interna de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de los componentes del sistema y se denota con la letra  $U$ . La entalpía es la suma de la energía interna más el producto de la presión y el volumen del sistema ( $H=U+PV$ ) y es particularmente útil al analizar el flujo de calor en procesos

que ocurren a presión constante [181]. El cambio de entalpía de una reacción química está dado por

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

**Ecuación 112.** Cambio de entalpía.

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción se conoce como entalpía de reacción, o calor de reacción y es la diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos, a menudo se representa como  $\Delta H_{\text{rxn}}$ , donde “rxn” se utiliza comúnmente para abreviar “reacción”. Un proceso particularmente importante empleado para tabular datos termoquímicos es la formación de un compuesto a partir de sus elementos constitutivos. El cambio de entalpía asociado con este proceso se denomina entalpía de formación (o calor de formación),  $\Delta H_f$ , el subíndice f indica que la sustancia se formó a partir de sus elementos constitutivos, mientras que la entalpía estándar de formación es el cambio de calor que resulta cuando un mol de un compuesto se forma a partir de sus elementos a presión de una atmósfera [181], [182].

Dos propiedades básicas de los compuestos químicos son las estructuras y las energías de sus moléculas. Estos están íntimamente relacionados porque la energía asociada a una estructura en particular depende de los átomos, los tipos de enlaces y los ángulos que forman la estructura. El termoquímico está interesado en los cambios de entalpía que acompañan a la reacción, pero aún más en las entalpías de formación de compuestos a partir de sus elementos. Esta valiosa y fundamental propiedad termodinámica de un material se define como el cambio de entalpía que se produce en la formación de un compuesto a partir de sus elementos componentes en sus estados estándar, a una determinada temperatura de referencia, generalmente 298.15 K, y una presión estándar, de 1 atm (101.325 kPa) [187].

## 2.8.2 Análisis Térmico

Los términos análisis térmico (TA) y calorimetría denotan una variedad de métodos de medición, que implican un cambio en la temperatura de la muestra a investigar. Estos métodos incluyen la medición de la dependencia del tiempo de la temperatura de la muestra, cuando la muestra sigue una variación temperatura-tiempo impuesta. Anteriormente, el análisis térmico se refería a un grupo de técnicas en las que una propiedad de una muestra se monitorea contra el tiempo o la temperatura mientras se programa la temperatura de la muestra, en una atmósfera específica. Una discusión sobre lo anterior señala algunas dificultades y sugiere algunas modificaciones. Análisis significa más que monitoreo, es decir,

todo el proceso experimental y el procedimiento de evaluación de los datos medidos. La esencia del análisis térmico es la medición del cambio de una propiedad que se debe a una alteración de la temperatura de la muestra, por lo que la ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) define al análisis térmico como el análisis de un cambio en una propiedad de una muestra, que está relacionado con una alteración de la temperatura impuesta [185], [188].

El análisis térmico (TA) es un término general frecuentemente utilizado para abarcar y describir a un grupo de técnicas analíticas experimentales relacionadas que investigan el comportamiento de una muestra en función de la temperatura a través de la aplicación de calor, estudian la relación entre una propiedad de la muestra y su temperatura a medida que la muestra es calentada o enfriada de manera controlada, y miden la dependencia de los parámetros de cualquier propiedad física de una muestra en función de la temperatura, mientras que la muestra se somete a un programa de temperatura controlada [100], [187], [189], [190].

Se ha aplicado una amplia gama de técnicas para aclarar la estabilidad térmica y química de los polímeros, que integran a este grupo de técnicas de TA. Éstas incluyen:

- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Análisis térmico diferencial (DTA)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Análisis de volatilización térmica (TVA)
- Análisis de volátiles producidos (EGA)
- Métodos de espectroscopía de masas (MS)

Las técnicas convencionales de análisis térmico incluyen DSC, DTA, TGA, análisis termo-mecánico y análisis mecánico dinámico (DMA).

[191]

Aunque varios métodos termo-analíticos son de uso potencial en el estudio de reacciones que ocurren en estado sólido, los métodos más utilizados son el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), debido a que ambos métodos pueden proporcionar fácilmente datos que son adecuados para análisis cinético. Los métodos de TA constituyen actualmente las técnicas experimentales más utilizadas en la industria química y son especialmente valiosos en la industria de polímeros. Una de las razones principales de este uso generalizado es que, la determinación de las propiedades generales, estabilidad térmica y caracterización de los materiales son tan importantes en las aplicaciones industriales como la determinación de propiedades moleculares [132].

| Técnica                                   | Propiedad medida                                                    | Instrumento  | Notas                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Análisis termogravimétrico (TGA)          | $\frac{dm}{dT}$ o $\frac{dm}{dt}$<br>m: Masa                        | Termobalanza | - Una técnica en la que se mide el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura.<br>- En sus usos están: estabilidad térmica, medición de pérdida de masa, cinética química, contenido de humedad, reacciones de oxidación y descomposición. |
| Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | $\frac{dH}{dT}$ o $\frac{dH}{dt}$<br>H: Entalpía,<br>Flujo de calor | Calorímetro  | - Una técnica donde se mide la diferencia de velocidad de flujo de calor en una muestra y un material de referencia.<br>- En sus usos están: Capacidad calorífica, cambios de fase, cinética química, estabilidad térmica.                                    |

**Tabla 18.** Métodos térmicos utilizados en el análisis térmico [186], [187], [191], [192].

### 2.8.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico en el que el cambio de la masa de la muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras la muestra se somete a un programa de variación de temperatura controlada. El registro es la curva termogravimétrica (TG) [170], [185], [186], [189], [193].

Una propiedad que a menudo se estudia, a medida que se eleva la temperatura, es la masa [132]. El TGA involucra un monitoreo preciso de la masa o los cambios en la masa de la muestra en función de la temperatura, o del tiempo a una temperatura constante en el modo isotérmico, o ambos [1], [184]. Esta técnica es muy útil en el análisis cuantitativo de la composición de los polímeros, ya que tienen diferentes estabilidades térmicas [61], además esta técnica permite la medición de compuestos volátiles y/o la fracción de masa orgánica o inorgánica presente en una muestra [1], también se utiliza para determinar la composición de los polímeros y estudiar la estabilidad térmica de los compuestos plásticos a temperaturas de hasta 1000 °C [1], [191].

Los eventos térmicos que no provocan un cambio en la masa de la muestra son la cristalización por fusión y la transición vítrea, en su lugar, los eventos en los que ocurren estos cambios de la masa son la sublimación, evaporación, volatilización de la humedad, reducción, desorción, absorción, descomposición y transformaciones eléctricas, magnéticas o por reacción química [184], [189], [192]. Estos cambios de masa, que suceden en diversas condiciones, conforme es calentada, enfriada o retenida a una temperatura constante en una atmósfera inerte, son medios para caracterizar la descomposición, determinar la composición y estabilidad térmica del material (gráficos de masa contra temperatura) y para examinar la cinética de los procesos fisicoquímicos que se producen en la muestra [190]–[192]. A medida que incrementa la temperatura, se seca la muestra, se desintegra y su masa se reduce [1], esto se produce por la pérdida de productos volátiles [132] durante la descomposición de la muestra a causa del aumento de la temperatura, o si es retenida a una temperatura constante seleccionada [194]. Esta información sirve para encontrar la velocidad de degradación térmica del polímero y la interpretación de las curvas termogravimétricas puede brindar información útil en los parámetros cinéticos de la reacción [61], proporciona una forma rápida de determinar el perfil de descomposición térmica de una muestra y la cinética de su descomposición térmica [100].

En termogravimetría, la fracción de material inicial consumida es ( $\alpha$ ). Esta conversión ( $\alpha$ ) se grafica contra la temperatura o el tiempo para monitorear el comportamiento de descomposición de la muestra. La gráfica obtenida se conoce como la curva termogravimétrica (o simplemente, curva TG) [100]. Las curvas TG se grafican normalmente con el cambio de masa ( $dm$ ) expresado como un porcentaje en el eje vertical y la temperatura ( $T$ ) o el tiempo ( $t$ ) en el eje horizontal. Las gráficas de temperatura contra masa proporcionan información sobre: las temperaturas de descomposición de los polímeros, estabilidad térmica en atmósferas inertes, estabilidad oxidativa, contenido de ceniza, humedad, etc. La reacción se caracteriza por dos temperaturas,  $T_i$  y  $T_f$ , que se denominan temperatura de descomposición del procedimiento y temperatura final, respectivamente.  $T_i$  simplemente representa la temperatura más baja a la que se puede detectar el inicio de un cambio de masa para un conjunto dado de condiciones experimentales. De manera similar,  $T_f$  representa la temperatura más baja por la cual el proceso responsable del cambio de masa ha sido completado [190], [191].

Las medidas en los cambios de la masa de la muestra con respecto a la temperatura son hechas utilizando una termobalanza (a veces referida como analizador termogravimétrico), que consiste de una microbalanza, el uso de este equipo presenta las ventajas de fácil operación, una cantidad mínima de materia prima (sólo unos cuantos miligramos de muestra son necesarios para llevar a cabo el análisis TGA), control preciso y registro de la temperatura y pérdida de masa de la muestra (que es capaz de determinar una pérdida de masa de  $10^{-6}$  gramos). La

cámara de pruebas puede ser calentada (hasta aproximadamente 1200 °C) y limpiada con gases (inertes o reactivos). El TGA es la técnica más útil cuando se estudia una reacción del tipo:  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$  [132], [188], [192], [193].

Una de las razones por el amplio uso de la TG es su simplicidad para la estimación de la cinética de velocidad de reacción basada en los datos obtenidos de las curvas de TG.

El análisis termogravimétrico (TGA) se puede llevar a cabo de dos formas:

1. No isotérmica: la termogravimetría no isotérmica es la medición de los cambios de masa en función de los cambios de temperatura. A esto también a veces se le conoce como modo “escaneo” o “dinámico”.
2. Isotérmica: la termogravimetría isotérmica es la medición de los cambios de masa de una muestra en función del tiempo a una temperatura constante.

El análisis térmico de polímeros como los plásticos y sus características pirolíticas estudiadas se lleva a cabo utilizando métodos no isotérmicos a rampas de calentamiento específicas. La termogravimetría dinámica se ha utilizado con frecuencia para estudiar la cinética de degradación térmica general de los polímeros, ya que proporciona información confiable sobre la energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de reacción general. Estos parámetros de degradación se manifiestan en cambios en la pendiente y la forma de la curva TG. La principal razón para preferir las condiciones no isotérmicas por encima de las condiciones isotérmicas es debido a la morfología y la estructura de las muestras de plástico que pueden cambiar durante la etapa de calentamiento preliminar de un experimento isotérmico. Se prefiere por sobre el método de análisis isotérmico en estudios de muestras de plástico por las siguientes razones:

1. Los experimentos dinámicos son más rápidos y los resultados son más fáciles de interpretar.
2. El proceso de reacción se puede seguir en un amplio rango de temperaturas.
3. Se pueden observar varios pasos de reacción en un solo experimento.
4. Se dispone de varios métodos de evaluación de datos.

Por otra parte, la termogravimetría y el análisis de productos volátiles esencialmente proporciona información sobre la degradación que produce las especies volátiles. El análisis no isotérmico tiende a reflejar los fenómenos a mayores temperaturas [100], [170], [190].

Una de las limitaciones más importantes de utilizar modelos basados en mediciones de TGA es que sólo son capaces de describir los pasos que normalmente se asocian con la pérdida de masa [195].

### 2.8.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría es la medición de los cambios de calor que ocurren durante un proceso, esto significa que hay un intercambio de calor, el cual tiende a producir un cambio de temperatura en un cuerpo que puede ser utilizado como una medida del calor intercambiado, o que el proceso de intercambio de calor crea un flujo de calor, el cual conduce a diferencias de temperatura locales a lo largo de su trayectoria que nuevamente sirven como una medida del calor que fluye.

Como las reacciones químicas y muchas transiciones físicas están relacionadas con la generación o el consumo de calor, la calorimetría es un método universal para investigar tales procesos. La calorimetría es un método universal para medir el flujo de calor que entra o sale de una muestra o, mejor dicho, para investigar la generación o el consumo de calor relacionado con reacciones térmicas y transiciones físicas que abarcan procesos endotérmicos o exotérmicos o cambios en la capacidad calorífica.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide las temperaturas y los flujos de calor asociados a las transiciones en los materiales en función del tiempo y la temperatura en una atmósfera controlada: transiciones endotérmicas en las que el calor fluye hacia la muestra o exotérmicas en las que el calor sale de la muestra.

Los dispositivos de medición en los que se introduce o se extrae una cantidad exacta de calor en una muestra y se mide el cambio de temperatura en la muestra (determinación de la capacidad calorífica, por ejemplo), también se denominan calorímetros [196], [197].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método termo-analítico más recientemente desarrollado que, a diferencia del TGA que estudia los cambios que involucran la pérdida de masa [132], se emplea para mediciones calorimétricas cuantitativas [186], o en otras palabras, mide la cantidad de energía que es absorbida o liberada por una muestra a medida que es calentada, enfriada o mantenida a una temperatura constante [191].

| <b>Mediciones cuantitativas por DSC</b>      |
|----------------------------------------------|
| Capacidad calorífica                         |
| Entalpías de transiciones y transformaciones |
| Pureza                                       |
| Cinética química                             |
| Presión de vapor                             |
| Conductividad térmica                        |

**Tabla 19.** Mediciones cuantitativas por DSC [186].

El DSC es una técnica en la que el cambio de la diferencia en la velocidad de flujo de calor (potencia) a la bandeja con la muestra y a la bandeja de referencia se analiza contra el tiempo o la temperatura mientras están sujetas a una variación programada de la temperatura, en una atmósfera específica. En este método se mide los cambios de entalpía o la diferencia en las entradas de energía entre una sustancia muestra y el material referencia en función de la temperatura. Estos cambios o diferencia es el principal efecto debido a diversos eventos térmicos, físicos y químicos que experimenta la muestra mientras que es sometida junto con la referencia a un determinado programa de temperatura-tiempo controlado [170], [189], [192], [194].

El DSC mide la temperatura y el flujo de calor asociado con transiciones en materiales en función del tiempo y temperatura [191]. El flujo de calor hacia la muestra se compara con el calor que fluye hacia una referencia inerte, ya que ambos se calientan a la misma velocidad. Cuando se produce una transición endotérmica en la muestra, el registrador muestra un pico, cuya área es proporcional a la cantidad de calor absorbido por la muestra. Cuando se produce una transición exotérmica en la muestra, se observa el efecto contrario [132].

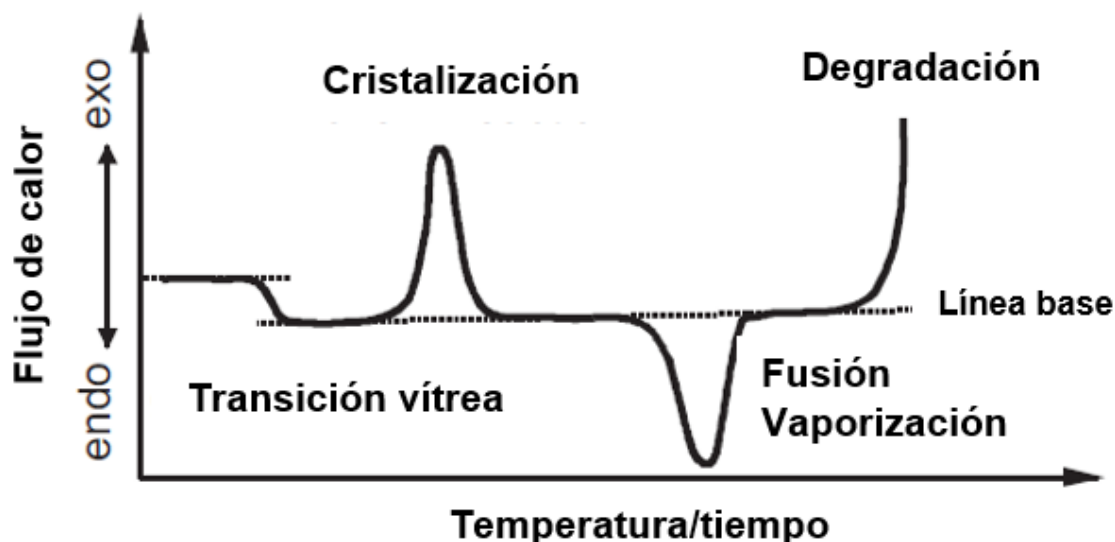
El DSC, además de proveer información cuantitativa y cualitativa sobre cambios físicos o químicos que involucran procesos exotérmicos o endotérmicos o cambios en la capacidad calorífica, también proporciona información de: calor latente, transición vítrea, punto de fusión, tiempo y temperatura de cristalización, cristalinidad (%), calor específico, estabilidad oxidativa, velocidad de curado, cinética de reacción, estabilidad térmica, entalpía de transición y transformación, pureza, presión de vapor, conductividad térmica, etc. [1], [186], [191], [192].

Para cuestiones prácticas, una propiedad comúnmente estudiada, a medida que aumenta la temperatura y que es de interés, es el cambio de entalpía,  $\Delta H$ , entre dos estados. De termodinámica se sabe que:

$$\Delta H = \int C_p \cdot dT$$

**Ecuación 113.** Cambio de entalpía.

Los procesos que aumentan la entalpía, como la fusión, la evaporación o la transición vítrea, se consideran endotérmicos, mientras que los que la reducen, como la cristalización, el curado progresivo y la descomposición se denominan exotérmicos [184].



**Figura 59.** Diagrama esquemático de una curva de DSC mostrando posibles transiciones [184].

Debido a que la diferencia de la potencia eléctrica es monitoreada a medida que la muestra y la referencia cambian su temperatura, lo que se mide es  $\frac{dH}{dT}$  para la muestra. Pero  $\frac{dH}{dT} = C_p$ , la capacidad calorífica a presión constante. La capacidad calorífica específica  $C_p$  es la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de material en 1 °C a presión constante. La capacidad calorífica de una muestra en función de la temperatura puede también determinarse, si se utiliza un estándar adecuado para la calibración, normalmente un estándar de zafiro. Debido a que se necesita equipo elaborado para medir  $C_p$ , en DSC se determina el flujo de calor, es decir, la cantidad de calor transferido por unidad de tiempo y masa  $m$ .  $\dot{Q}$  es directamente proporcional a la capacidad calorífica específica. El factor de proporcionalidad es la rampa de calentamiento. El área debajo del trazado de DSC del flujo de calor diferencial  $\left(\frac{dH}{dT}\right)$  es el cambio de entalpía asociado con las transiciones. Es la suma de la capacidad calorífica y el flujo de calor necesaria para adaptarse a los cambios fisicoquímicos experimentados por el material plástico. La velocidad de cambio de la capacidad calorífica o entalpía en función del tiempo (o temperatura) se puede determinar, por lo que el DSC es una importante herramienta para los estudios cinéticos de las reacciones químicas, reticulación y descomposición termo-oxidativa [1], [132], [184], [192].

Por lo tanto, el área del pico da directamente el valor de  $dH$  después de que una calibración del área del pico en términos de  $\frac{\text{cal}}{\text{in}^2}$  o  $\frac{\text{J}}{\text{in}^2}$  se realice utilizando una reacción de entalpía conocida. Cualquier tipo de cambio en la muestra que

absorba o libere calor puede estudiarse mediante DSC (fusión, cambio de fase, descomposición, etc.) [132].

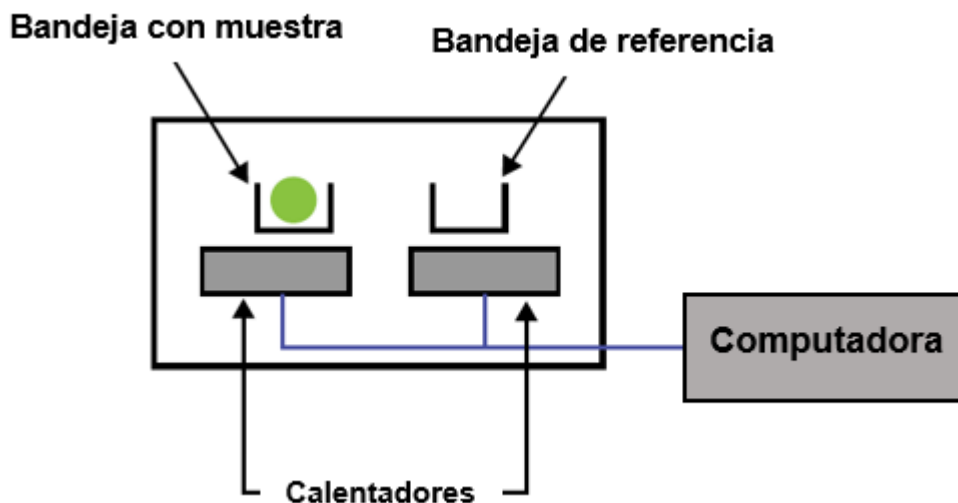
Escrita de otra forma:

$$\left\{ \frac{dH}{dt} \right\}_p = C_p \left\{ \frac{dT}{dt} \right\} + f(T, t)$$

**Ecuación 114.** Cambio de entalpía.

El primer término en el lado derecho es el cambio en  $C_p$  y el segundo es la respuesta cinética dependiente de la temperatura del plástico. Es el segundo término el que produce picos (positivos o negativos) en la línea de base del calor específico  $C_p$  contra el trazado de  $T$  en un DSC. El área bajo estos picos y las temperaturas a las que se producen pueden proporcionar información sobre los cambios en el polímero responsable de estos [1].

El aparato de DSC comúnmente se llama analizador térmico diferencial y consiste básicamente de dos bandejas idénticas (la portadora de la muestra y la de referencia), cada una equipada individualmente con sensores de resistencia, que miden la temperatura de la base de la bandeja, encerradas en un horno. Esta disposición permite que las bandejas se calienten lentamente en un rango de temperatura y que el flujo de calor a cada bandeja a una temperatura dada se monitoree por separado. La muestra de plástico a analizar se coloca en una de las bandejas; si se detecta una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, debido a un cambio de fase en la muestra, se suministra energía hasta que la diferencia de temperatura sea menor que un valor límite, generalmente  $< 0.01$  K. La entrada de energía por unidad de tiempo o la diferencia en el flujo de calor necesario para mantener ambas bandejas a la misma temperatura se registra con precisión durante el proceso de calentamiento en función de la temperatura o del tiempo. Una consideración simplificada de las propiedades térmicas de esta configuración muestra que la entrada de energía es esencialmente una medida proporcional de la capacidad calorífica de la muestra en función de la temperatura [1], [190].



**Figura 60.** Esquema de un DSC [1].

El DSC permite determinar las transiciones térmicas de polímeros en un rango de temperaturas entre  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una sensibilidad máxima de  $35\text{ }\mu\text{W}$ . Las pruebas de DSC requieren muestras que están en el rango de mg ( $< 20\text{ mg}$ ) [190], [192].

## 2.9 Análisis químico

### 2.9.1 Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos (IR) implican el estudio de las interacciones entre la materia y los campos electromagnéticos en la región IR. En esta región espectral, las ondas electromagnéticas se acoplan con las vibraciones moleculares. Las moléculas se excitan a un estado de vibración más alto al absorber la radiación IR. La frecuencia IR cuando se absorbe realmente interactuaría con la molécula a una frecuencia determinada. Por lo tanto, la espectroscopía IR es una técnica muy poderosa que proporciona información sobre la composición química de la muestra. Mediante la espectroscopía IR se pueden realizar análisis cualitativos y cuantitativos de muestras de material. La espectroscopía FTIR es una técnica analítica ampliamente usada en los laboratorios actuales. El gráfico de espectro se determina experimentalmente en espectroscopía FTIR. El espectro se traza contra el número de onda correspondiente contra los valores de transmitancia.

### 2.9.2 Cromatografía de gases / espectrometría de masas

La cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC / MS) es una técnica instrumental que comprende un cromatógrafo de gases (GC) acoplado a un espectrómetro de masas (MS), mediante el cual se pueden separar, identificar y cuantificar mezclas complejas de sustancias químicas. Para que un compuesto sea analizado por GC / MS, debe ser suficientemente volátil y térmicamente estable. Además, los compuestos funcionalizados pueden requerir modificación química, antes del análisis, para eliminar los efectos de adsorción indeseables que de otro modo afectarían la calidad de los datos obtenidos. Por lo general, las muestras se analizan como soluciones orgánicas, por lo tanto, los materiales de interés (por ejemplo, suelos, sedimentos, mezclas de hidrocarburos, etc.) deben extraerse con disolvente y el extracto debe someterse a varias técnicas de “química húmeda” antes de que sea posible el análisis GC / MS.

La solución de muestra se inyecta en la entrada del GC, donde se vaporiza y se transporta a una columna cromatográfica por el gas de acarreo. La muestra fluye a través de la columna y los compuestos que comprenden la mezcla de interés se separan en virtud de su interacción relativa con el recubrimiento de la columna (fase estacionaria) y el gas de acarreo (fase móvil). La última parte de la columna pasa a través de una línea de transferencia calentada y termina en la entrada a la fuente de iones donde los compuestos que eluyen de la columna se convierten en iones.

## Capítulo 3

### Metodología

En el siguiente capítulo se describen los métodos experimentales utilizados en el presente proyecto de investigación acorde a la evolución del material, desde la materia prima original, hasta el producto final. Las técnicas utilizadas incluyen: análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, contenido de cenizas, poder calorífico, espectroscopía infrarroja y cromatografía de gases/espectrometría de masas. De igual manera se presenta la metodología para la determinación de la energía de activación, las pruebas exploratorias de pirólisis y el diseño de experimentos implementado.

#### **3.1 Polietileno de alta densidad**

Para la realización del proceso experimental y de caracterización, se utilizaron muestras de HDPE a partir de un total de 9.15 kg obtenidos de la recicladora de plásticos Reciclables Mty localizada en Monterrey, Nuevo León. La materia prima de reciclaje se obtuvo limpia y triturada a distintos tamaños de partícula. A continuación, se presenta el HDPE obtenido para el estudio.



**Figura 61.** Polietileno de alta densidad empleado para el estudio.

La muestra de plástico se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula de  $\leq 5$  mm antes de utilizarse para las pruebas de pirólisis y de caracterización, como se aprecia en la siguiente figura.



**Figura 62.** Plástico tamizado a un tamaño de partícula máximo de 5 mm.

Para la caracterización del polietileno de alta densidad se emplearon las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), contenido de cenizas, poder calorífico y espectroscopía infrarroja (FTIR).

### 3.1.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (o TGA por sus siglas en inglés) es una técnica muy utilizada debido a que muestra el cambio en la masa de la muestra respecto a la variación del tiempo que transcurre la prueba y aumento de la temperatura. Permite observar el comportamiento del material y analizar su descomposición térmica en tamaños de muestra del orden de miligramos.

#### Equipo y procedimiento experimental

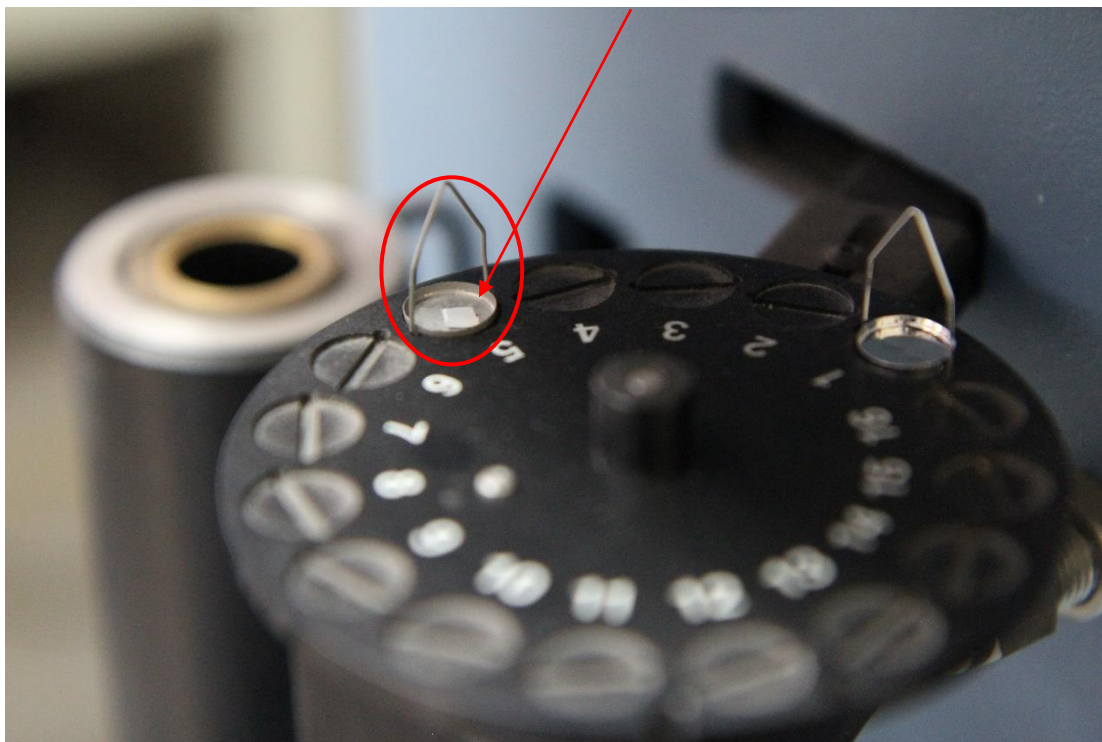
Para dicho análisis se utilizó un analizador termogravimétrico marca TA Instruments modelo Q500, mismo que se puede apreciar en la Figura 63.



**Figura 63.** Analizador termogravimétrico TGA Q500.

Se realizaron tres pruebas de análisis termogravimétrico, cada una con un duplicado, variando el nivel de rampa de calentamiento a 10, 20 y 40  $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ . En cada caso, se fijó la temperatura final hasta los 600  $^{\circ}\text{C}$ , se utilizó una atmósfera inerte con  $\text{N}_2$  como gas de acarreo, manteniendo un flujo constante de 40  $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ , cada prueba se llevó a cabo a presión atmosférica. Se analizaron muestras con una masa promedio de 7.19 mg, con un tamaño de partícula de entre 3 y 5 mm, con el

objetivo de analizar el comportamiento térmico del material y su relación con las variaciones en la rampa de calentamiento.



**Figura 64.** Colocación de la bandeja con la muestra de HDPE en el TGA.

La Figura 64 muestra la bandeja de Pt del TGA con la muestra de HDPE, antes de iniciar la caracterización.

### 3.1.2 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es un método para medir el flujo de calor hacia o desde una muestra, para investigar la generación o consumo de calor asociado con reacciones químicas y transiciones físicas que abarca procesos endotérmicos o exotérmicos o cambios en la capacidad calorífica.

El análisis de DSC mide las temperaturas y los flujos de calor relacionados con transiciones en los materiales como una función de tiempo y temperatura en una atmósfera controlada.

Las transiciones pueden ser:

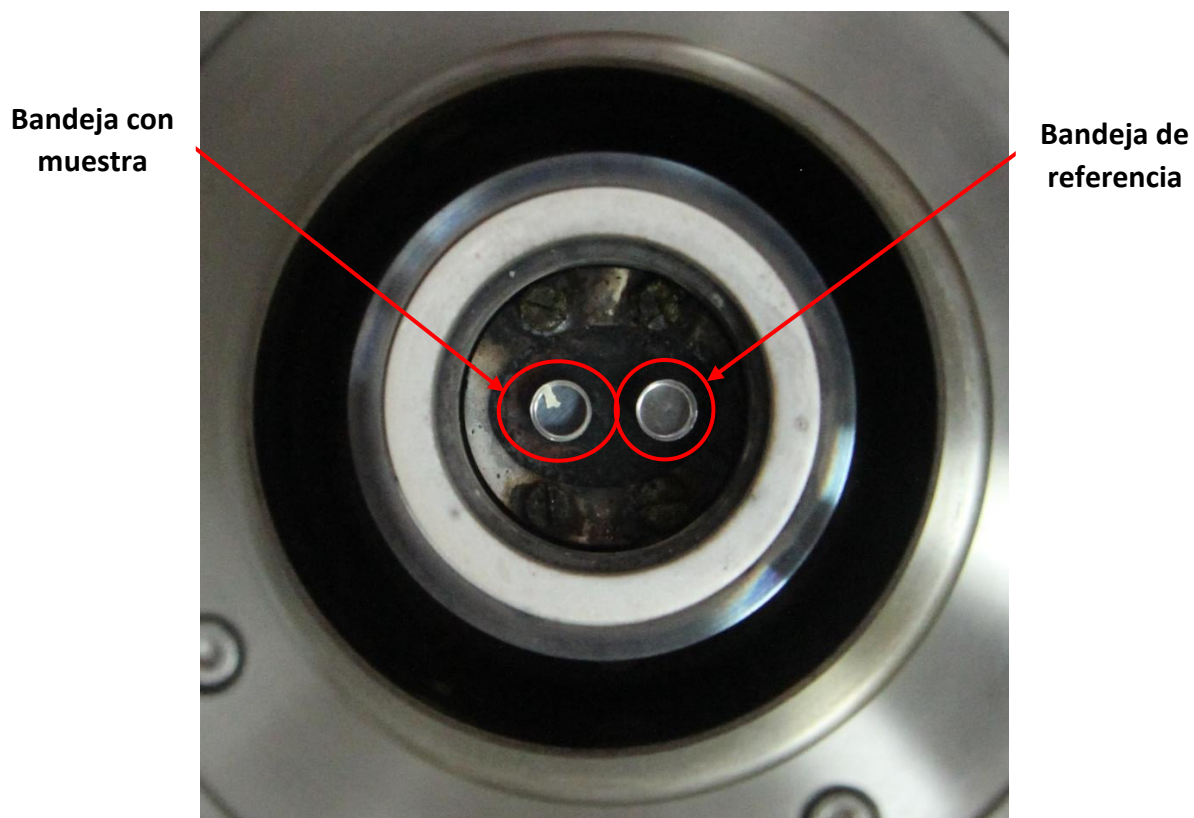
- Endotérmicas: el calor fluye hacia dentro la muestra o a ella.
- Exotérmicas: el calor fluye hacia fuera de la muestra o desde ella.

Para realizar esta prueba de análisis térmico se utilizó un calorímetro diferencial marca Perkin Elmer modelo Sapphire, como se muestra en la Figura 65.



**Figura 65.** Calorímetro utilizado en el estudio.

Para llevar a cabo las pruebas de calorimetría, se coloca dentro del calorímetro dos bandejas de aluminio de 5 mm de diámetro, en una de ellas se colocará una pequeña muestra representativa del material a estudiar, mientras que la otra bandeja permanecerá sin ningún material, como se muestra en la Figura 66, ya que se empleará como bandeja de referencia. El calorímetro medirá el flujo de calor entre estas dos bandejas.



**Figura 66.** Bandejas dentro del calorímetro, una con el contenido muestra y otra de referencia.

Al cerrar donde están contenidas las bandejas se aprecia en la Figura 67.



**Figura 67.** Calorímetro cerrado con la muestra contenida dentro.

Una vez dentro la muestra a estudiar, cerrado y ensamblado el equipo, se inició el análisis. Para la prueba aplicada al polietileno de alta densidad (HDPE) se manejaron los siguientes parámetros:

- Masa muestra: 8 mg.
- Temperatura inicial: Temperatura ambiente refrigerado, 20 °C.
- Temperatura final: 500 °C.
- Rampa de calentamiento:  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ .

### 3.1.3 Poder calorífico y contenido de cenizas

La determinación del poder calorífico y contenido de cenizas se apoyó con el laboratorio de servicios profesionales de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Para determinar el contenido de cenizas presente en las muestras, la metodología empleada fue de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM D-482. Por su parte, el análisis de poder calorífico superior se llevó a cabo siguiendo la metodología establecida en la norma ASTM D-240-17 utilizando una bomba calorimétrica marca Parr con unidad de ignición.

### 3.1.4 Espectroscopía infrarroja

El análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR) se realizó con un espectrómetro infrarrojo marca Agilent modelo Cary 630 (Figura 68) con tecnología de reflectancia difusa para la detección del espectro de los grupos funcionales presentes en la muestra estudiada.



**Figura 68.** Espectrómetro infrarrojo utilizado en el análisis.

Para llevar a cabo dicho análisis, se utilizó bromuro de potasio (KBr) como agente portador y se dispuso una determinada cantidad de KBr en un vidrio de reloj dentro un horno durante cuatro horas a 115 °C para eliminar la humedad en el agente portador de la muestra a estudiar. Posteriormente, se realizó una mezcla de agente-muestra en proporciones de 3:1 y se introdujo en el espectrómetro para ser analizada la muestra.

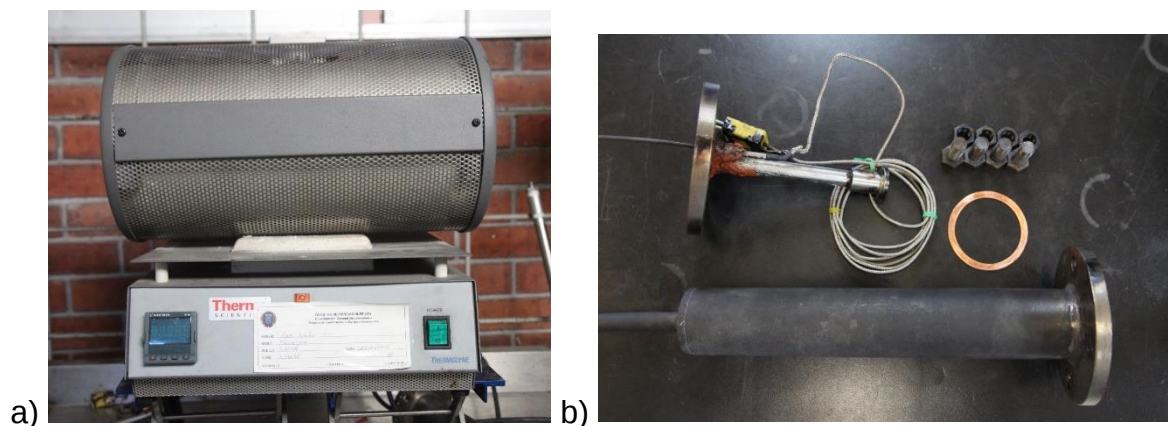
### 3.1.5 Determinación de la energía de activación

De acuerdo con varios estudios cinéticos previamente realizados [109], [118], [198]–[203], la descomposición térmica de plásticos se considera ser una reacción de primer orden, lo que indica que la velocidad de reacción,  $\frac{d[A]_t}{dt}$ , es directamente proporcional a la concentración del reactivo y su vida media es independiente de la concentración inicial del mismo.

Se corrieron las pruebas experimentales a tres diferentes rampas de calentamiento: 10, 20, 40  $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , y se eligieron 7 niveles de conversión ( $\alpha$ ), de 0.1 hasta 0.7. Para determinar la energía de activación se escogió la vía de análisis isoconversional o de modelo libre, para la cual se utilizaron los métodos de Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa-Flynn-Wall y Friedman, siendo los primeros dos métodos integrales y el último diferencial.

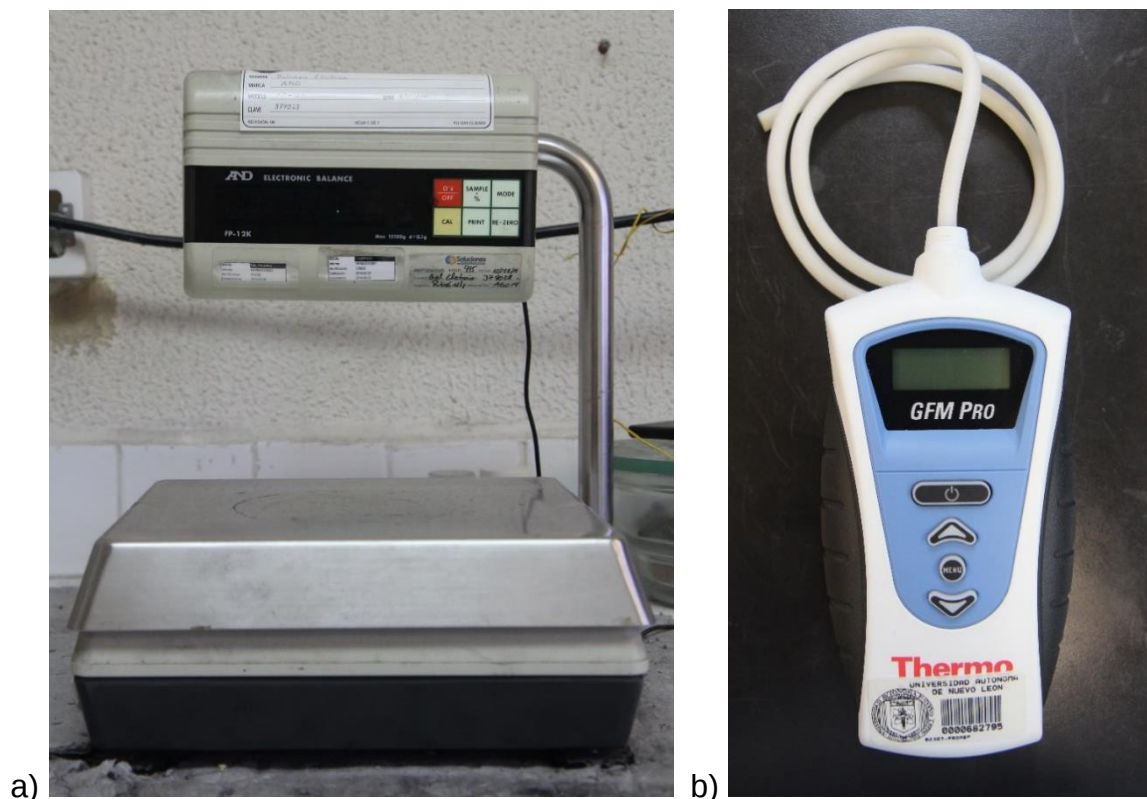
### 3.1.6 Pruebas exploratorias de pirólisis a escala de banco

El horno y el reactor tubular, utilizados para las dos pruebas exploratorias de pirólisis a escala de banco, se muestran en la Figura 69 incisos a y b, respectivamente.



**Figura 69.** A) Horno tubular empleado en el estudio. B) Reactor tubular utilizado.

El horno tubular empleado es un Thermolyne Thermo Scientific modelo F21135 de 1350 W de potencia y maneja una rampa de calentamiento de 20  $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , el reactor tubular es de acero inoxidable con dimensiones de 5.7 cm de diámetro y 29 cm de largo acoplado a un termopar.



**Figura 70.** A) Balanza eléctrica usada. B) Flujómetro utilizado.

Para la medición de la masa se utilizó una balanza eléctrica marca AND modelo FP-12K como se muestra en el inciso a de la Figura 70, el gas de acarreo utilizado fue nitrógeno y para determinar su flujo se empleó un medidor de flujo Thermo Scientific GFM PRO, como se muestra en la Figura 70 inciso b.

### 3.1.7 Diseño de Experimentos

Un diseño de experimentos adecuados permite analizar la correlación entre los factores del proceso y los productos obtenidos, para determinar las condiciones óptimas de operación que favorecerá la producción de compuestos de interés.

Se implementó un diseño factorial, considerando parámetros de temperatura y tamaño de partícula, a tres y dos niveles, respectivamente, y una réplica para cada prueba, mientras que los parámetros de rampa de calentamiento y flujo de arrastre se mantuvieron constantes con valores de  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  y  $40 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ , respectivamente. Para el tamaño de partícula se eligieron los niveles de 2 mm y 5 mm, por su parte, los niveles para la temperatura final fueron: 450, 500 y 550 °C, adicionalmente se aplicó una isoterma de 30 minutos al alcanzar la temperatura final en cada una de las pruebas, la razón para agregar 30 minutos de isoterma es para permitir la total degradación del material y no se añadió más tiempo debido a que, de acuerdo a

estudios realizados [107], aplicando de 15 a 30 minutos de isoterma es más que suficiente, además de que entre más tiempo se prolongue la prueba, más costosa es.

### 3.2 Cera

Después de caracterizar el polietileno de alta densidad se realizaron pruebas de pirólisis exploratorias, acorde a las condiciones de operación previamente especificadas. Como resultado de estas pruebas, se obtuvieron, en su mayoría, productos cerosos. En seguida, se describen las condiciones de las técnicas utilizadas para la caracterización de esta cera (mismas técnicas que se usaron para caracterizar el HDPE), así como también las condiciones de operación empleadas en la prueba de pirólisis para maximizar la producción de cera, condiciones que fueron determinadas con el diseño de experimentos y que se presentan a continuación.

- Temperatura final: 500 °C.
- Tamaño de partícula: 5 mm.
- Masa de la muestra a descomponer: 20 gramos.
- Flujo de acarreo:  $43.1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ .
- Rampa de calentamiento:  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ .
- Isotherma: 30 minutos.

#### 3.2.1 Análisis termogravimétrico

La duración de esta prueba fue de 76 minutos, la temperatura máxima de 500 °C, temperatura inicial de 25 °C, la rampa de calentamiento de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , la masa muestra de 13 mg.

#### 3.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

De igual forma, se realizó el análisis de DSC a una muestra de la cera obtenida con una masa de 10 mg, bajo las condiciones de rampa de calentamiento de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , de una temperatura inicial de 20 °C hasta una final de 500 °C.

### 3.2.3 Contenido de cenizas

Se analizó el contenido de cenizas, acorde a la metodología explicada en la sección 3.1.3, a dos muestras de cera de cada prueba exploratoria para corroborar que fueran consistentes los resultados y saber si hay alguna modificación en el contenido de la cera con respecto a las distintas condiciones de operación.

### 3.2.4 Poder calorífico

El análisis de poder calorífico se realizó de igual manera conforme a la metodología en la sección 3.1.3, se estudiaron dos muestras de ambas pruebas exploratorias para verificar que los resultados fueran constantes y observar algún cambio debido a las diferentes condiciones de operación utilizadas en las pruebas de pirólisis.

### 3.2.5 Espectroscopía infrarroja

Se llevó a cabo el análisis de espectroscopía infrarroja a una muestra de cera de cada una de las pruebas exploratorias para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras, la metodología que se siguió para realizarla fue acorde a la explicada en la sección 3.1.4.

### 3.2.6 Cromatografía de gases-espectrometría de masas

Para el análisis por cromatografía de gases – espectrometría de masas se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo HP 6890 acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent modelo 5973N y se realizó bajo las siguientes condiciones:

- Flujo de gas de acarreo:  $1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$
- Rampa de calentamiento:  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$
- Temperatura inicial: 45 °C (con isoterma de 4 minutos)
- Temperatura final: 270 °C (con isoterma de 10 minutos)
- Temperatura del inyector: 250 °C

La identificación de los compuestos químicos fue hecha con la librería de base de datos de espectrometría de masas.

### **3.3 Aceite**

La cera obtenida de la prueba de pirólisis para maximizar su producción se destinó como materia prima para la generación de aceite, el cual se caracterizó utilizando la cromatografía de gases-espectrometría de masas para determinar los compuestos químicos presentes. A continuación, se presentan las condiciones de operación del experimento dirigido a la obtención del aceite combustible.

- Temperatura final: 500 °C.
- Flujo de acarreo:  $44.77 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ .
- Rampa de calentamiento:  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ .
- Masa de la muestra a descomponer: 15.6 gramos.
- Isotherma: 30 minutos.

#### **3.3.1 Cromatografía de gases-espectrometría de masas**

Para la prueba de GC/MS se siguió la metodología presentada en la sección 3.2.6, para la cual se analizaron dos muestras de aceite.

## Capítulo 4

# Resultados

El polietileno de alta densidad se caracterizó mediante análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, contenido de cenizas, poder calorífico y espectroscopía infrarroja, de igual forma se determinó la energía de activación del HDPE por métodos isoconversionales, posteriormente se realizaron dos pruebas de pirólisis exploratorias para conocer el rendimiento de los productos a distintas condiciones de operación y se llevó a cabo el diseño de experimentos para determinar las condiciones para maximizar la generación de cera.

Una vez que se caracterizó el HDPE y se efectuaron las pruebas exploratorias de pirólisis, el proceso se implementó bajo las condiciones determinadas por el diseño de experimentos para incrementar la producción de cera, misma que se caracterizó por las mismas técnicas que el HDPE y por cromatografía de gases / espectrometría de masas.

Finalmente, se ejecutó una última pirólisis con el objetivo de descomponer la cera y producir aceite combustible, mismo que fue caracterizado por cromatografía de gases / espectrometría de masas para determinar los compuestos moleculares presentes.

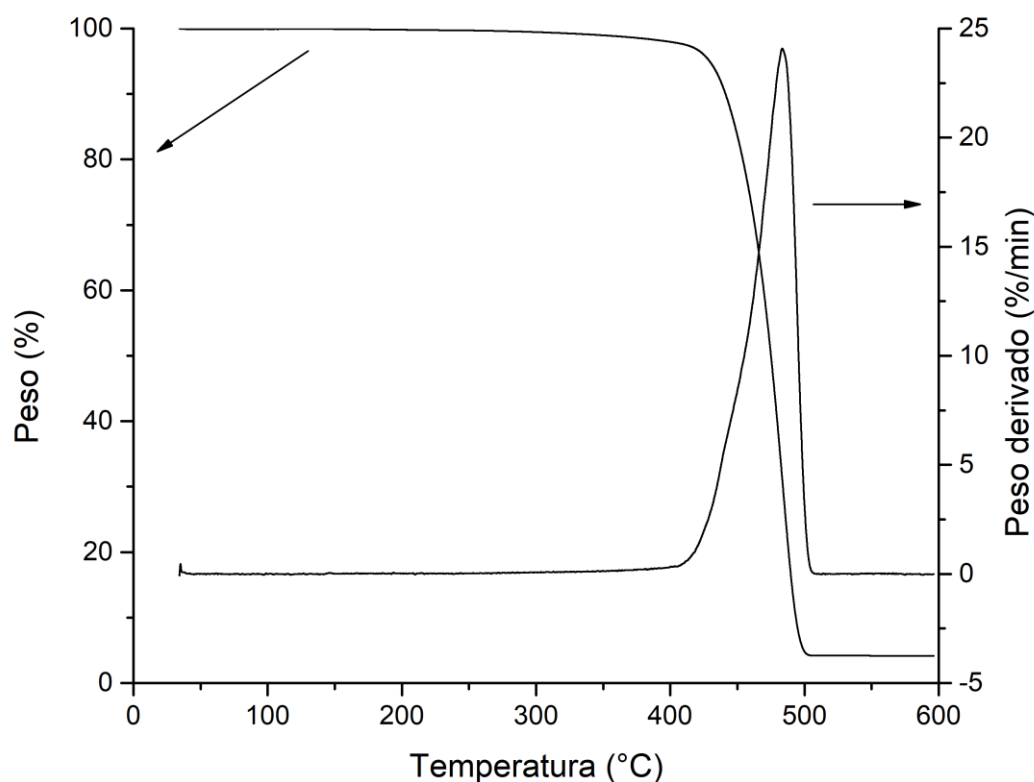
### **4.1 Polietileno de alta densidad**

#### **4.1.1 Análisis termogravimétrico**

Se realizaron los análisis de TGA por duplicado, para cerciorarse que los resultados fueran consistentes, a continuación, se presentan los resultados representativos de las pruebas efectuadas.

### Prueba a rampa de 10 °C/min

La masa muestra de HDPE fue de 7.9 mg y la temperatura inicial de 34 °C. A continuación, se muestra en la Figura 71 la gráfica resultante del análisis termogravimétrico con rampa de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ . El análisis termogravimétrico (TGA) muestra el cambio en la masa del material con respecto a la temperatura, mientras que la termogravimetría diferencial (DTG) presenta la velocidad de descomposición con respecto a un tiempo determinado.



**Figura 71.** Gráfica de TGA con rampa de 10 °C/min.

Se aprecia que durante los primeros 400 °C el material permanece prácticamente estable, este comportamiento coincide con el de estudios previamente realizados [100], [113], [114]. A partir de este punto comienza a acelerarse su descomposición térmica, alcanzando un máximo a los 483 °C. Se puede observar en la curva que corresponde al peso derivado, que el 80 % de la masa del material se pierde cuando la temperatura se encuentra en el rango de los 450 a 500 °C, con una masa residual menor al 5 %, que se mantiene a partir de este punto y

hasta el final de la prueba, tal como se aprecia en la gráfica de TGA. A los 45 minutos con una temperatura de 483 °C se dio la mayor velocidad con un peso derivado de  $24.09 \frac{\%}{\text{min}}$ .

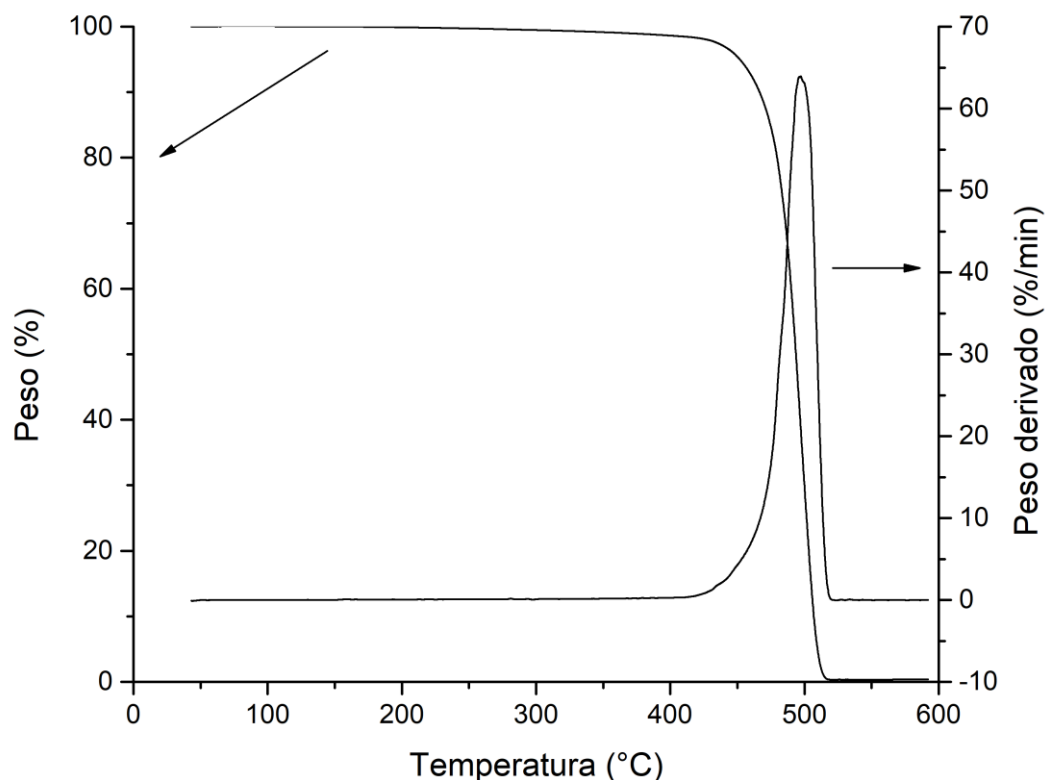
| Tiempo<br>(min) | Temperatura<br>(°C) | Masa<br>(mg) | %<br>Peso |
|-----------------|---------------------|--------------|-----------|
| 0               | 34.11               | 8            | 100       |
| 31.79           | 348.1               | 7.91         | 98.99     |
| 41.98           | 450.03              | 6.68         | 83.58     |
| 46.97           | 500                 | 0.384        | 4.8       |

**Tabla 20.** Puntos relevantes del TGA de rampa 10 °C/min.

En la Tabla 20 se muestran los cuatro puntos más relevantes de la prueba de TGA aplicada al HDPE. El primer punto muestra las condiciones iniciales, mientras que en el segundo representa la descomposición del 1 % de la muestra. En el punto tres se observan las condiciones a las cuales se alcanza la máxima velocidad de descomposición, mientras que la masa residual se puede apreciar en el punto final.

### Prueba a rampa de 20 °C/min

La masa muestra fue de 10.26 mg y la temperatura inicial de 43 °C.



**Figura 72.** Gráfica de TGA de rampa 20 °C/min.

Como se aprecia en la Figura 72, alrededor de los 440 °C inició la descomposición térmica del plástico, observándose una apreciable pérdida en la masa del material. La mayor velocidad de descomposición sucedió a los 23 minutos con una temperatura de 497 °C y un peso derivado del  $63.92 \frac{\%}{\text{min}}$ .

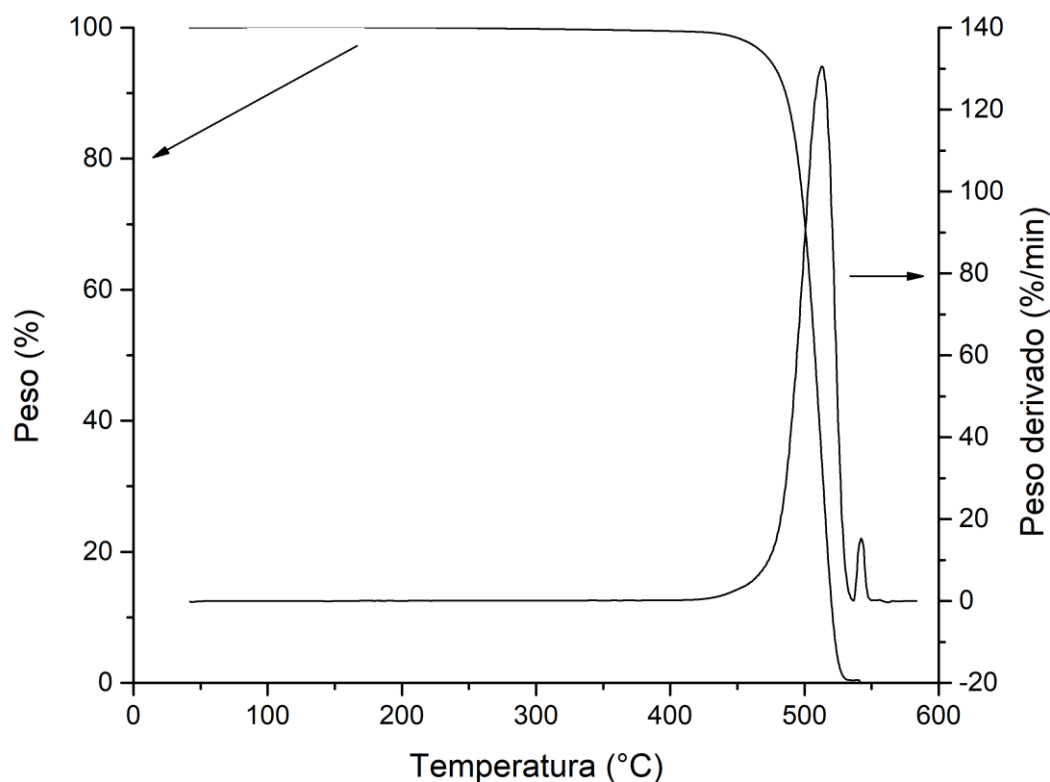
| Tiempo (min) | Temperatura (°C) | Masa (mg) | % Peso |
|--------------|------------------|-----------|--------|
| 0            | 43.08            | 10.27     | 100    |
| 16.72        | 369.35           | 10.17     | 98.99  |
| 22.15        | 477.94           | 8.41      | 81.9   |
| 24.22        | 519.57           | 0.0359    | 0.3499 |

**Tabla 21.** Puntos relevantes de TGA de rampa 20 °C/min.

La Tabla 21 muestra una mayor descomposición en comparación con la rampa de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , al presentar un cambio de la masa restante del 5 al 0.35 %, no obstante, requirió de alrededor de 20 °C más para descomponer el material a tal nivel.

### Prueba a rampa de 40 °C/min

La temperatura inicial fue de 42 °C y la masa muestra de 8.63 mg.



**Figura 73.** Gráfica de TGA de rampa de 40 °C/min.

A los 12 minutos de la prueba, alcanzando los 512 °C de temperatura, se produjo la mayor velocidad de descomposición térmica con  $130.6 \frac{\%}{\text{min}}$ .

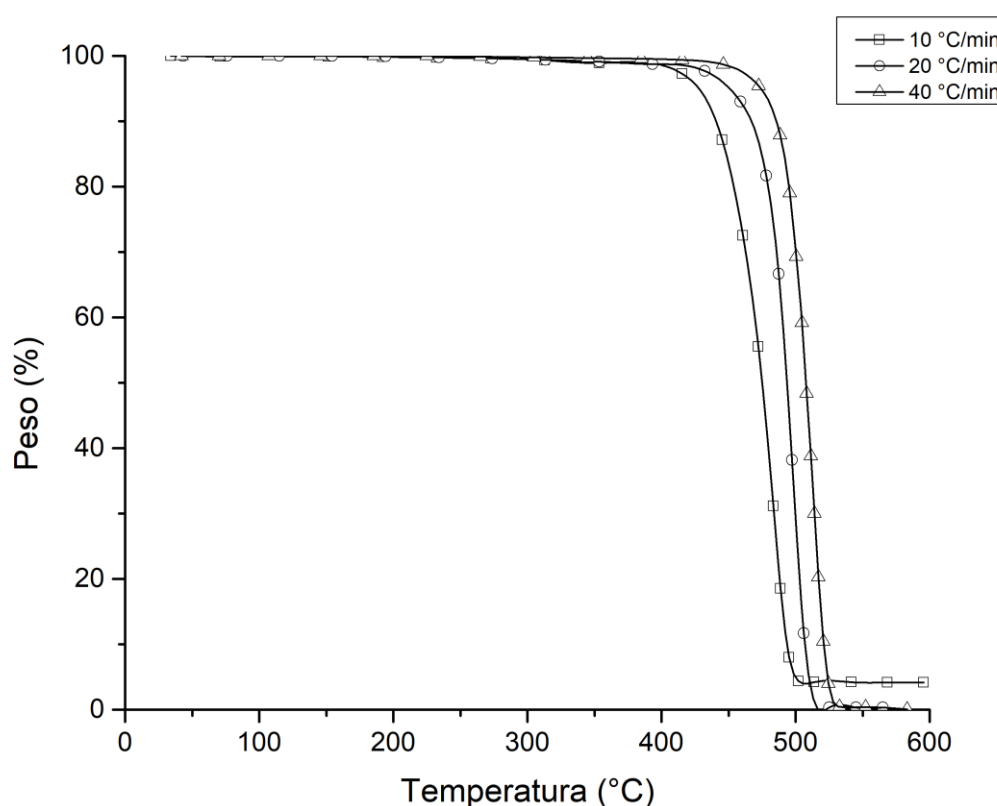
| Tiempo (min) | Temperatura (°C) | Masa (mg) | % Peso |
|--------------|------------------|-----------|--------|
| 0            | 42.08            | 8.62      | 99.97  |
| 10.35        | 439.47           | 8.54      | 98.99  |
| 11.55        | 487.62           | 7.65      | 88.74  |
| 12.87        | 540.92           | 0.031     | 0.363  |

**Tabla 22.** Puntos relevantes del TGA de rampa 40 °C/min.

Esta prueba requirió 41 °C más que las pruebas con rampa a  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , sin embargo, el material se descompuso casi por completo dejando una masa restante de sólo 0.031 mg tras transcurrido 13 minutos de la prueba.

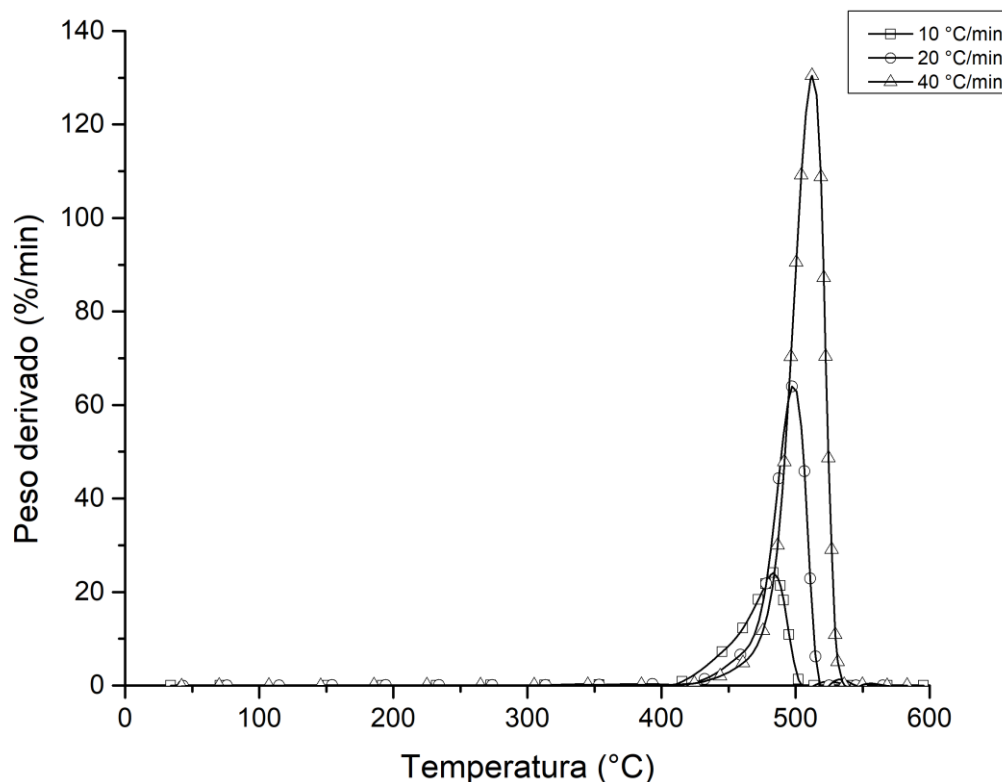
### Comparativo del efecto de distintos niveles de rampa de calentamiento en el comportamiento térmico

Después de haber realizado las pruebas de TGA a distintos niveles de rampa de calentamiento, se realizó una gráfica con todos los datos tanto para TGA (Figura 74) como DTG (Figura 75), para observar el comportamiento de la reacción y efecto que tiene el parámetro de rampa de calentamiento sobre la descomposición del material.



**Figura 74.** Gráfica de TGA con las distintas rampas de calentamiento estudiadas.

Como se observa en la gráfica de TGA de la Figura 74, existe una relación directa entre el nivel de rampa de calentamiento y la temperatura máxima de descomposición del material, por ejemplo, la rampa de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  terminaba el proceso a los 500 °C pero quedaba alrededor del 5 % de residuo sólido, mientras que la rampa de  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  finalizaba a los 520 °C y la rampa de  $40 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  concluía el proceso a los 540 °C, estas últimas 2 rampas con menos del 1 % de residuo sólido restante.



**Figura 75.** Gráfica de DTG con las diferentes rampas de calentamiento analizadas.

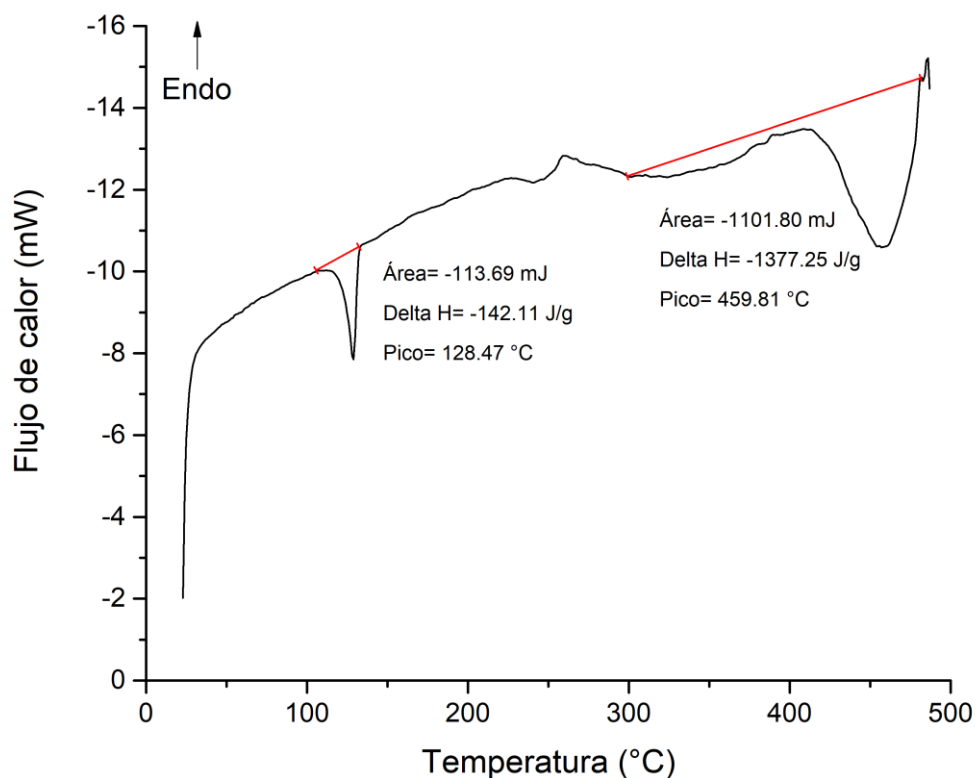
Por otra parte, la gráfica de DTG de la Figura 75 muestra el punto de la reacción en el cual se maximiza la descomposición y se aprecia que, al igual que la gráfica de TGA, conforme avanzaba la rampa de calentamiento, se desplazaba el peso derivado hacia una temperatura más alta, por ejemplo, la rampa de  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  la temperatura de mayor descomposición fue de  $483^{\circ}\text{C}$ , la rampa de  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  la temperatura de mayor descomposición fue de  $497^{\circ}\text{C}$ , y la rampa de  $40 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  la temperatura de mayor descomposición fue de  $512^{\circ}\text{C}$ . A su vez, se observa que, a medida que aumentaba la rampa de calentamiento, también incrementaba la velocidad máxima de descomposición, con un nivel de 24.09, 63.92 y  $130.6 \frac{\%}{\text{min}}$ , para las rampas de 10, 20 y  $40 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , respectivamente.

Los valores de residuos sólidos obtenidos en las pruebas anteriores, se pueden comparar con los obtenidos a partir de una bomba calorimétrica, donde se obtuvieron valores de 9.53 % y  $9,840 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$ , ( $41.19 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ ), para el contenido de cenizas y el poder calorífico del HDPE, respectivamente. En el contenido de cenizas del HDPE durante las pruebas de TGA, se observó un máximo del 5 %, lo que indica

que, al variar las condiciones de reacción, es posible favorecer la descomposición de ciertos elementos y disminuir el contenido de sólidos residuales. Por otra parte, el contenido energético de los productos de las pruebas de pirólisis será analizado posteriormente y comparado con el valor original obtenido del HDPE.

#### 4.1.2 Calorimetría diferencial de barrido

Se llevó a cabo el análisis DSC del HDPE para determinar la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la entalpía de fusión ( $H_m$ ) y la cristalinidad del material.



**Figura 76.** Gráfica de DSC del HDPE.

De acuerdo con la literatura, la temperatura de fusión del HDPE es de 125 – 135 °C [204]. Al analizar los resultados obtenidos de la prueba, se observa que la temperatura pico de la curva de fusión fue de 128.47 °C, con el área bajo esta curva se determina la entalpía de fusión, la cual resultó  $142.11 \frac{J}{g}$ , estos resultados se asemejan a los reportados en otros trabajos [204], [205]. Para determinar el grado de cristalinidad del material se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_c \% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100$$

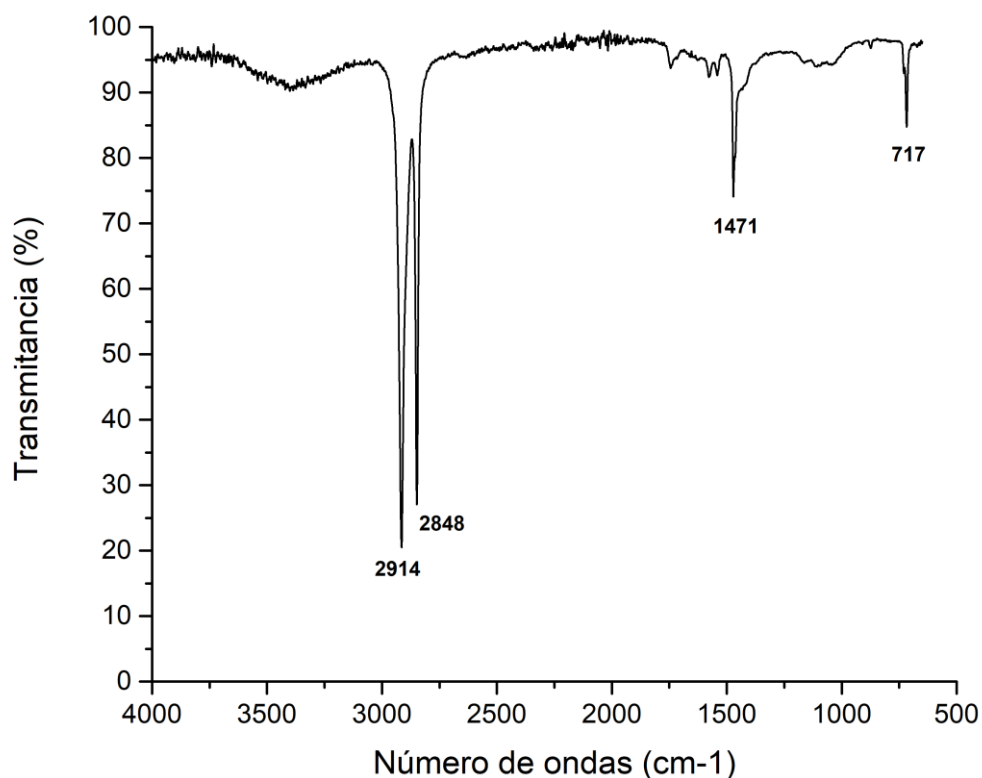
**Ecuación 115.** Porcentaje de cristalinidad.

Donde,  $X_c\%$  es el porcentaje de cristalinidad,  $\Delta H_f$  es el calor de fusión del polietileno y  $\Delta H_0$  es el calor de fusión del polietileno 100 % cristalino, el cual tiene un valor de  $293.6 \frac{\text{J}}{\text{g}}$  [205]–[208]. El porcentaje de cristalinidad calculado fue  $X_c\% \sim 50\%$ .

Al examinar el gráfico de DSC con el de TGA ( $\beta = 10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ ), se percibe que ambas pruebas transcurren de manera endotérmica desde la temperatura ambiente hasta los  $300^\circ\text{C}$ , una vez alcanzado este nivel de temperatura se ha perdido  $0.5\%$  de la masa inicial y comienza la degradación térmica, el cual es un proceso exotérmico que culmina alrededor de los  $500^\circ\text{C}$ . La gráfica de DTG muestra que la velocidad de descomposición máxima de este proceso fue de  $24.09 \frac{\%}{\text{min}}$  a una temperatura de  $483^\circ\text{C}$ , por otro lado, la gráfica de DSC presenta la  $\Delta H$  y la temperatura pico de la curva de este proceso térmico con valores de  $1,377.25 \frac{\text{J}}{\text{g}}$  y  $459.81^\circ\text{C}$ , respectivamente.

#### 4.1.3 Espectroscopía infrarroja

Se analizó una muestra de polietileno de alta densidad por FTIR para determinar los grupos funcionales presentes en el plástico, el análisis mostró el siguiente espectro infrarrojo.



**Figura 77.** Espectro infrarrojo de la muestra de plástico HDPE.

Se presenta a continuación la tabla con los grupos funcionales presentes en el polietileno de alta densidad que detectó el espectrómetro.

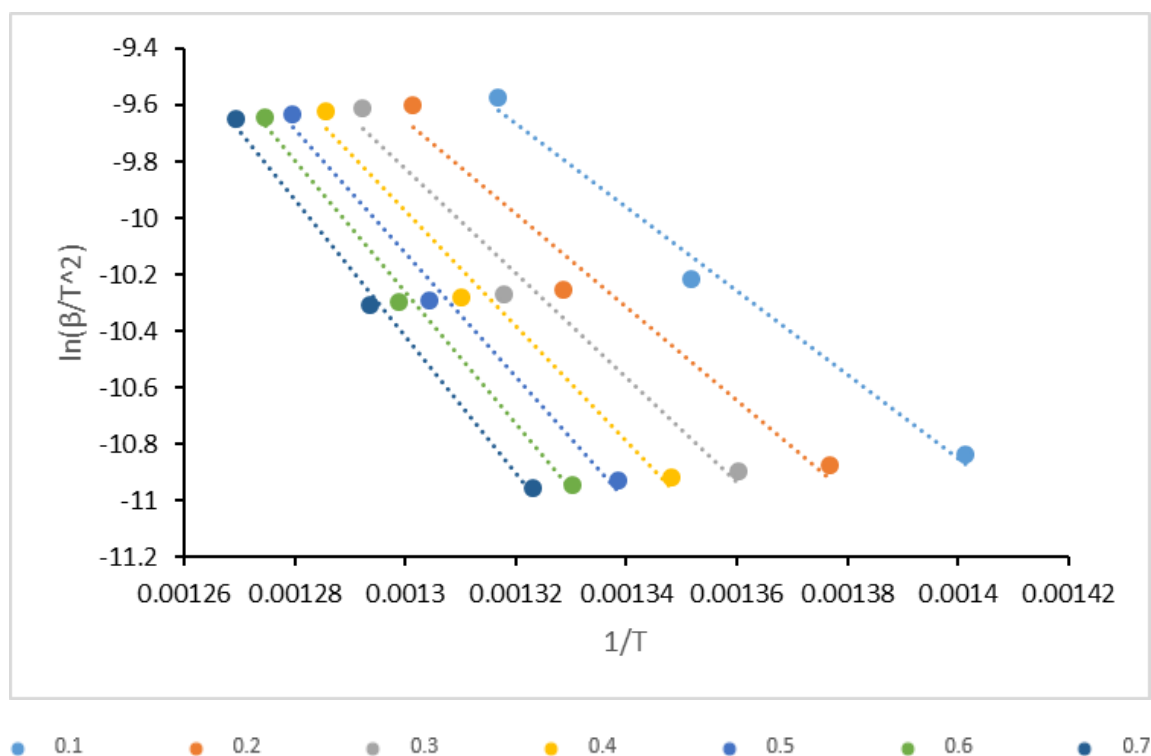
| Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Grupo  | Modo de vibración | Intensidad | Estructura          |
|---------------------------------|--------|-------------------|------------|---------------------|
| 2914                            | Alcano | Tensión           | Fuerte     | C – H               |
| 2848                            | Alcano | Tensión           | Fuerte     | C – H               |
| 1471                            | Alcano | Flexión           | Media      | – CH <sub>2</sub> – |
| 717                             | Alcano | Balanceo          | Débil      | – CH <sub>2</sub> – |

**Tabla 23.** Grupos funcionales presentes en el polietileno de alta densidad.

Tras observar la Tabla 23, se aprecia que el polietileno de alta densidad está compuesto únicamente de alcanos, por lo que su estructura molecular está constituida sólo de enlaces simples.

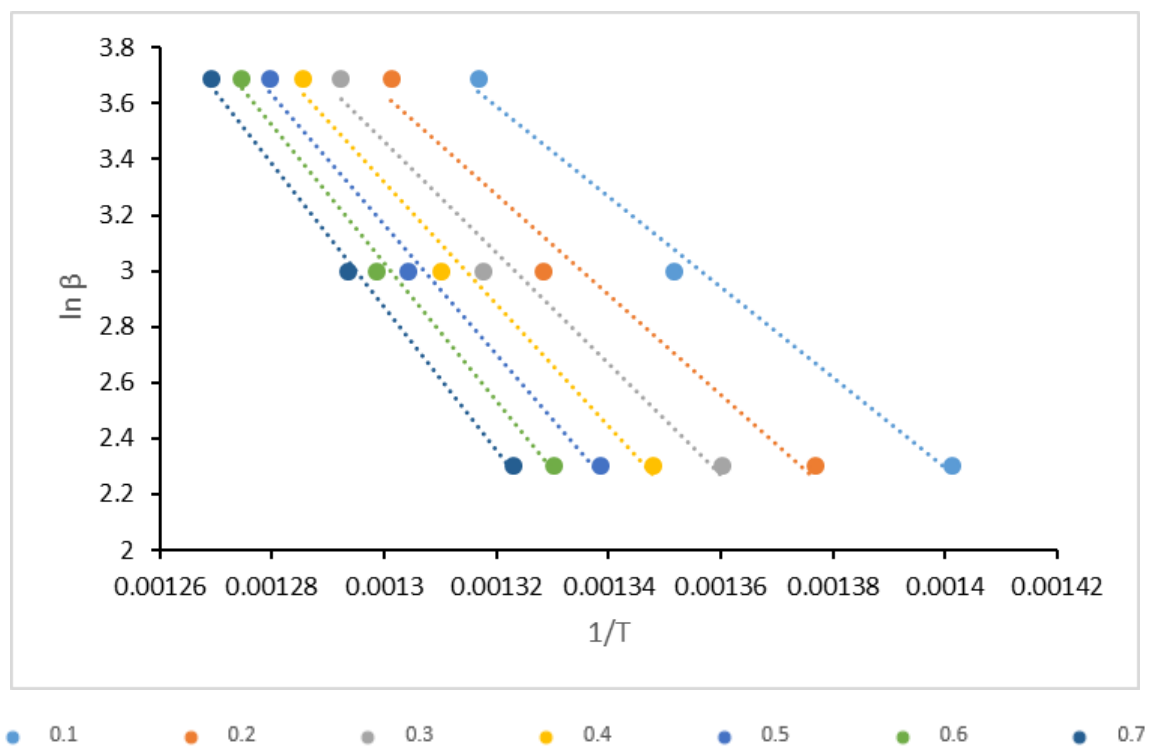
#### 4.1.4 Determinación de la energía de activación

Para el método KAS se requiere graficar  $\frac{1}{T}$  contra  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  en los ejes x y y, respectivamente. La línea punteada es la línea de tendencia y los tres puntos de cada grado de conversión son cada nivel de rampa de calentamiento a ese nivel de conversión.



**Figura 78.** Gráfica de Kissinger-Akahira-Sunose.

Mientras tanto, el método OFW grafica en el eje y  $\ln \beta$ , en el eje x se encuentra  $\frac{1}{T}$ .



**Figura 79.** Gráfica de Ozawa-Flynn-Wall.

El método Friedman precisa graficar  $\frac{1}{T}$  en el eje x contra  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  en el eje y. Se observa el resultado en la Figura 80.

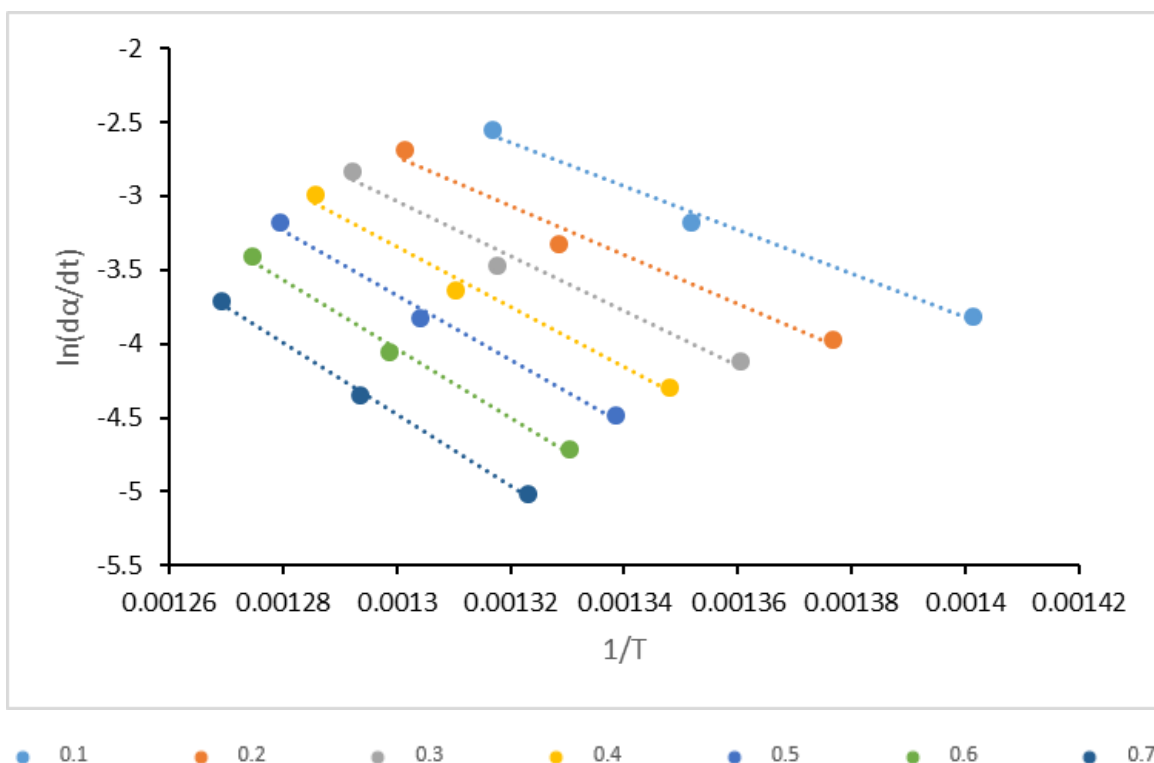


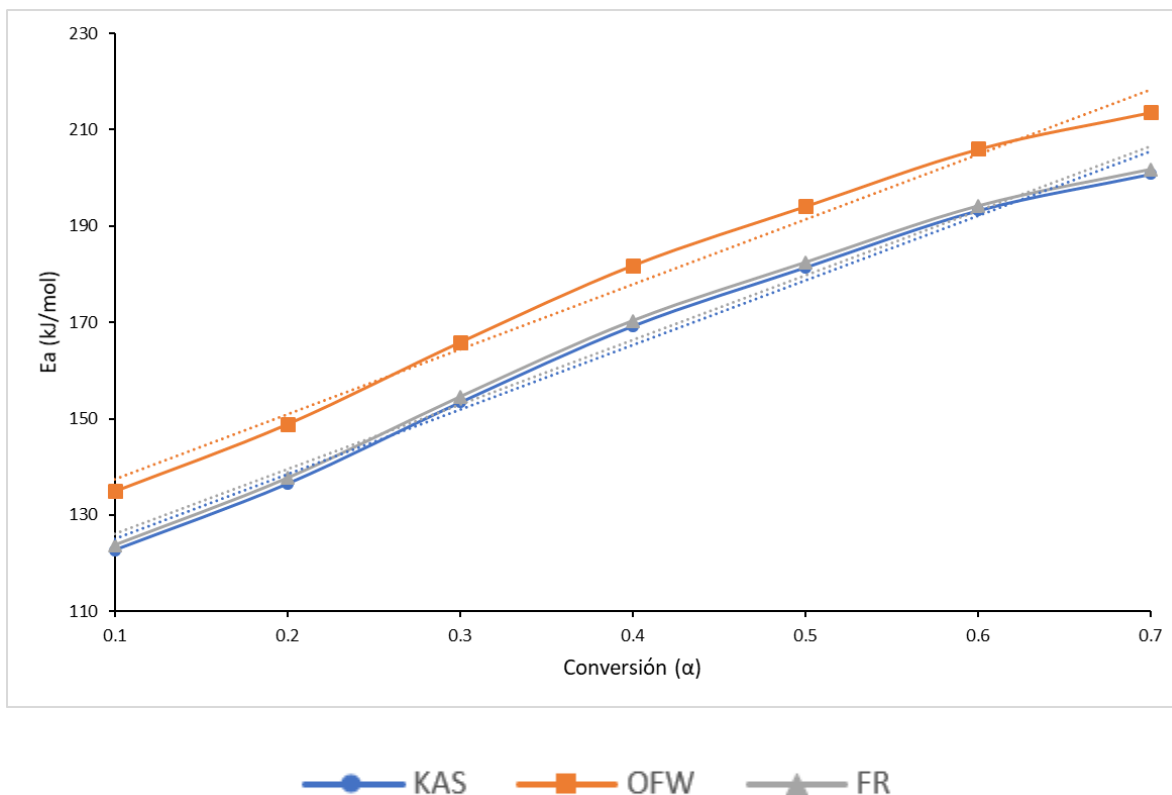
Figura 80. Gráfica de Friedman.

Los resultados obtenidos de los cálculos hechos por cada uno de estos tres métodos se muestran en la Tabla 24, mostrando la energía de activación calculada ( $E_a$ ),  $\ln(A_0)$  y  $R^2$  para cada nivel de conversión.

| Conversión | Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)      |            |        | Ozawa-Flynn-Wall (OFW)              |            |        | Friedman (FR)                       |            |        |
|------------|-------------------------------------|------------|--------|-------------------------------------|------------|--------|-------------------------------------|------------|--------|
| $\alpha$   | $E_a \left( \frac{kJ}{mol} \right)$ | $\ln(A_0)$ | $R^2$  | $E_a \left( \frac{kJ}{mol} \right)$ | $\ln(A_0)$ | $R^2$  | $E_a \left( \frac{kJ}{mol} \right)$ | $\ln(A_0)$ | $R^2$  |
| 0.1        | -122.739582                         | 9.8172     | 0.9885 | -134.961162                         | 25.019     | 0.9903 | -123.720634                         | 17.006     | 0.9915 |
| 0.2        | -136.499252                         | 11.685     | 0.97   | -148.90374                          | 26.915     | 0.9745 | -137.646584                         | 18.784     | 0.9753 |
| 0.3        | -153.3933                           | 14.158     | 0.9758 | -165.922498                         | 29.407     | 0.9791 | -154.524004                         | 21.123     | 0.9803 |
| 0.4        | -169.239784                         | 16.487     | 0.9832 | -181.860436                         | 31.752     | 0.9853 | -170.320604                         | 23.291     | 0.9868 |
| 0.5        | -181.419794                         | 18.245     | 0.9899 | -194.115272                         | 33.521     | 0.9911 | -182.425788                         | 24.856     | 0.9926 |
| 0.6        | -193.233988                         | 19.95      | 0.9933 | -205.995978                         | 35.237     | 0.9941 | -194.140214                         | 26.322     | 0.9954 |
| 0.7        | -200.791414                         | 20.979     | 0.9965 | -213.619916                         | 36.275     | 0.9968 | -201.722582                         | 27.068     | 0.9979 |

Tabla 24. Resultados de los métodos isoconversionales.

Con los datos obtenidos de la termogravimetría se calculó la energía de activación a través de los métodos isoconversionales, la energía de activación calculada dio  $122.73 - 226.47 \frac{kJ}{mol}$ , [165] publicaron un trabajo en el cual reportan una energía de activación del polietileno de alta densidad de  $134 - 258 \frac{kJ}{mol}$  dando valores similares a los que se menciona en este trabajo. La Figura 81 muestra la variación de la energía de activación con respecto al nivel de conversión.



**Figura 81.** Variación de la energía de activación con respecto al nivel de conversión ( $E_a$  vs. conversión).

Se observa que conforme aumenta el nivel de conversión también incrementa la energía de activación. Este comportamiento de dependencia de la energía de activación en función del grado de conversión se debe a las energías de disociación, como al inicio del proceso sólo hay enlaces simples C – H, la energía necesaria para romper esos enlaces es menor, a diferencia de los enlaces C – C que requieren más energía para separarse y, conforme avanza el proceso, se rompen debido al aumento de energía térmica disponible, este resultado coincide con el de otro trabajo reportado [165].

#### 4.1.5 Pruebas exploratorias de pirólisis a escala de banco

##### Primera prueba exploratoria

La primera prueba consistió en descomponer 25 g de polietileno de alta densidad, mostrado en la Figura 82 y un flujo del gas de acarreo fue de  $42.7 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ .



**Figura 82.** Pesaje del material muestra a descomponer.

Se usaron 2 trampas para condensar los gases de pirólisis, para las trampas se utilizó agua con hielo y sal cuya temperatura inicial marcó los 0 °C medido con un termómetro de mercurio. La temperatura máxima de la prueba se fijó a 600 °C en el horno tubular, la temperatura inicial del reactor fue de 22 °C mientras que la del horno fue de 25 °C. A los 23 minutos de haber iniciado la prueba se registraron 602 °C en el horno y 583 °C en el reactor, se dejó de esta manera durante 7 minutos mientras se extraían los gases de pirólisis restantes del reactor, a los 30 minutos de iniciada la prueba se apagó el horno y se dejó enfriar el sistema. El sistema pirolítico instalado que se utilizó para las pruebas se muestra en la Figura 83.



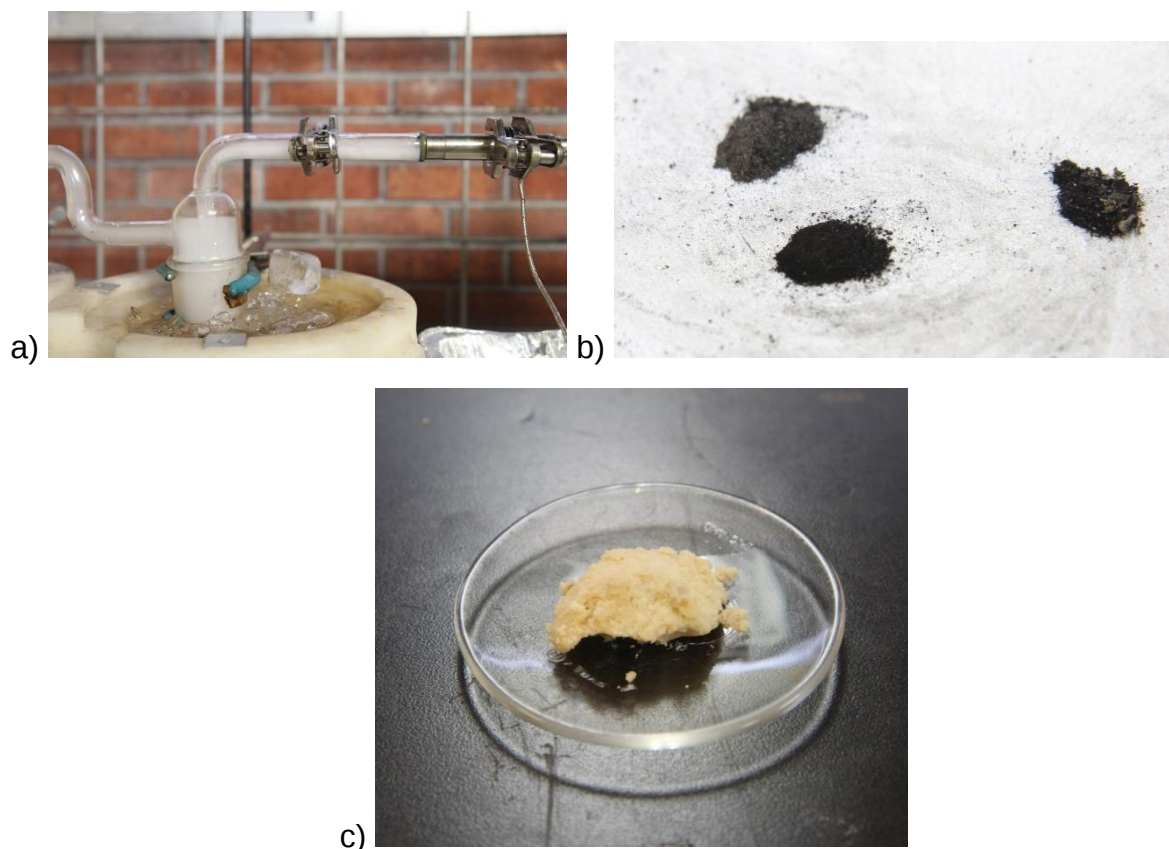
**Figura 83.** Sistema de pirólisis instalado.

El balance de masa resultante de esta prueba se muestra en la Tabla 25.

| Parte                 | Masa (g) | % Peso | 0 % aceite y<br>100 % cera |
|-----------------------|----------|--------|----------------------------|
| 1ra Trampa (prod)     | 15.6     | 62.4   |                            |
| 2da Trampa (prod)     | 1        | 4      |                            |
| Reactor (res. sólido) | 1.7      | 6.8    |                            |
| Gas                   | 6.7      | 26.8   |                            |
| Total                 | 25       | 100    |                            |

**Tabla 25.** Resultados de productos obtenidos de primera prueba exploratoria.

La apariencia de los productos obtenidos de esta prueba, producto: gaseoso, sólido y ceroso, se pueden apreciar en la Figura 84 incisos a, b y c, respectivamente.



**Figura 84.** Apariencia de los productos: a) gas, b) residuo sólido, c) cera.

### Segunda prueba exploratoria

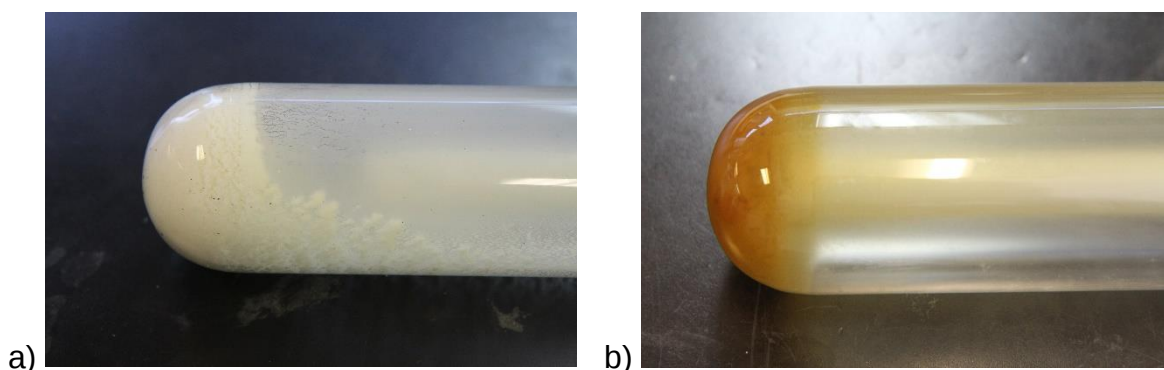
El objetivo de realizar la segunda prueba es para saber si al aumentar la temperatura y disminuyendo la masa de la muestra se favorece la generación de productos líquidos. Para esta prueba hubo tres diferencias con respecto a la primera: se utilizaron 15 gramos de masa para la muestra a descomponer, la temperatura final del experimento fue de 700 °C y la distribución del material dentro del reactor, para la primera prueba la distribución se concentró en el centro del reactor en un cúmulo, mientras que en la segunda prueba se distribuyó el material a lo largo del reactor por toda la cara inferior del interior del reactor, para hacer mayor área de contacto y que la distribución de calor fuera más uniforme. En la Tabla 26 se presenta el balance de masa de los productos obtenidos de esta segunda prueba exploratoria.

| Parte      | Masa (g) | % Peso     |
|------------|----------|------------|
| 1ra Trampa | 2.9      | 19.3333333 |

|            |             |                |     |             |
|------------|-------------|----------------|-----|-------------|
|            | Cera total  | 2da Trampa     | 0.3 | 2           |
| Gramos     | 6.2         | *Cera extra    | 3   | 20          |
| Porcentaje | 41.33333333 | Residuo sólido | 0.3 | 2           |
|            |             | Gas            | 8.5 | 56.66666667 |
|            |             | Total          | 15  | 100         |

**Tabla 26.** Resultados de los productos obtenidos de la segunda prueba exploratoria, \*cera extra es la recolectada en otras secciones aparte de las trampas de condensación.

Como se aprecia en la Tabla 26, en esta segunda prueba exploratoria se generó mayor cantidad de gas, mientras que el residuo sólido, al igual que la cera producida, disminuyeron en cantidad. Las distintas apariencias de las ceras obtenidas en ambas pruebas, tanto la primera como la segunda, se muestran en la Figura 85, incisos a y b, respectivamente.



**Figura 85.** Apariencias de las ceras obtenidas, a) primera prueba, b) segunda prueba.

Adicionalmente, la cera obtenida mediante el proceso a alta temperatura (700 °C contra 600 °C de la primera prueba) mostró una consistencia más líquida. De acuerdo con trabajos previos descritos en la sección de Marco Teórico, es probable que la alta temperatura haya favorecido la producción de hidrocarburos de cadena más corta, con relación a la cera obtenida a 600 °C.

Por lo tanto, la modificación de las condiciones de operación alteraron el producto final, especialmente el parámetro de temperatura, debido a que aumentó la producción de gas, en tanto que la cera cambió en apariencia hacia un tono más oscuro y en consistencia al ser menos sólida, sin embargo, disminuyó considerablemente su producción, por esta razón se concluye que los resultados de la primera prueba son mejores en comparación con los de la segunda en cuestión de producción de cera, estos resultados fueron utilizados como referencia en experimentos posteriores.

#### 4.1.6 Diseño de experimentos

En las tablas Tabla 27 y Tabla 28 se presentan las dimensiones y pesos de cada una de las muestras utilizadas, se procuró que fueran lo más similares posibles para evitar que los factores de dimensión, forma y masa de las muestras interfirieran con los resultados obtenidos del diseño de experimentos. La variable de respuesta es el porcentaje de volátiles que se generó al final de cada prueba.

| Partícula grande: | Parámetros |            |             |           |
|-------------------|------------|------------|-------------|-----------|
|                   | Largo (mm) | Ancho (mm) | Grosor (mm) | Masa (mg) |
| Muestra #1        | 5.5        | 4.2        | 1.3         | 20        |
| Muestra #2        | 5          | 4.6        | 1.3         | 19        |
| Muestra #3        | 5.6        | 4.6        | 1.4         | 19.1      |

**Tabla 27.** Dimensiones y masas de las muestras utilizadas para el análisis termogravimétrico de partícula grande.

| Partícula chica: | Parámetros |            |             |           |
|------------------|------------|------------|-------------|-----------|
|                  | Largo (mm) | Ancho (mm) | Grosor (mm) | Masa (mg) |
| Muestra #1       | 2.7        | 1.7        | 0.8         | 1.9       |
| Muestra #2       | 2.2        | 1.9        | 1.1         | 2.1       |
| Muestra #3       | 2.6        | 2          | 1.2         | 2         |

**Tabla 28.** Dimensiones y masas de las muestras utilizadas para el análisis termogravimétrico de partícula chica.

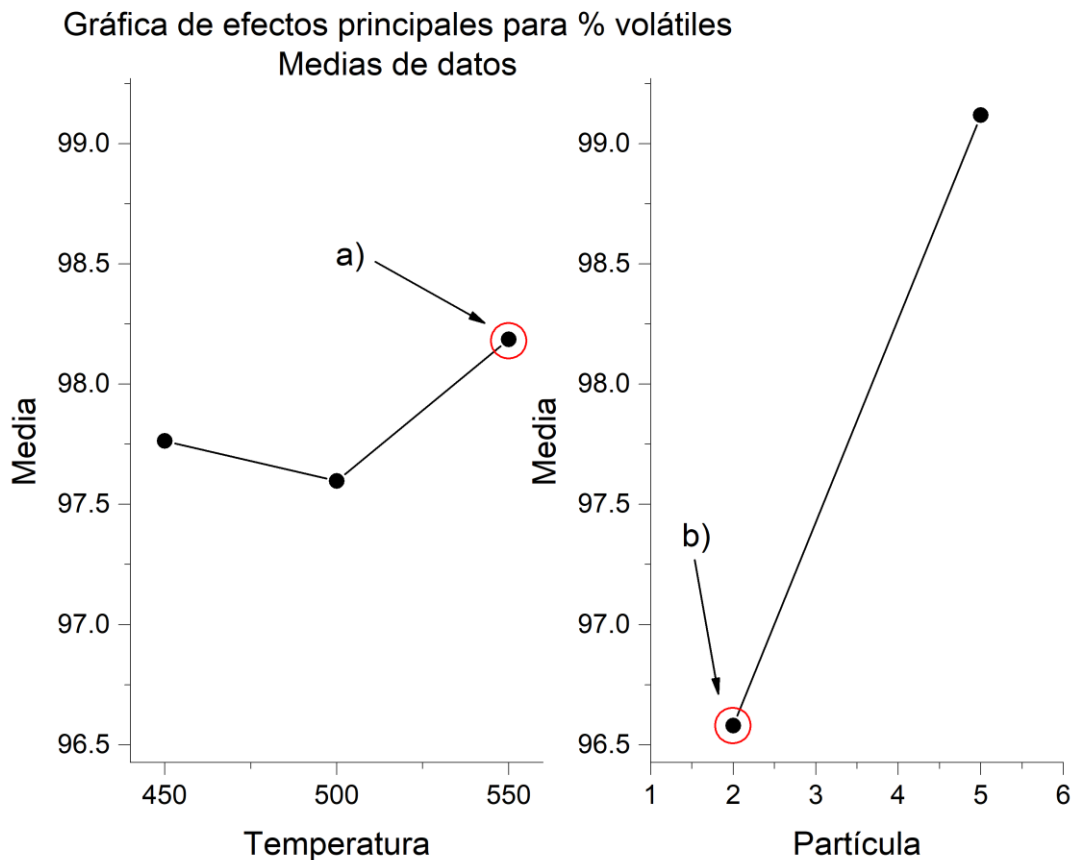
Se aplicó un diseño factorial en bloque para determinar las condiciones óptimas de operación para maximizar la obtención de la cera. En la Tabla 29 se presenta como se llevó a cabo cada una de las pruebas de este diseño factorial y su respectivo porcentaje de producción de volátiles como variable de respuesta.

| Temperatura (°C) | Tamaño de Partícula (mm) | Rampa de calentamiento (°C/min) | Flujo de arrastre (mL/min) | Isoterma (min) | % Volátiles |
|------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------|-------------|
| 500              | 5                        | 20                              | 40                         | 30             | 99.18       |
| 450              | 2                        | 20                              | 40                         | 30             | 96.678      |
| 450              | 5                        | 20                              | 40                         | 30             | 98.85       |
| 500              | 2                        | 20                              | 40                         | 30             | 96.015      |
| 550              | 2                        | 20                              | 40                         | 30             | 97.044      |
| 550              | 5                        | 20                              | 40                         | 30             | 99.3302     |

**Tabla 29.** Condiciones de operación de las corridas experimentales.

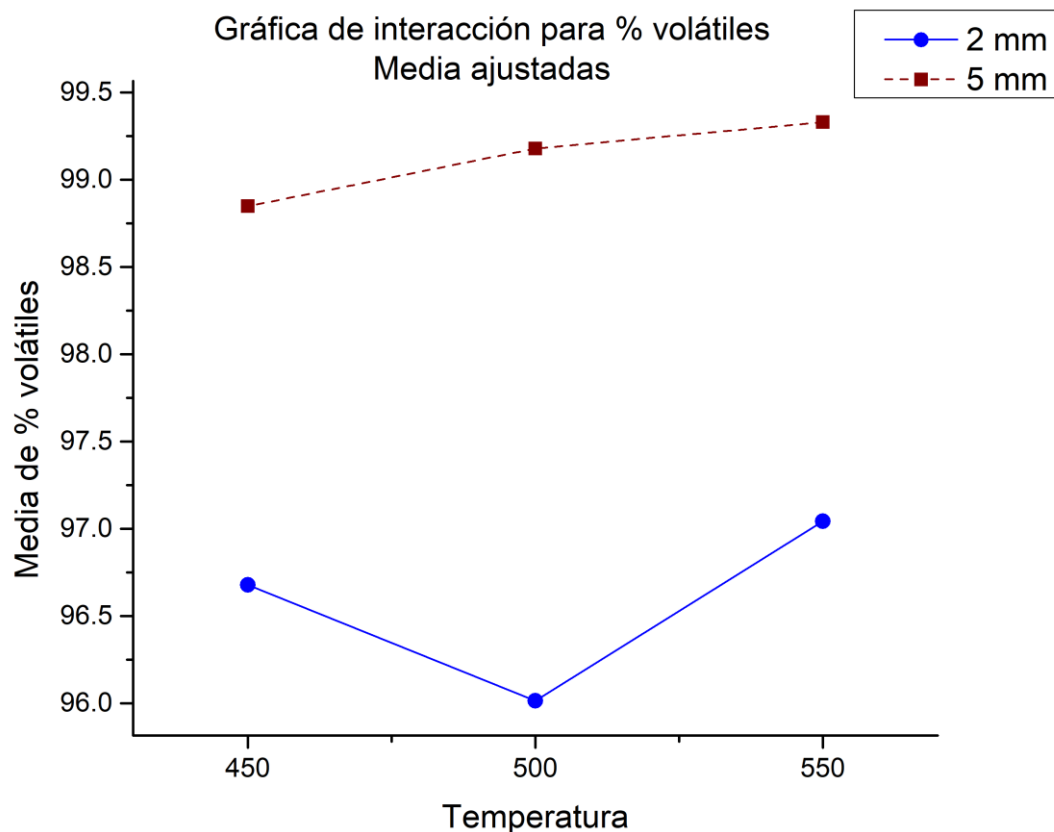
De la tabla anterior se concluye que para el porcentaje de volátiles más bajo fue de 96.01 % a condiciones de 500 °C y una partícula de 2 mm, mientras que el valor más alto fue de 99.33 % bajo las condiciones de 550 °C y partícula de 5 mm.

Para el factor de temperatura, en los casos del nivel más alto se generaba mayor porcentaje de volátiles, mientras que, para el parámetro de tamaño de partícula, en todos los casos se generó menor porcentaje de volátiles con un tamaño de 2 mm. Esta conclusión se representa en el gráfico siguiente.



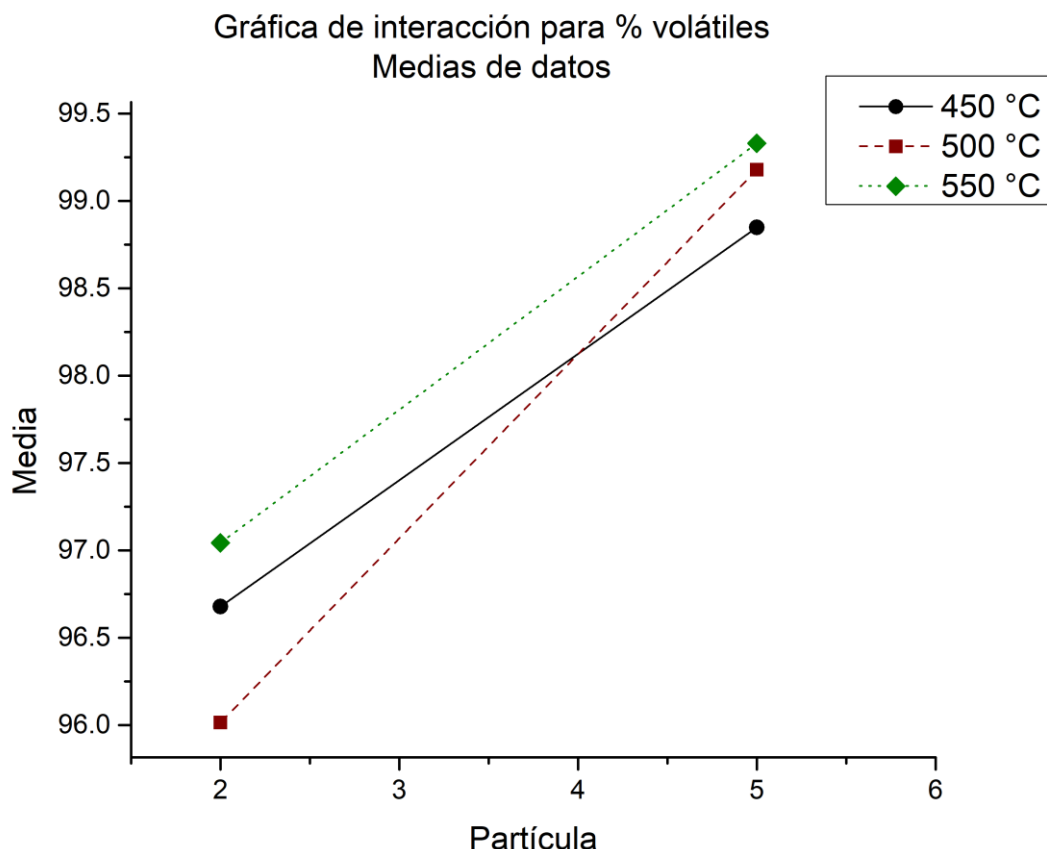
**Figura 86.** a) En el nivel más alto de temperatura (550 °C) se producía un mayor porcentaje de volátiles. b) En el menor nivel de tamaño de partícula (2 mm) se generaba menos volátiles.

Para realizar los cálculos estadísticos se utilizó el software Minitab, con el cual se generaron los datos para las gráficas de interacción tanto para las medias ajustadas como para las medias de los datos. La gráfica de medias ajustadas se muestra a continuación.



**Figura 87.** Gráfica de interacción para % de volátiles mostrando los distintos tamaños de partícula contra los niveles de temperatura.

La Figura 87 permite apreciar lo variable de los resultados con la partícula de 2 mm, mientras que con la partícula de 5 mm son más estables los resultados y muestran un pequeño pero continuo aumento en la variable de respuesta conforme aumenta el nivel de temperatura. La gráfica de medias de los datos se presenta a continuación.



**Figura 88.** Gráfica de interacción para % de volátiles mostrando las distintas temperaturas contra los tamaños de partícula.

De la Figura 88 se concluye que a mayor nivel de temperatura y de tamaño de partícula se obtuvo un mayor porcentaje de volátiles generados, determinando las condiciones óptimas de operación de tamaño de partícula de 5 mm a una temperatura de 500 °C. Si bien a 550 °C se genera un mayor porcentaje de volátiles, la razón por la cual no es elegida esta temperatura es debido a que este pequeño aumento de porcentaje de volátiles generados del 0.15 % entre los niveles de temperatura de 500 y 550 °C no compensa la diferencia de temperatura de 50 °C y el aumento de consumo de energía para llevar el proceso a un mayor nivel de temperatura.

Al término de las pruebas del diseño de experimentos y obtenidos los resultados correspondientes, se elaboró una regresión lineal de múltiples factores, teniendo como variables independientes “x” a los factores de temperatura final y tamaño de partícula, mientras que la variable dependiente “y” fue el porcentaje de volátiles. En la Tabla 30 se muestra el análisis de varianza (ANOVA) de la regresión lineal realizada.

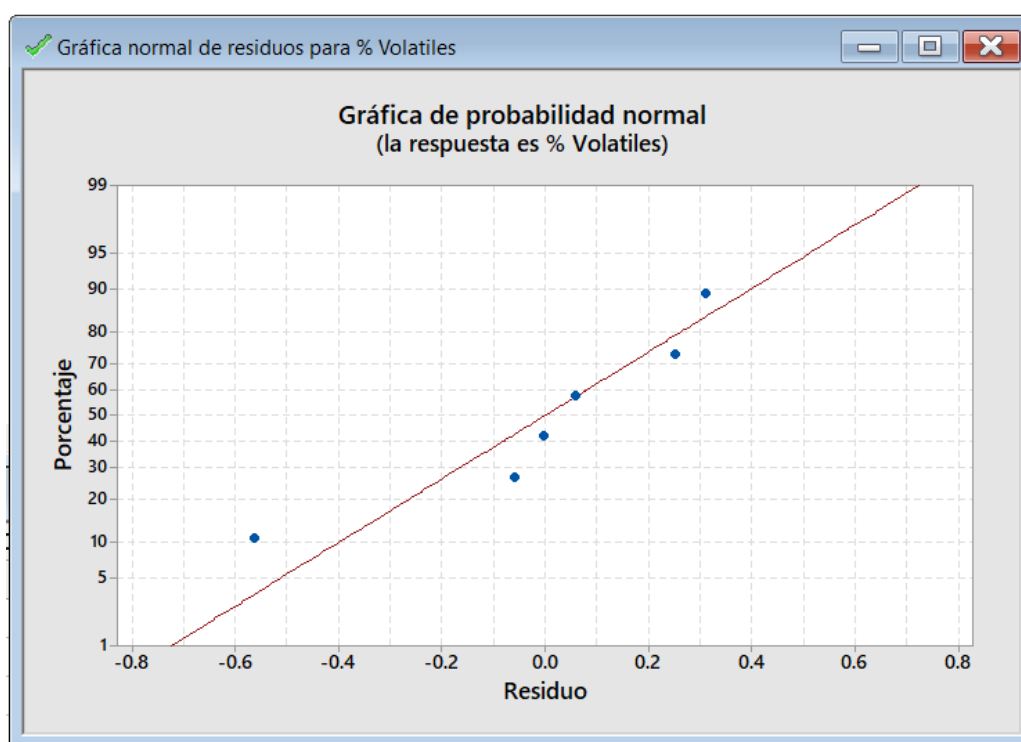
| Fuente | Grados de | Suma de | Media de | Valor F | Valor P |
|--------|-----------|---------|----------|---------|---------|
|--------|-----------|---------|----------|---------|---------|

|           | libertad | cuadrados | cuadrados |       |       |
|-----------|----------|-----------|-----------|-------|-------|
| Regresión | 2        | 9.8640    | 4.9320    | 30.46 | 0.010 |
| Error     | 3        | 0.4858    | 0.1619    |       |       |
| Total     | 5        | 10.3497   |           |       |       |

**Tabla 30.** Análisis de varianza (ANOVA).

Por lo tanto, al ser el Valor P (0.010)  $< \alpha(0.05)$  o Valor  $F_0(30.46) > \text{Valor } F_c(9.55)$  se rechaza  $H_0$  y concluyendo que hay suficiente información estadística para afirmar que los factores influyen en la generación de volátiles.

La Figura 89 muestra la distribución normal de la regresión lineal.



**Figura 89.** Gráfico de la regresión lineal.

La ecuación final resultante tras aplicar la regresión lineal a los datos obtenidos del diseño factorial se muestra a continuación en la Ecuación 116:

$$\% \text{ Volátiles} = 92.77 + 0.00423 \text{ Temperatura} + 0.847 \text{ Partícula}$$

**Ecuación 116.** Ecuación de la regresión lineal.

## 4.2 Cera

Conforme a los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, se realizó una prueba de pirólisis con los parámetros que, de acuerdo con este estudio estadístico, maximizarían la producción de cera.

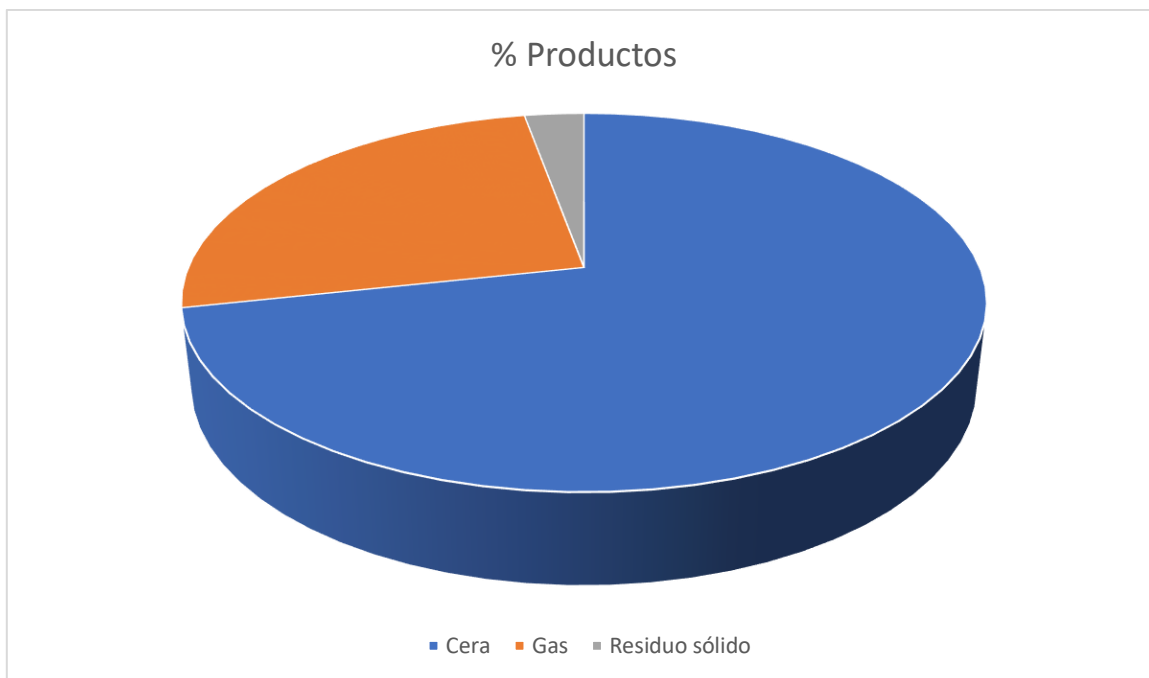
- Temperatura final: 500 °C.
- Tamaño de partícula: 5 mm.
- Masa de la muestra: 20 gramos.
- Flujo de acarreo:  $43.1 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ .
- Rampa de calentamiento:  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ .
- Isotherma: 30 minutos.

Una vez completada la prueba destinada a maximizar la obtención de cera, se recolectaron los productos obtenidos y se analizaron los resultados. El balance de masa para esta prueba se presenta en la Tabla 31.

| Parte              | Cantidad (gramos) | % Peso     |                         |
|--------------------|-------------------|------------|-------------------------|
| Trampa 1           | 7.6               | 38         | Cera total<br>obtenida: |
| Trampa 2           | 0                 | 0          |                         |
| Unión Vidrio-Metal | 1.2               | 6          | <b>71.6</b>             |
| Aceite en frasco   | 3.4               | 17         |                         |
| Reactor            | 2.12              | 10.6       |                         |
| Residuo sólido     | 0.57              | 2.85       |                         |
| Gas                | 5.11              | 25.55      |                         |
| <b>Total</b>       | <b>20</b>         | <b>100</b> |                         |

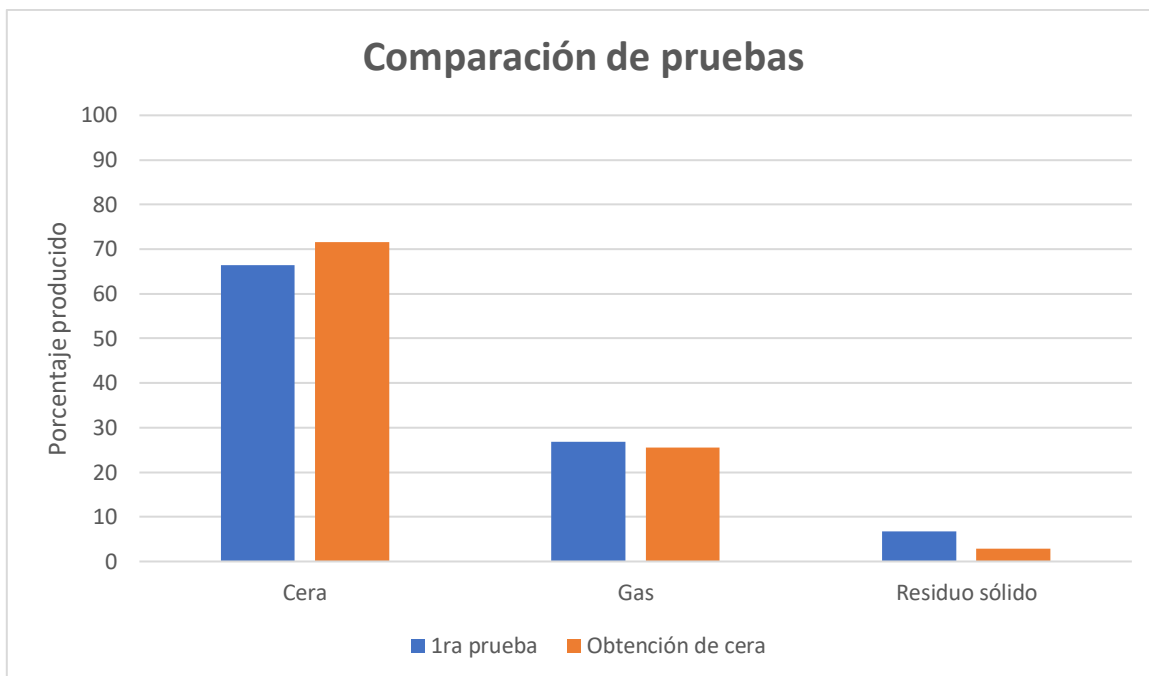
**Tabla 31.** Resultados de la prueba para obtención de cera.

En la Figura 90 se muestra la gráfica del balance de masa de los productos obtenidos de esta prueba.



**Figura 90.** Porcentaje de productos generados de la prueba para obtención de cera.

La aplicación del diseño de experimentos fue exitosa al comparar los resultados de los productos obtenidos en ambas corridas experimentales. La Figura 91 muestra la comparación entre la primera prueba exploratoria y la destinada a la obtención de cera.

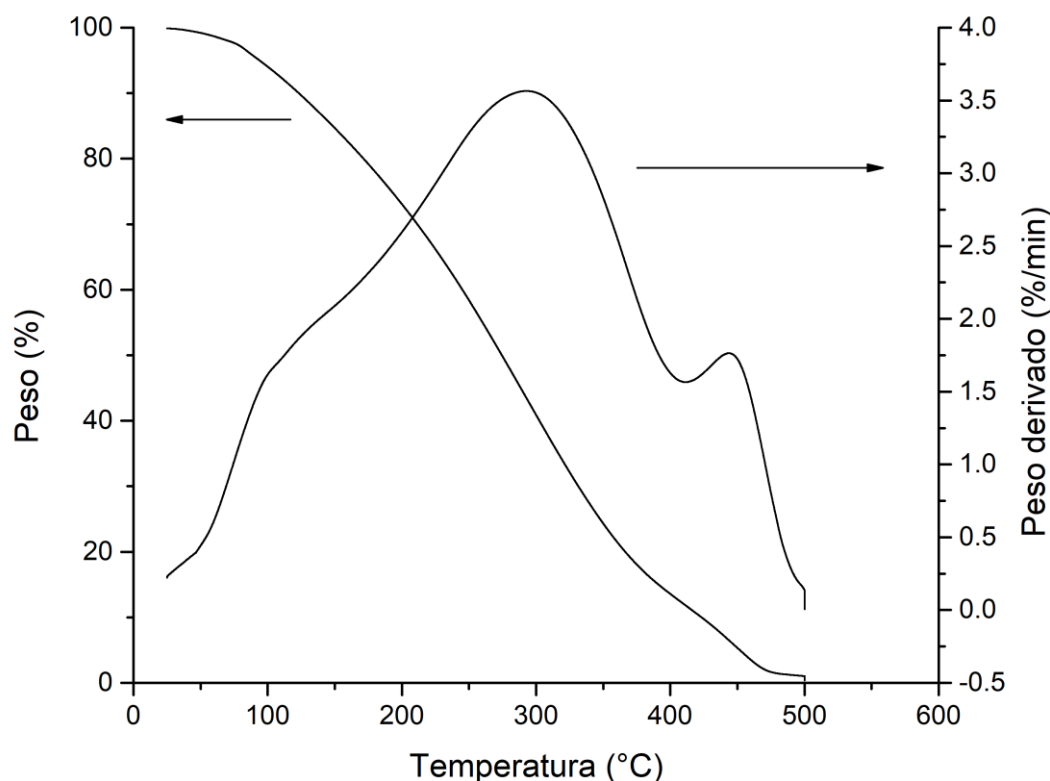


**Figura 91.** Gráfico comparativo entre la primera prueba exploratoria y la prueba para obtención de cera con diseño de experimentos implementado.

Examinando de cerca se observa que la primera prueba exploratoria daba una producción de cera del 66.4 %, mientras que en la prueba destinada a aumentar la generación de este producto se obtuvo 71.6 %, el residuo sólido que se produjo en la primera prueba exploratoria fue del 6.8 % en contraste con la presente prueba que se redujo la obtención del residuo sólido al 2.85 %, la producción de gas permaneció prácticamente constante, disminuyendo del 26.8 % en la primera prueba exploratoria al 25.55 % en esta prueba.

#### 4.2.1 Análisis termogravimétrico

A los 27 minutos de transcurrido el análisis termogravimétrico a la cera se observó la mayor descomposición de la cera, con un peso derivado de  $3.566 \frac{\%}{\text{min}}$  a los 292 – 295 °C de temperatura. Se aplicó una isoterma a los 500 °C por 30 minutos. Los resultados de la prueba se aprecian en la Figura 92.



**Figura 92.** Gráfica de TGA aplicada a la cera.

Como se observa en la gráfica anterior, en comparación con el plástico, la pérdida de peso de la cera sucede en una mayor área, teniendo lugar la mayor velocidad alrededor de los 300 °C.

Las ceras exhiben una masa molecular menor a  $10,000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  [209], generalmente se ubican en el rango de 500 hasta  $2,000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  [210], con un rango de grado de polimerización de  $\text{C}_{20}$  a  $\text{C}_{50}$  [11], [211]. Por otro lado, la masa molecular del polietileno de alta densidad varía desde los 20,000 hasta los  $250,000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  [210], [212]. Para determinar la cantidad de carbonos (grado de polimerización) presentes en la cadena estructural del HDPE se utiliza la siguiente fórmula:

$$M = nM_R$$

**Ecuación 117.** Masa molecular del polímero.

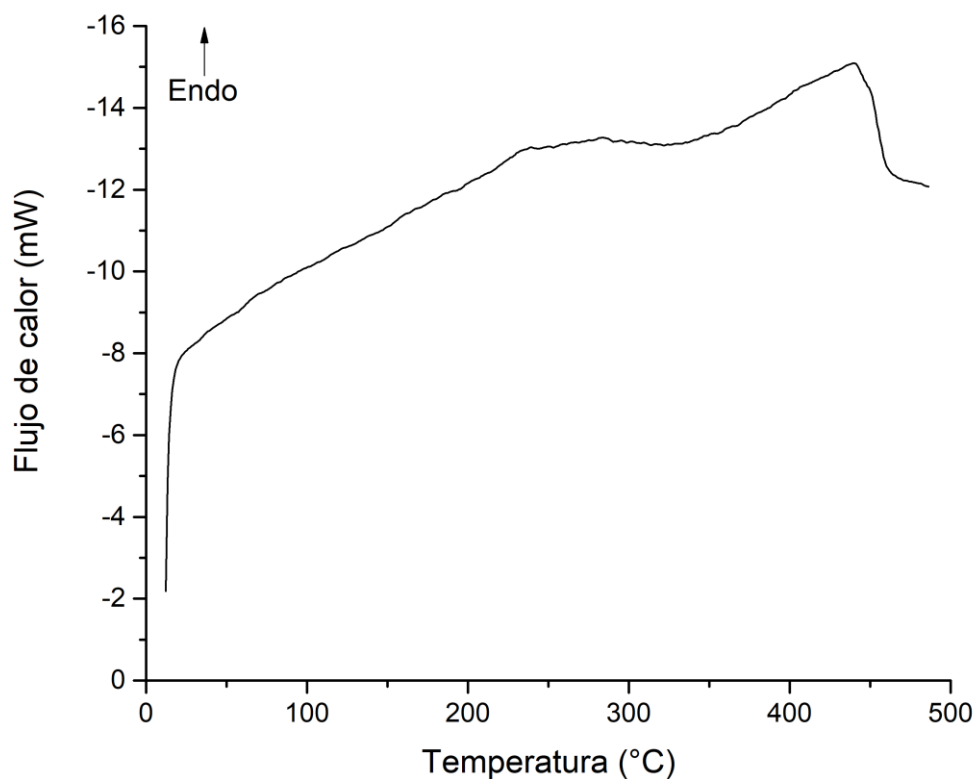
Donde,  $M$  es la masa molecular de la cadena del polímero,  $n$  es el grado de polimerización,  $M_R$  es la masa molecular de la unidad de monómero repetitiva. El

monómero del HDPE es  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$  con una masa molecular de  $28.05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Realizando los cálculos correspondientes se determina que el grado de polimerización (n) del HDPE es de  $\text{C}_{713}$  a  $\text{C}_{8912}$ .

Cotejando las masas moleculares y los grados de polimerización se concluye que, la razón del distinto perfil de degradación térmica entre estos dos materiales se debe a los compuestos moleculares más ligeros que constituyen a la cera, al ser de cadena de carbono más corta son más propensos a volatilizarse, por lo que requieren menos energía para su descomposición, esto se percibe en el TGA del plástico, en el que la mayor descomposición ocurre en el rango de los  $450 - 500^\circ\text{C}$  con una curva de DTG más estrecha, en contraste con la cera, la cual ocurre alrededor de los  $300^\circ\text{C}$  y su curva de DTG es más amplia.

#### 4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

Los resultados de esta prueba se presentan en la Figura 93.



**Figura 93.** Gráfica de DSC de la cera.

Después de analizar y comparar las gráficas de DSC y TGA se aprecia que, desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente los 100 °C, aumentó el flujo de calor de -2.182 a -10.102 mW con una velocidad de descomposición de  $1.618 \frac{\%}{\text{min}}$ . Alrededor de los 300 °C, sucedió la mayor velocidad de pérdida de peso con  $3.566 \frac{\%}{\text{min}}$  y un flujo de calor de -13.186 mW. Finalmente, cercano a los 440 °C sucedió el máximo flujo de calor con -15.09 mW que, posteriormente, muestra un comportamiento exotérmico. En este punto también se observa una aceleración en el DTG de  $1.764 \frac{\%}{\text{min}}$  para finalizar la descomposición con 0.36 % de peso restante.

#### 4.2.3 Contenido de cenizas

Los resultados del análisis se presentan en la Tabla 32.

| Muestra                 | Contenido de cenizas (%) |
|-------------------------|--------------------------|
| 1era prueba 1ra muestra | 0.55                     |
| 1era prueba 2da muestra | 0.6                      |
| 2da prueba 1ra muestra  | 0.79                     |
| 2da prueba 2da muestra  | 0.66                     |

**Tabla 32.** Resultados de los análisis del contenido de cenizas de la cera de las distintas pruebas de pirólisis exploratorias.

Menos del 1% del peso de las muestras de cera de ambas pruebas exploratorias era ceniza, la cual eran impurezas inorgánicas.

#### 4.2.4 Poder calorífico

Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 33.

| # Muestra               | Poder Calorífico (kcal/kg) |
|-------------------------|----------------------------|
| 1era Prueba 1ra Muestra | 11222                      |
| 1era Prueba 2da Muestra | 11104                      |
| 2da Prueba 1ra Muestra  | 11061                      |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 2da Prueba 2da Muestra | 11252 |
|------------------------|-------|

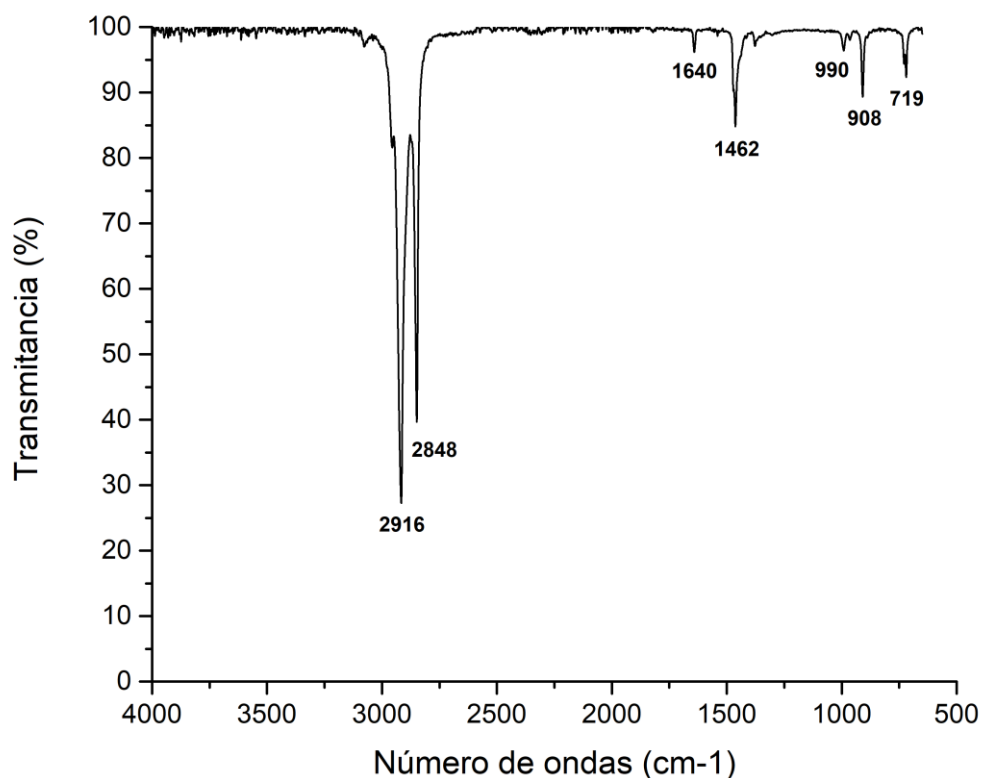
**Tabla 33.** Resultados del poder calorífico de la cera de las pruebas de pirólisis exploratorias.

La segunda muestra de la segunda prueba exploratoria presentó un mayor poder calorífico superior con un valor de  $11,252 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$  equivalente a  $47.11 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ , teniendo un mayor contenido energético que el diésel y las gasolinas Magna y Premium de PEMEX. El poder calorífico de las gasolinas Premium y Magna son  $44.5 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$  y  $43.4 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$  [213], respectivamente, mientras que el diésel tiene  $45.1 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$  [214].

#### 4.2.5 Espectroscopía infrarroja

##### Análisis FTIR de cera de la primera pirólisis exploratoria

Se presenta a continuación el espectro infrarrojo obtenido del análisis FTIR de la cera de la primera prueba de pirólisis.



**Figura 94.** Espectro infrarrojo de la cera de la primera prueba de pirólisis.

Los picos mostrados en el espectro anterior generado del análisis de la cera se explican en la siguiente tabla.

| Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Grupo   | Modo de vibración | Intensidad  | Estructura               |
|---------------------------------|---------|-------------------|-------------|--------------------------|
| 2916                            | Alcano  | Tensión           | Fuerte      | C – H                    |
| 2848                            | Alcano  | Tensión           | Fuerte      | C – H                    |
| 1640                            | Alqueno | Tensión           | Media-Débil | C = C                    |
| 1462                            | Alcano  | Flexión           | Media       | – CH <sub>2</sub> –      |
| 990                             | Alqueno | Flexión           | Fuerte      | R – CH = CH <sub>2</sub> |
| 908                             | Alqueno | Flexión           | Fuerte      | R – CH = CH <sub>2</sub> |
| 719                             | Alcano  | Balanceo          | Débil       | – CH <sub>2</sub> –      |

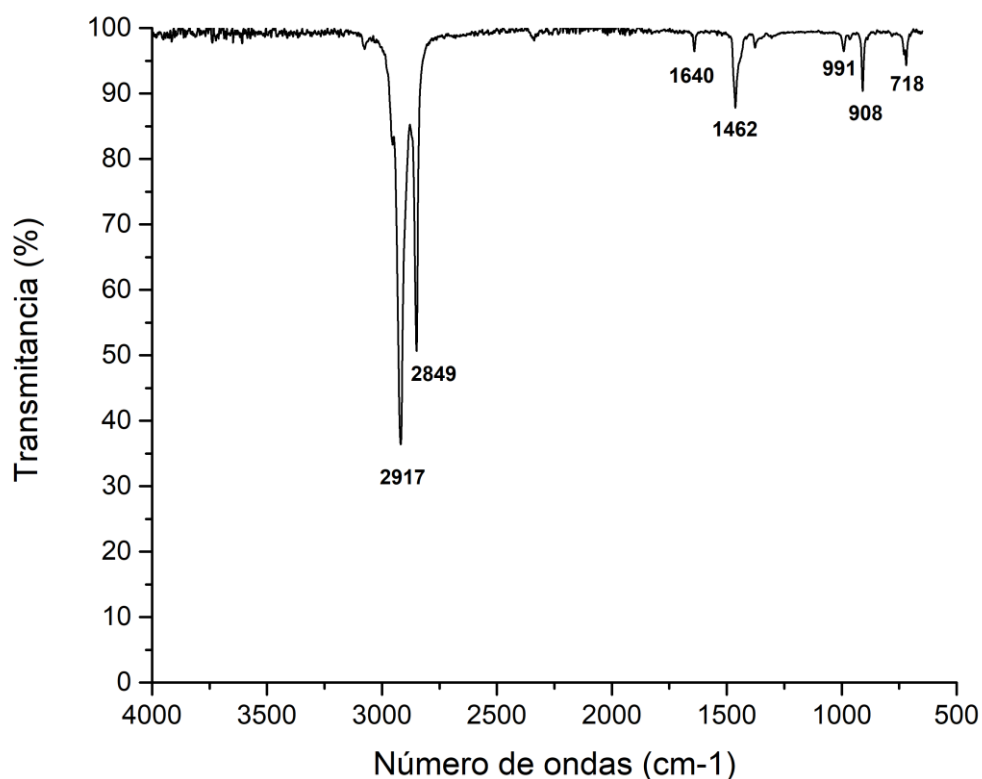
**Tabla 34.** Grupos funcionales presentes en la muestra de cera de la primera prueba.

Como se observa, al convertir el HDPE original a cera en la primera prueba de pirólisis, el cambio sucedido en los grupos funcionales detectados fue la generación de alquenos durante la degradación térmica del plástico, mientras que

los picos más pronunciados correspondientes a los alcanos siguen estando presentes. Este resultado es semejante a lo reportado en otras investigaciones [84], [128].

#### Análisis FTIR de cera de la segunda pirólisis exploratoria

A continuación, se muestra la gráfica de espectro de la cera de la segunda prueba de pirólisis.



**Figura 95.** Espectro infrarrojo de la cera de la segunda prueba de pirólisis.

Se explica, en la siguiente tabla, el significado de los picos mostrados en el espectro infrarrojo anterior.

| Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Grupo   | Modo de vibración | Intensidad  | Estructura |
|---------------------------------|---------|-------------------|-------------|------------|
| 2917                            | Alcano  | Tensión           | Fuerte      | C – H      |
| 2849                            | Alcano  | Tensión           | Fuerte      | C – H      |
| 1640                            | Alqueno | Tensión           | Media-Débil | C = C      |

|      |         |          |        |                                  |
|------|---------|----------|--------|----------------------------------|
| 1462 | Alcano  | Flexión  | Media  | $-\text{CH}_2-$                  |
| 991  | Alqueno | Flexión  | Fuerte | $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 908  | Alqueno | Flexión  | Fuerte | $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| 718  | Alcano  | Balanceo | Débil  | $-\text{CH}_2-$                  |

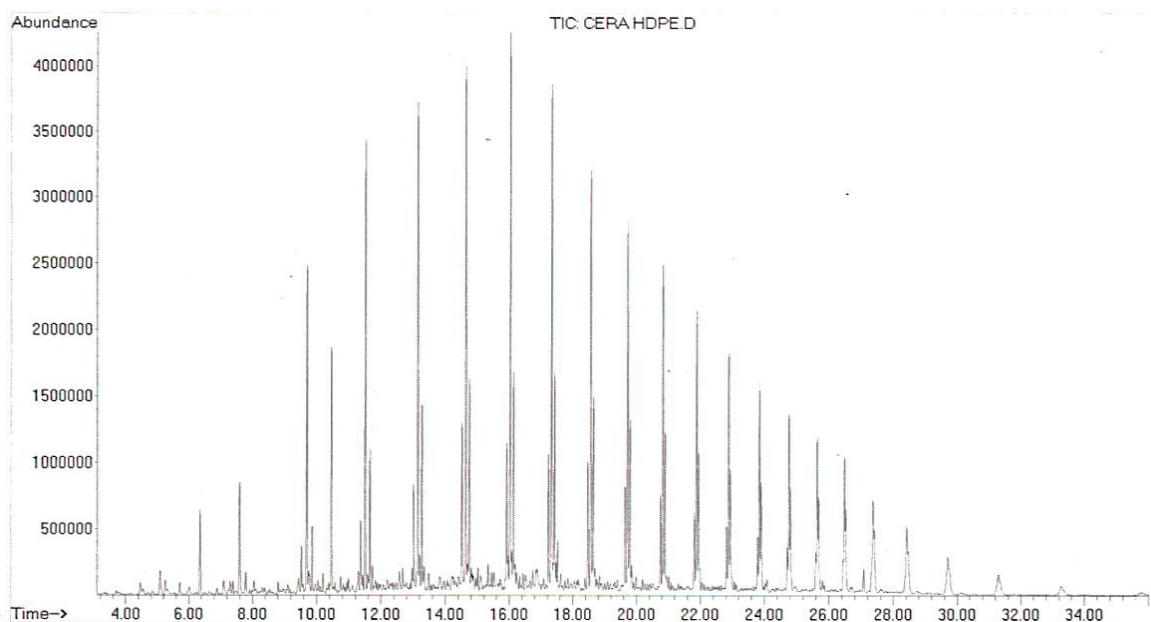
**Tabla 35.** Grupos funcionales presentes en la muestra de cera de la segunda prueba.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis del HDPE, se observó la presencia exclusiva de compuestos parafínicos. Por su parte, después de analizar las muestras de cera de ambas pruebas de pirólisis exploratorias, no se perciben cambios significativos entre las dos muestras, sin embargo, al compararlas con el espectro infrarrojo del HDPE se detectó la presencia de alquenos, lo que evidencia el suceso de las reacciones de transferencia de hidrógeno, escisión  $\beta$  y desproporciónación.

Las reacciones de transferencia de hidrógeno en la etapa de despropagación disminuyen la masa molecular del polímero, las reacciones de transferencia de hidrógeno intermolecular son las encargadas primordialmente de la generación de alcanos lineales [215], mientras tanto, las reacciones de transferencia de hidrógeno intramolecular seguida de la escisión  $\beta$ , junto con las reacciones de desproporciónación en la etapa de terminación, son las principales responsables de la producción de compuestos olefínicos (alquenos) durante la descomposición térmica del material [14], [69].

#### 4.2.6 Cromatografía de gases / espectrometría de masas

Se presenta en la Figura 96 el análisis de GC/MS aplicado a la cera.



**Figura 96.** Gráfico de GC/MS para la cera.

Los compuestos químicos más abundantes en la cera fueron el 1-trideceno (9.39 %), 5-tetradeceno (8.87 %), 1-dodeceno (8.26 %). Estos compuestos pertenecen a la familia de los alquenos y son utilizados en la industria farmacéutica, elaboración de detergentes y fabricación de combustibles y lubricantes.

| Tiempo de retención (min) | Abundancia (%) | Compuesto                     | Fórmula molecular |
|---------------------------|----------------|-------------------------------|-------------------|
| 7.593                     | 1.90           | 3-hepteno                     | $C_7H_{14}$       |
| 9.525                     | 0.81           | 1,9-decadieno                 | $C_{10}H_{18}$    |
| 9.693                     | 5.53           | 1-heptil-2-metil ciclopropano | $C_{11}H_{22}$    |
| 9.856                     | 1.12           | 2,6,11-trimethyl dodecano     | $C_{15}H_{32}$    |
| 11.513                    | 7.66           | 1-undecanol                   | $C_{11}H_{24}O$   |
| 11.652                    | 2.40           | undecano                      | $C_{11}H_{24}$    |
| 13.007                    | 1.75           | 1,11-dodecadieno              | $C_{12}H_{22}$    |
| 13.142                    | 8.26           | 1-dodeceno                    | $C_{12}H_{24}$    |
| 13.263                    | 3.11           | heptadecano                   | $C_{17}H_{36}$    |
| 14.515                    | 2.76           | cis-9-tetradecen-1-ol         | $C_{14}H_{28}O$   |
| 14.637                    | 8.87           | (E)-5-tetradeceno             | $C_{14}H_{28}$    |
| 14.748                    | 3.47           | Tridecano                     | $C_{13}H_{28}$    |
| 15.917                    | 2.41           | ciclododecanol                | $C_{12}H_{24}O$   |
| 16.033                    | 9.39           | 1-trideceno                   | $C_{13}H_{26}$    |
| 17.23                     | 2.31           | 1,13-tetradecadieno           | $C_{14}H_{26}$    |

|        |      |                        |                 |
|--------|------|------------------------|-----------------|
| 17.332 | 8.60 | 1-hexadecanol          | $C_{16}H_{34}O$ |
| 17.425 | 3.68 | hexadecano             | $C_{16}H_{34}$  |
| 18.566 | 7.06 | 1-heptadecanol         | $C_{17}H_{36}O$ |
| 19.641 | 1.68 | 1,19-eicosadieno       | $C_{20}H_{38}$  |
| 19.799 | 2.69 | eicosano               | $C_{20}H_{42}$  |
| 20.754 | 1.55 | octadecanal            | $C_{18}H_{36}O$ |
| 21.88  | 4.57 | 9-eicoseno             | $C_{20}H_{40}$  |
| 22.942 | 2.04 | pentadecano            | $C_{15}H_{32}$  |
| 23.896 | 1.86 | heneicosano            | $C_{21}H_{44}$  |
| 24.706 | 0.75 | hexanol-1,6-ciclohexil | $C_{12}H_{24}O$ |
| 25.679 | 1.57 | tetratetracontano      | $C_{44}H_{90}$  |
| 27.369 | 1.57 | 1-tricoseno            | $C_{23}H_{46}$  |
| 29.701 | 0.62 | 2-hexil-1-octanol      | $C_{14}H_{30}O$ |

**Tabla 36.** Principales compuestos químicos en la cera.

Como se aprecia en la Tabla 36, son compuestos alifáticos y alcoholes, cadenas largas de carbono, lo suficientemente pesadas para que el producto sea sólido a temperatura ambiente, los compuestos aún están alejados del rango de la gasolina ( $C_7 - C_{12}$ ) para ser líquido a condiciones ambientales, por lo que es necesario una descomposición térmica más para la obtención de compuestos más ligeros.

### 4.3 Aceite

Posteriormente, con el objetivo de generar compuestos líquidos (aceite), se realizó una prueba de pirólisis adicional de la cera, bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura final: 500 °C.
- Flujo de acarreo:  $44.77 \frac{mL}{min}$ .
- Rampa de calentamiento:  $20 \frac{°C}{min}$ .
- Masa de la muestra: 15.6 gramos.
- Isotherma: 30 minutos.

Al finalizar la corrida experimental, se analizaron los productos para concluir con los resultados, los cuales se exponen en la Tabla 37 con los balances de masa de esta prueba.

| Parte | Cantidad (gramos) | % Peso |
|-------|-------------------|--------|
|-------|-------------------|--------|

|          |      |       |
|----------|------|-------|
| Trampa 1 | 12.1 | 77.56 |
| Trampa 2 | 0    | 0.00  |
| Reactor  | 0.4  | 2.56  |
| Gas      | 3.1  | 19.87 |
| Total    | 15.6 | 100   |

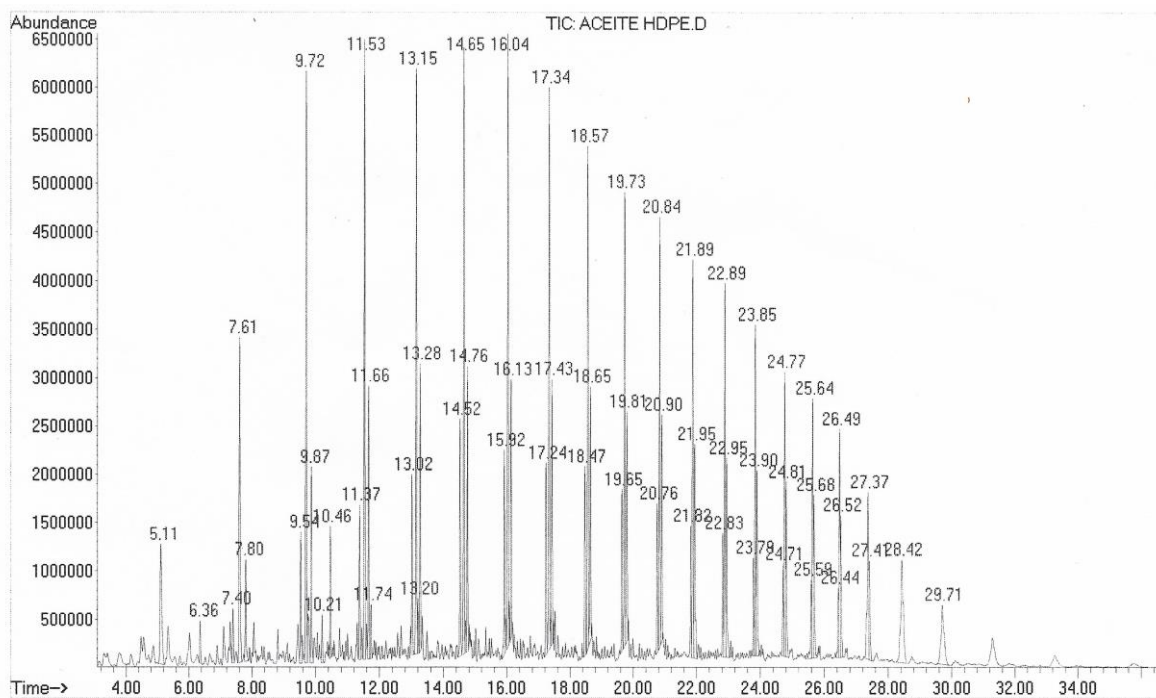
**Tabla 37.** Resultados de la prueba para obtención de aceite.

### 4.3.1 Cromatografía de gases / espectrometría de masas

Se analizaron dos muestras de aceite para corroborar resultados consistentes, los cuales se presentan a continuación.

#### Análisis GC/MS al aceite, prueba uno

La gráfica del primer análisis GC/MS al aceite se presenta en la Figura 97.



**Figura 97.** Gráfico de análisis GC/MS a la primera muestra de aceite pirolítico.

En este caso se aprecia una mayor distribución de compuestos, pero sin llegar a cadenas de carbono tan largas como las observadas en el análisis de la cera, lo que permite la obtención de un producto líquido a temperatura ambiente.

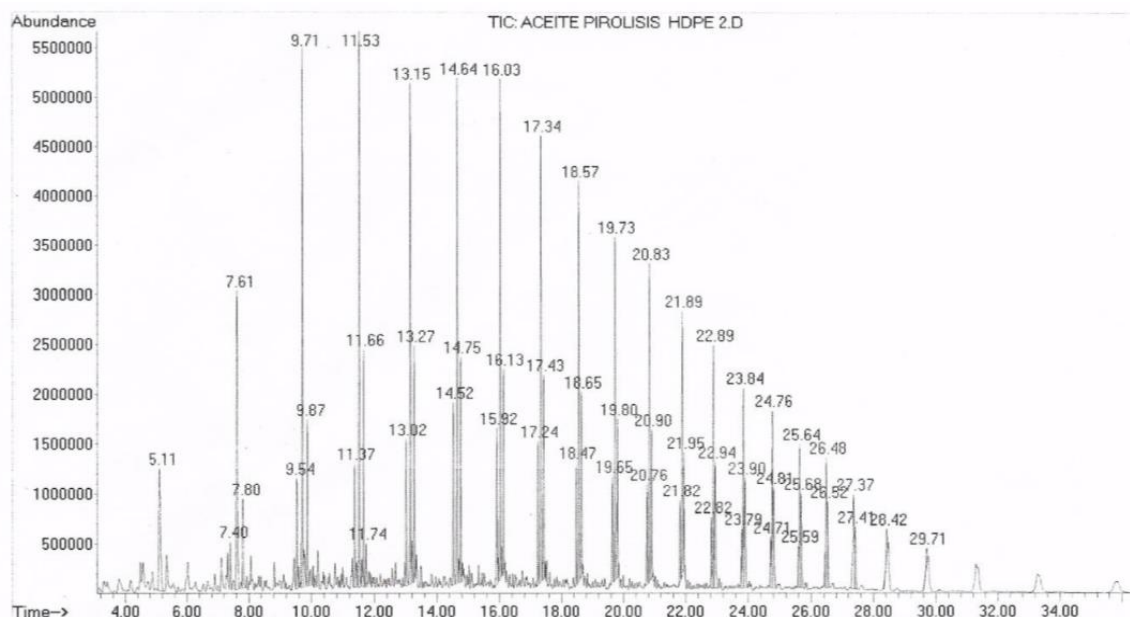
| Tiempo Residencia (min) | Abundancia (%) | Compuesto                       | Fórmula molecular |
|-------------------------|----------------|---------------------------------|-------------------|
| 5.112 min               | 2.21           | 3-Clorohexano                   | $C_6H_{13}Cl$     |
| 7.402 min               | 0.87           | Ciclohepteno                    | $C_7H_{12}$       |
| 7.612 min               | 5.40           | 3-Hepteno                       | $C_7H_{14}$       |
| 9.534 min               | 1.99           | 1,9-Decadieno                   | $C_{10}H_{18}$    |
| 9.711 min               | 9.74           | 1-heptil-2-metilciclopropano    | $C_{11}H_{22}$    |
| 9.870 min               | 3.01           | 2,9-dimetildecano               | $C_{12}H_{26}$    |
| 11.373 min              | 2.24           | 8-Dodecenol                     | $C_{12}H_{24}O$   |
| 11.527 min              | 10.14          | 1-Undecanol                     | $C_{11}H_{24}O$   |
| 11.662 min              | 4.26           | Undecano                        | $C_{11}H_{24}$    |
| 13.273 min              | 4.26           | Heptadecano                     | $C_{17}H_{36}$    |
| 14.753 min              | 4.05           | Hexadecano                      | $C_{16}H_{34}$    |
| 15.921 min              | 2.82           | 5-metil-6-hepten-1-ol           | $C_8H_{16}O$      |
| 16.131 min              | 3.64           | 2,3,5-trimetildecano            | $C_{13}H_{28}$    |
| 17.234 min              | 2.57           | 1,12-Tridecadieno               | $C_{13}H_{24}$    |
| 17.425 min              | 3.68           | Eicosano                        | $C_{20}H_{42}$    |
| 18.473 min              | 2.20           | 1,15-Pentadecanediol            | $C_{15}H_{32}O_2$ |
| 18.566 min              | 7.31           | 1-heptadecanol                  | $C_{17}H_{36}O$   |
| 18.640 min              | 3.33           | 2,2,3,3,5,6,6-heptametilheptano | $C_{14}H_{30}$    |
| 19.804 min              | 2.85           | 7-metilhexadecano               | $C_{17}H_{36}$    |
| 20.758 min              | 1.81           | 18-Nonadecen-1-ol               | $C_{19}H_{38}O$   |
| 20.833 min              | 5.68           | (E)-9-octadeceno                | $C_{18}H_{36}$    |
| 20.903 min              | 2.69           | Pentadecano                     | $C_{15}H_{32}$    |
| 21.815 min              | 1.45           | E,Z-2,13-Octadecadien-1-ol      | $C_{18}H_{34}O$   |
| 21.945 min              | 2.12           | Octacosano                      | $C_{28}H_{58}$    |
| 22.942 min              | 2.28           | 9-octilheptadecano              | $C_{25}H_{52}$    |
| 23.896 min              | 2.01           | Tetradecano                     | $C_{14}H_{30}$    |
| 24.711 min              | 0.92           | 6-ciclohexilhexan-1-ol          | $C_{12}H_{24}O$   |
| 25.590 min              | 0.75           | (E)-Biciclo[10.8.0]eicosano     | $C_{20}H_{38}$    |
| 25.637 min              | 2.59           | (E)-hénicos-10-eno              | $C_{21}H_{42}$    |
| 27.411 min              | 1.14           | 1-Cloroheptacosano              | $C_{27}H_{55}Cl$  |

**Tabla 38.** Principales compuestos presentes en la primera muestra de aceite.

El compuesto de mayor presencia (abundancia) en el aceite fue el 1-undecanol con un 10.14 %, seguido del 1-heptil-2-metilciclopropano con un 9.74 % y el tercero más abundante fue el 1-heptadecanol con un 7.31 %. Estos compuestos por lo general se encuentran en la industria alimenticia, cosméticos y perfumería, también se utilizan como materia prima en la manufactura de detergentes y plastificantes.

### Análisis GC/MS al aceite, prueba dos

La gráfica del segundo análisis GC/MS del aceite se muestra en la Figura 98.



**Figura 98.** Gráfico de análisis GC/MS de la segunda muestra de aceite pirolítico.

Al igual que el análisis de la primera muestra de aceite, los compuestos químicos presentes en la muestra eran más ligeros que los presentes en la cera, con cadenas de carbono más cortas y una mayor variedad de compuestos generados.

| Tiempo residencia (min) | Abundancia (%) | Compuesto                               | Fórmula molecular |
|-------------------------|----------------|-----------------------------------------|-------------------|
| 5.107 min               | 1.28           | (E)-2-Octeno                            | $C_8H_{16}$       |
| 6.360 min               | 0.45           | 2,4-dimetil-2-pentanol                  | $C_7H_{16}O$      |
| 7.398 min               | 0.58           | Ciclohepteno                            | $C_7H_{12}$       |
| 7.612 min               | 3.47           | 3-Hepteno                               | $C_7H_{14}$       |
| 7.803 min               | 1.09           | Decano                                  | $C_{10}H_{22}$    |
| 9.716 min               | 6.24           | 1-heptil-2-metilciclopropano            | $C_{11}H_{22}$    |
| 9.870 min               | 2.08           | 2,9-dimetildecano                       | $C_{12}H_{26}$    |
| 11.373 min              | 1.66           | 8-Dodecenol                             | $C_{12}H_{24}O$   |
| 11.532 min              | 6.67           | 1-Dodeceno                              | $C_{12}H_{24}$    |
| 13.203 min              | 0.59           | 6-Amino-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona | $C_3H_4N_4O_2$    |
| 14.520 min              | 2.53           | 1,13-Tetradecadieno                     | $C_{14}H_{26}$    |

|            |      |                                                  |                       |
|------------|------|--------------------------------------------------|-----------------------|
| 14.646 min | 6.47 | 1-Tridecanol                                     | $C_{13}H_{28}O$       |
| 14.753 min | 3.01 | Hexadecano                                       | $C_{16}H_{34}$        |
| 15.922 min | 2.19 | Naftaleno                                        | $C_{10}H_8$           |
| 16.038 min | 6.48 | (E)-5-Tetradeceno                                | $C_{14}H_{28}$        |
| 17.234 min | 2.05 | 1,12-Tridecadieno                                | $C_{13}H_{24}$        |
| 17.341 min | 6.03 | 1-Hexadecanol                                    | $C_{16}H_{34}O$       |
| 17.430 min | 2.87 | Octacosano                                       | $C_{28}H_{58}$        |
| 18.473 min | 2.00 | 1,19-Eicosadieno                                 | $C_{20}H_{38}$        |
| 18.650 min | 2.70 | 2,2,3,3,5,6,6-heptametilheptano                  | $C_{14}H_{30}$        |
| 19.646 min | 1.70 | 18-Nonadecen-1-ol                                | $C_{19}H_{38}O$       |
| 19.730 min | 4.84 | (E)-5-Eicoseno                                   | $C_{20}H_{40}$        |
| 20.758 min | 1.59 | 1,15-Pentadecanediol                             | $C_{15}H_{32}O_2$     |
| 20.838 min | 4.59 | (E)-9-eicoseno                                   | $C_{20}H_{40}$        |
| 20.903 min | 2.40 | Dodecano                                         | $C_{12}H_{26}$        |
| 21.820 min | 1.42 | (Z)-11-Hexadecen-1-ol                            | $C_{16}H_{32}O$       |
| 21.950 min | 2.29 | Nonadecano                                       | $C_{19}H_{40}$        |
| 22.825 min | 1.31 | Ácido pentanoico, 10-undecenil éster             | $C_{16}H_{30}O_2$     |
| 22.891 min | 3.99 | 1-Nonadecanol                                    | $C_{19}H_{40}O$       |
| 22.946 min | 2.12 | Eicosano                                         | $C_{20}H_{42}$        |
| 23.789 min | 1.05 | Z,Z-4,16-Octadecadien-1-ol acetato               | $C_{20}H_{36}O_2$     |
| 24.711 min | 0.97 | (Z)-9-Hexadecen-1-ol                             | $C_{16}H_{32}O$       |
| 25.642 min | 2.77 | Ácido tricloroacético, éster de pentadecilo      | $C_{17}H_{31}Cl_3O_2$ |
| 25.684 min | 1.74 | 2-metil-6-propildodecano                         | $C_{16}H_{34}$        |
| 26.484 min | 2.44 | Ácido heptafluorobutanoico, éster de heptadecilo | $C_{21}H_{35}F_7O_2$  |
| 26.522 min | 1.52 | Tetratetracontano                                | $C_{44}H_{90}$        |
| 27.369 min | 1.78 | Ciclotetracosano                                 | $C_{24}H_{48}$        |
| 27.411 min | 1.06 | Tritetracontano                                  | $C_{43}H_{88}$        |

**Tabla 39.** Composición de la segunda muestra de aceite pirolítico.

En esta ocasión, el compuesto químico más abundante fue el 1-trideceno, con un 9.39 %, seguido del (E)-5-tetradeceno, 1-hexadecanol y 1-dodeceno con un 8.87 %, 8.60 % y 8.26 %, respectivamente. Estos compuestos son utilizados en la industria del cuidado personal, usos veterinarios, elaboración de fármacos, producción de combustibles y la manufactura de lubricantes, aditivos, plásticos y detergentes.

#### 4.4 Productos finales

Los productos obtenidos de las pruebas de pirólisis se presentan en la Figura 99 acorde a la evolución del material, desde su adquisición hasta su forma final de combustible líquido.



**Figura 99.** Productos finales de las pruebas de pirólisis desde la materia prima inicial hasta el aceite final producido.

Iniciando desde el extremo izquierdo hasta el derecho con la materia prima, un envase de polietileno de alta densidad desechado y lavado, continuando con la trituración del material hasta un tamaño de partícula de 5 mm, siguiendo se encuentran los productos de la prueba de pirólisis para la obtención de cera en donde se observan el residuo sólido y la cera y, finalmente, el aceite obtenido de la prueba de pirólisis para la producción de aceite.

## Conclusiones

La contaminación por desechos plásticos y la creciente demanda de combustibles fósiles son desafíos a los que se enfrentan la sociedad actual. La tecnología de conversión termoquímica, pirólisis, es una alternativa que proporciona solución a estas problemáticas. Este proceso se estudió en un rango de temperaturas de 500 a 700 °C, siendo 500 °C el nivel que mejor rendimiento dio, con rampa de calentamiento de  $20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ , tamaño de partícula de 5 mm, nitrógeno como gas de arrastre a un flujo de  $40 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ , isoterma de 30 minutos y en un reactor tubular de acero inoxidable. El material por transformar fue polietileno de alta densidad, un plástico con buenas características para ser tratado por este proceso, al estar compuesto por carbono e hidrógeno y producir combustibles con alto contenido energético, comparables con los combustibles comerciales. Se encontró que a una mayor temperatura se generaba mayor cantidad de gas, mientras que una temperatura moderada resultaba en una mayor producción de ceras, mismas que se deben volver a descomponer por pirólisis a fin de producir el aceite combustible. Añadir 30 minutos al proceso permitió incrementar la obtención del producto de interés y minimizar la generación de sólidos, al proporcionar más tiempo para completar la descomposición. A temperaturas alrededor de los 500 °C se generan compuestos de cadena larga, esto se debe a las escisiones aleatorias que experimenta el material durante su degradación térmica y que el nivel de energía térmico rompe en su mayoría los enlaces C – H del polímero. A medida que aumenta el nivel de temperatura, el rendimiento de ceras disminuye y son menos consistentes, esto se debe a que se transforman en gases no condensables a altas temperaturas, por lo que los compuestos obtenidos son de menor peso molecular. Estos resultados validan la hipótesis de obtener distintos rendimientos de productos a diferentes condiciones de operación, por lo que se puede configurar el proceso para favorecer la generación de un determinado producto en particular. Los hallazgos de este trabajo permiten mejorar el proceso de pirólisis al comprender el comportamiento del material y saber cómo influye cada uno de los parámetros en la obtención de productos.

---

**Referencias**

- [1] A. L. Andrady, *Plastics and Environmental Sustainability*. John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [2] T. Gornall, «Catalytic Degradation of Waste Polymers», University of Central Lancashire, 2011.
- [3] M. Grigore, «Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers», *Recycling*, vol. 2, n.º 4, p. 24, nov. 2017.
- [4] P. S. Sari, T. Sharika, K. Bicy, y S. Thomas, «Recycling of Polyolefin Materials», en *Polyolefin Compounds and Materials*, M. Al-Ali AlMa'adeed y I. Krupa, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 315-339.
- [5] R. C. Thompson, C. J. Moore, F. S. vom Saal, y S. H. Swan, «Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends», *Phil. Trans. R. Soc. B*, vol. 364, n.º 1526, pp. 2153-2166, jul. 2009.
- [6] S. L. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, y I. M. Inuwa, «Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 1167-1180, oct. 2015.
- [7] American Chemistry Council, «The Basics: Polymer Definition and Properties», 10-abr-2019. [En línea]. Disponible en: <https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/>. [Accedido: 12-abr-2019].
- [8] C. E. Carraher, *Carraher's Polymer Chemistry, Ninth Edition*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2014.
- [9] PlasticsEurope, «Plastics - The Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data», 2018.
- [10] P. Plastics, «The History of Plastic», nov-2017.
- [11] J. Aguado y D. Serrano, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. RSC Clean Technology Monographs, 1999.
- [12] J. A. Brydson, *Plastics materials*, 7th ed. Oxford; Boston: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [13] M. Conde, «Perspectivas de la Industria del Plastico en Mexico», 2011.

- 
- [14] Ma. del R. Hernández Férez, «Evaluacion de la pirolisis termica y catalitica de polietileno en lecho fluidizado como tecnica de reciclado influencia de las variables sobre los productos generados», Universidad de Alicante, 2007.
- [15] A. K. Panda, «Studies on process optimization for production of liquid fuels from waste plastics», 2011.
- [16] UNEP, «Converting waste plastics into a resource - Assessment Guidelines», 2009.
- [17] P. Amar, «Empleo de catalizadores heterogeneos para el aprovechamiento de biomasa lignocelulosica mediante pirolisis», 2016.
- [18] A. Joshi y R. Punia, *Conversion of Plastic Wastes Into Liquid Fuels - A Review*, vol. 3. India, 2014.
- [19] R. Geyer, J. R. Jambeck, y K. L. Law, «Production, use, and fate of all plastics ever made», *Sci. Adv.*, vol. 3, n.º 7, p. e1700782, jul. 2017.
- [20] Ellen Mac Arthur Foundation, «The New Plastics Economy - Rethinking the Future of Plastics», 2016.
- [21] H. Ritchie y M. Roser, «Plastic Pollution», *Our World in Data*, sep. 2018.
- [22] Ocean Recovery Alliance, «2015 Plastics to Fuel (PTF) Project Developers Guide». 2015.
- [23] J. Hopewell, R. Dvorak, y E. Kosior, «Plastics recycling: challenges and opportunities», *Phil. Trans. R. Soc. B*, vol. 364, n.º 1526, pp. 2115-2126, jul. 2009.
- [24] M. A. Kreiger, M. L. Mulder, A. G. Glover, y J. M. Pearce, «Life cycle analysis of distributed recycling of post-consumer high density polyethylene for 3-D printing filament», *Journal of Cleaner Production*, vol. 70, pp. 90-96, may 2014.
- [25] D. Hoornweg y P. Bhada-Tata, «What a Waste. A Global Review of Solid Waste Management», 2012.
- [26] J. R. Jambeck *et al.*, «Plastic waste inputs from land into the ocean», 2015.
- [27] McKinsey Center for Business and Environment, «Stemming the Tide. Land-based strategies for a plastic-free ocean», 2015.
- [28] L. Lebreton *et al.*, «Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic», *Sci Rep*, vol. 8, n.º 1, p. 4666, dic. 2018.

- 
- [29] T. O. C. [www.theoceancleanup.com](http://www.theoceancleanup.com), «The Great Pacific Garbage Patch», *The Ocean Cleanup*. [En línea]. Disponible en: <https://www.theoceancleanup.com/great-pacific-garbage-patch/>. [Accedido: 29-abr-2019].
- [30] Secretaría de Marina y Recursos Naturales, «Informe de Situación de Medio Ambiente en México». 2016.
- [31] OECD, «Municipal waste, Generation and Treatment». [En línea]. Disponible en: <https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=MUNW#>. [Accedido: 29-abr-2019].
- [32] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, «Indicadores Básicos del Desempeño Ambiental - Residuos sólidos». [En línea]. Disponible en: <https://datos.gob.mx/busca/dataset/indicadores-basicos-del-desempeno-ambiental--residuos-solidos>. [Accedido: 29-abr-2019].
- [33] Asociación Nacional de Industrias del Plástico, «Anuario Estadístico ANIPAC 2014». 2014.
- [34] M. P. Conde Ortiz, «Presente Futuro de la Industria del Plástico en México», 2012.
- [35] British Plastics Federation, «A History of Plastics», *British Plastics Federation*, 2014. [En línea]. Disponible en: [http://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics\\_history/Default.aspx](http://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics_history/Default.aspx). [Accedido: 27-jul-2018].
- [36] T. Hamaide, R. Deterre, y F. Jean-François, *Environmental Impact of Polymers*, 1.<sup>a</sup> ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2014.
- [37] A. Rahimi y J. M. García, «Chemical recycling of waste plastics for new materials production», *Nat. rev. chem.*, vol. 1, n.º 6, p. 0046, jun. 2017.
- [38] P. J. Reddy, *Energy Recovery from Municipal Solid Waste by Thermal Conversion Technologies*, 0 ed. CRC Press, 2016.
- [39] A. Vázquez Morillas, R. M. Espinosa Valdemar, M. Beltrán Villavicencio, y M. Velasco Pérez, «El reciclaje de los plásticos». 2014.
- [40] E. Butler, G. Devlin, y K. McDonnell, «Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research», *Waste Biomass Valor*, vol. 2, n.º 3, pp. 227-255, ago. 2011.
- [41] ESWET, «ESWET - Activity report». 2017.

- 
- [42] G. López, M. Artetxe, M. Amutio, J. Bilbao, y M. Olazar, «Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp. 346-368, jun. 2017.
- [43] L. Matsakas, Q. Gao, S. Jansson, U. Rova, y P. Christakopoulos, «Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals», *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 26, pp. 69-83, mar. 2017.
- [44] WSP Environmental Ltd, «Waste Technologies: Waste to Energy Facilities». 2013.
- [45] K. Funk, J. Milford, y T. Simpkins, «Waste Not, Want Not: Analyzing the Economic and Environmental Viability of Waste-to-Energy (WTE) Technology for Site-Specific Optimization of Renewable Energy Options», NREL/TP-6A50-52829, 1068584, feb. 2013.
- [46] REA, «Gasification and Pyrolysis». .
- [47] P. J. Reddy, *Municipal solid waste management: processing; energy recovery; global examples*, 1. publ. Hyderabad: BS Publ, 2011.
- [48] M. Kutz, Ed., *Applied Plastics Engineering Handbook. Processing, Materials, and Applications.*, 2.<sup>a</sup> ed. Elsevier, 2011.
- [49] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, y J. Baeyens, «Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review», *Waste Management*, vol. 29, n.º 10, pp. 2625-2643, oct. 2009.
- [50] M. P. Mesa Upegui y C. I. Ortiz Rodríguez, «EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PIROLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE DIESEL A NIVEL LABORATORIO A PARTIR DE RESIDUOS PLÁSTICOS DE INDUSTRIAS DE ALIMENTOS», Universidad de América, 2016.
- [51] M. Chanda, *Plastics Technology Handbook. Plastics Engineering Series*, 5.<sup>a</sup> ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 2018.
- [52] A. K. Panda, R. K. Singh, y D. K. Mishra, «Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n.º 1, pp. 233-248, ene. 2010.
- [53] N. Singh, D. Hui, R. Singh, I. P. S. Ahuja, L. Feo, y F. Fraternali, «Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications», *Composites Part B: Engineering*, vol. 115, pp. 409-422, abr. 2017.

- [54] M. F. Ali y M. N. Siddiqui, «The Conversion of Waste Plastics/Petroleum Residue Mixtures to Transportation Fuels», en *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, J. Scheirs y W. Kaminsky, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 363-380.
- [55] S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, y A. Dutta, «A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)», *Journal of Environmental Management*, vol. 197, pp. 177-198, jul. 2017.
- [56] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, y J. Baeyens, «The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, n.º 1, pp. 103-129, feb. 2010.
- [57] J. M. Arandes, J. Bilbao, y D. L. Valerio, «Reciclado de Residuos Plásticos», p. 20, 2004.
- [58] F. E. Contreras Canteros, «ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA DE POLIETILENO EN UN REACTOR SEMI-BATCH», Universidad de Chile, Santiago de Chile, 2014.
- [59] M. M. Fisher, «Plastics Recycling», en *Plastics and the Environment*, A. L. Andrady, Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004, pp. 563-627.
- [60] K. Hamad, M. Kaseem, y F. Deri, «Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n.º 12, pp. 2801-2812, dic. 2013.
- [61] T. S. Kpere-Daibo, «Plastic catalytic degradation study of the role of external catalytic surface, catalytic reusability and temperature effects», University of London, London, 2009.
- [62] A. Méndez Prieto, «Rutas opcionales para el reciclado de materiales plásticos», 03-ene-2017. [En línea]. Disponible en: <http://www.pt-mexico.com/art%C3%ADculos/rutas-opcionales-para-el-reciclado-de-materiales-plsticos>. [Accedido: 17-nov-2019].
- [63] R. Miandad, M. Rehan, A.-S. Nizami, M. A. El-Fetouh Barakat, y I. M. Ismail, «The Energy and Value-Added Products from Pyrolysis of Waste Plastics», en *Recycling of Solid Waste for Biofuels and Bio-chemicals*, O. P. Karthikeyan, K. Heimann, y S. S. Muthu, Eds. Singapore: Springer Singapore, 2016, pp. 333-355.

- 
- [64] N. Patni, P. Shah, S. Agarwal, y P. Singhal, «Alternate Strategies for Conversion of Waste Plastic to Fuels», *ISRN Renewable Energy*, vol. 2013, pp. 1-7, 2013.
- [65] M. N. Siddiqui, «Conversion of hazardous plastic wastes into useful chemical products», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, n.º 1-3, pp. 728-735, ago. 2009.
- [66] V. K. Thakur, Ed., *Recycled polymers. Vol. 2: Properties and applications*, vol. 2. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Smithers Rapra Technology Ltd, 2015.
- [67] S. Kumar, A. K. Panda, y R. K. Singh, «A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel», *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 55, n.º 11, pp. 893-910, sep. 2011.
- [68] G. A. Campos Cano, «Estudio preliminar de la pirólisis catalítica de desechos plásticos para la obtención de combustibles», Instituto Politécnico Nacional, 2017.
- [69] F. Gao, «Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels», Canterbury, 2010.
- [70] G. Scott, *Polymers and the Environment*. Royal Society of Chemistry, 1999.
- [71] E. A. Williams y P. T. Williams, «The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor», *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 70, n.º 1, pp. 9-20, sep. 1997.
- [72] M. Tripathi, J. N. Sahu, y P. Ganesan, «Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 467-481, mar. 2016.
- [73] A. Urien, «Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual», 2013.
- [74] P. T. Williams, «Other Waste Treatment Technologies: Pyrolysis, Gasification, Combined Pyrolysis-Gasification, Composting, Anaerobic Digestion», en *Waste Treatment and Disposal*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 325-366.
- [75] C. Wu y P. T. Williams, «Advanced Thermal Treatment of Wastes for Fuels, Chemicals and Materials Recovery», en *Issues in Environmental Science and Technology*, R. E. Hester y R. M. Harrison, Eds. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 1-43.

- [76] V. Appe, A. Gautam, M. Shrestha, y S. Gupta, «Pyrolysis: A Method for Generation of Resource From Plastic Wastes», n.º 1, p. 12, abr. 2016.
- [77] Plastic2oil, «Plastic2Oil Inc.», 29-dic-2017. [En línea]. Disponible en: <http://www.plastic2oil.com/site/advantage>. [Accedido: 21-sep-2019].
- [78] BTG Bioliquids, «BTG Bioliquids - BTG Bioliquids BV». [En línea]. Disponible en: <https://www.btg-btl.com/en>. [Accedido: 02-oct-2019].
- [79] P. Basu, *Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: practical design and theory*, Second edition. Amsterdam; Boston: Academic Press is and imprint of Elsevier, 2013.
- [80] M. Balat, M. Balat, E. Kirtay, y H. Balat, «Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems», *Energy Conversion and Management*, vol. 50, n.º 12, pp. 3147-3157, dic. 2009.
- [81] P. Basu, *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Burlington, MA: Academic Press, 2010.
- [82] A. Bosmans, I. Vanderreydt, D. Geysen, y L. Helsen, «The crucial role of Waste-to-Energy technologies in enhanced landfill mining: a technology review», *Journal of Cleaner Production*, vol. 55, pp. 10-23, sep. 2013.
- [83] A. Demirbas, «Biorefineries: Current activities and future developments», *Energy Conversion and Management*, vol. 50, n.º 11, pp. 2782-2801, nov. 2009.
- [84] P. T. Williams, «Yield and Composition of Gases and Oils/Waxes from the Feedstock Recycling of Waste Plastic», en *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, J. Scheirs y W. Kaminsky, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 285-313.
- [85] V. Kumar y M. Nanda, «Biomass Pyrolysis-Current status and future directions», *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 38, n.º 19, pp. 2914-2921, oct. 2016.
- [86] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, y N. Ashwath, «Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review», *Energies*, vol. 5, n.º 12, pp. 4952-5001, nov. 2012.
- [87] A. Bosmans y L. Helsen, «Energy from waste: Review of thermochemical technologies for refuse derived fuel (rdf) treatment», presentado en Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre, Venice, Italy, 2010, pp. 1-34.

- [88] R. P. Singh, V. V. Tyagi, T. Allen, M. H. Ibrahim, y R. Kothari, «An overview for exploring the possibilities of energy generation from municipal solid waste (MSW) in Indian scenario», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n.º 9, pp. 4797-4808, dic. 2011.
- [89] J. A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, y A. N. Garcia, «Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor», *Energy & Fuels*, vol. 8, n.º 6, pp. 1238-1246, nov. 1994.
- [90] W. Kaminsky, B. Schlesselmann, y C. Simon, «Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 32, pp. 19-27, abr. 1995.
- [91] F. J. Mastral, E. Esperanza, P. García, y M. Juste, «Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 63, n.º 1, pp. 1-15, mar. 2002.
- [92] F. J. Mastral, E. Esperanza, C. Berrueco, M. Juste, y J. Ceamanos, «Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air–nitrogen mixtures», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, n.º 1, pp. 1-17, oct. 2003.
- [93] S. Kumar y R. K. Singh, «Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis», *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, n.º 4, pp. 659-667, dic. 2011.
- [94] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, y M. Olazar, «Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process», *Chemical Engineering Journal*, vol. 207-208, pp. 27-34, oct. 2012.
- [95] M. S. Abbas-Abadi, M. N. Haghighi, y H. Yeganeh, «Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor», *Fuel Processing Technology*, vol. 109, pp. 90-95, may 2013.
- [96] I. Ahmad *et al.*, «Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene Into Premium Oil Products», *International Journal of Green Energy*, vol. 12, n.º 7, pp. 663-671, jul. 2015.
- [97] C. J. Carraher, *Introduction to Polymer Chemistry*, 4.<sup>a</sup> ed. Taylor & Francis Group, LLC, 2017.
- [98] J. A. Conesa Ferrer, «Estudio de la pirolisis de residuos plasticos de polietileno y neumaticos usados», Universidad de Alicante, FACULTAD DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, 1996.

- 
- [99] S. M. G. Mbourou, «PLASTIC WASTE GASIFICATION USING A SMALL SCALE IR REACTOR: EXPERIMENTAL AND MODELLING ANALYSIS», Cape Peninsula University of Technology, 2016.
- [100] B. D. Shakya, «Pyrolysis of waste plastics to generate useful fuel containing hydrogen using a solar thermochemical process», University of Sydney, 2007.
- [101] J. Espinoza y T. Naranjo, «Estudio de viabilidad técnica preliminar para la obtención de combustibles mediante la pirólisis de residuos plásticos generados en la Universidad Politécnica Salesiana», Universidad Politécnica Salesiana, 2014.
- [102] J. Scheirs y W. Kaminsky, Eds., *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, vol. 44. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [103] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, y T. Yun Hin, «A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n.º 8, pp. 5910-5923, oct. 2012.
- [104] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, y M. K. Aroua, «A review on pyrolysis of plastic wastes», *Energy Conversion and Management*, vol. 115, pp. 308-326, may 2016.
- [105] S. Kumar y R. K. Singh, «Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products», *Journal of Petroleum Engineering*, vol. 2013, pp. 1-7, 2013.
- [106] R. E. Guedes, A. S. Luna, y A. R. Torres, «Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 129, pp. 134-149, ene. 2018.
- [107] A. López, I. de Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, y A. Adrados, «Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor», *Chemical Engineering Journal*, vol. 173, n.º 1, pp. 62-71, sep. 2011.
- [108] S. Frasson, «THERMAL DEGRADATION OF POLYETHYLENE IN A TUBULAR REACTOR FOR THE PRODUCTION OF VALUABLE OILS», University of Padua, 2014.
- [109] A. Zadgaonkar, «Process and Equipment for Conversions of Waste Plastics into Fuels», en *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, J.

- Scheirs y W. Kaminsky, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 709-728.
- [110] G. Elordi, M. Olazar, G. Lopez, M. Artetxe, y J. Bilbao, «Product Yields and Compositions in the Continuous Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Conical Spouted Bed Reactor», *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n.º 11, pp. 6650-6659, jun. 2011.
- [111] Z. Jin, D. Chen, L. Yin, Y. Hu, H. Zhu, y L. Hong, «Molten waste plastic pyrolysis in a vertical falling film reactor and the influence of temperature on the pyrolysis products», *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, n.º 2, pp. 400-406, feb. 2018.
- [112] K.-H. Lee, «Thermal and Catalytic Degradation of Waste HDPE», en *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, J. Scheirs y W. Kaminsky, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 129-160.
- [113] C. L. Beyler y M. M. Hirschler, «Thermal Decomposition of Polymers», en *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 3rd edn., vol. 2, Quincy, Massachusetts: National Fire Protection Association, 2002, pp. 110-131.
- [114] W. G. Oakes y R. B. Richards, «The thermal degradation of ethylene polymers», *J. Chem. Soc.*, p. 2929, 1949.
- [115] D. Chen, L. Yin, H. Wang, y P. He, «Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review», *Waste Management*, vol. 34, n.º 12, pp. 2466-2486, dic. 2014.
- [116] S. Ceylan y Y. Topçu, «Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis», *Bioresource Technology*, vol. 156, pp. 182-188, mar. 2014.
- [117] A. Demirbas, *Biorefineries: for biomass upgrading facilities*. Dordrecht ; New York: Springer, 2010.
- [118] J. M. Encinar y J. F. González, «Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study», *Fuel Processing Technology*, vol. 89, n.º 7, pp. 678-686, jul. 2008.
- [119] E. Khaghanikavkani y M. M. Farid, «Thermal Pyrolysis of Polyethylene: Kinetic Study», *Energy Science and Technology*, vol. 2, n.º 1, pp. 1-10, 2011.
- [120] S. Khedri y S. Elyasi, «Kinetic analysis for thermal cracking of HDPE: A new isoconversional approach», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 129, pp. 306-318, jul. 2016.

- [121] K.-H. Lee y S. C. Oh, «Kinetics of the thermal degradation of wax materials obtained from pyrolysis of mixed waste plastics», *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27, n.º 1, pp. 139-143, ene. 2010.
- [122] S. Luo, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, Y. Guan, y L. Cai, «Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor», *Bioresource Technology*, vol. 101, n.º 16, pp. 6517-6520, ago. 2010.
- [123] S. Luo, B. Xiao, Z. Hu, y S. Liu, «Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 1, pp. 93-97, ene. 2010.
- [124] M. Z. H. Khan, M. Sultana, M. R. Al-Mamun, y M. R. Hasan, «Pyrolytic Waste Plastic Oil and Its Diesel Blend: Fuel Characterization», *Journal of Environmental and Public Health*, vol. 2016, pp. 1-6, 2016.
- [125] A. Raja, «Parametric studies on pyrolysis of Jatropha oil cake in fluidized bed reactor», Karunya University, 2011.
- [126] D. Czajczyńska *et al.*, «Potential of pyrolysis processes in the waste management sector», *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 3, pp. 171-197, sep. 2017.
- [127] The University of York, «Chemical reactors», *The Essential Chemical Industry*, 18-mar-2013. [En línea]. Disponible en: <http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/chemical-reactors.html>. [Accedido: 07-ago-2019].
- [128] R. Aguado, M. Olazar, M. J. San José, B. Gaisán, y J. Bilbao, «Wax Formation in the Pyrolysis of Polyolefins in a Conical Spouted Bed Reactor», *Energy Fuels*, vol. 16, n.º 6, pp. 1429-1437, nov. 2002.
- [129] S. R. Logan, *Fundamentos de Cinética Química*. Madrid: Addison Wesley, 2000.
- [130] S. Maron y C. Prutton, *Fundamentos de Fisicoquímica*. 1993.
- [131] S. K. Upadhyay, *Chemical kinetics and reaction dynamics*. New York : New Delhi, India: Springer ; Anamaya, 2006.
- [132] J. E. House, *Principles of chemical kinetics*, 2nd ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier/Academic Press, 2007.
- [133] G. Skinner, *Introduction to chemical kinetics*. New York: Academic Press, 1974.

- [134] P. Atkins y J. de Paula, *Physical Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.
- [135] M. R. Wright, *An introduction to chemical kinetics*. Chichester, West Sussex ; Hoboken, NJ: Wiley, 2004.
- [136] S. Arrhenius, «Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren.», *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 4U, n.º 1, pp. 226–248, 1889.
- [137] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, A. Mija, y N. Guigo, «Integral, differential and advanced isoconversional methods», *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 96, n.º 2, pp. 219-226, abr. 2009.
- [138] E. Apaydin-Varol, S. Polat, y A. Putun, «Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate - a TGA-FTIR study», *Thermal Science*, vol. 18, n.º 3, pp. 833-842, 2014.
- [139] J. Cai *et al.*, «Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2705-2715, feb. 2018.
- [140] A. Khawam, «Application of solid-state kinetics to desolvation reactions», PhD, University of Iowa, Iowa City, Iowa, USA, 2007.
- [141] G. Mishra y T. Bhaskar, «Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw», *Bioresource Technology*, vol. 169, pp. 614-621, oct. 2014.
- [142] K. Slopiecka, P. Bartocci, y F. Fantozzi, «Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis», *Applied Energy*, vol. 97, pp. 491-497, sep. 2012.
- [143] B. Janković, B. Adnađević, y J. Jovanović, «Application of model-fitting and model-free kinetics to the study of non-isothermal dehydration of equilibrium swollen poly (acrylic acid) hydrogel: Thermogravimetric analysis», *Thermochimica Acta*, vol. 452, n.º 2, pp. 106-115, ene. 2007.
- [144] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, y N. Sbirrazzuoli, «ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data», *Thermochimica Acta*, vol. 520, n.º 1-2, pp. 1-19, jun. 2011.
- [145] R. Ebrahimi-Kahrizsangi y M. H. Abbasi, «Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA», *Transactions*

- of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, n.º 1, pp. 217-221, feb. 2008.
- [146] A. L. Daniel-da-Silva, J. C. Moura Bordado, y J. M. Martín-Martínez, «Use of isoconversional methods to analyze the cure kinetics of isocyanate-ended quasi-prepolymers with water», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, n.º 2, pp. 1049-1057, abr. 2007.
- [147] S. Vyazovkin y C. A. Wight, «Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data», *Thermochimica Acta*, p. 16, 1999.
- [148] D. Malhotra, K. Kumar, y J. B. Dahiya, «Model Based and Model Free Methods for Kinetic Study of Thermal Degradation of Cellulose Thiophosphinite Derivative», *Asian J. Chem.*, p. 9, 2009.
- [149] D. C. O. Quesada-González, L. F. E. Alfonso-Martínez, y D. C. E. Torres-García, «Estudio cinético de la pirólisis de la cáscara de naranja», p. 15, 2016.
- [150] H. R. Azimi, M. Rezaei, F. Abbasi, A. Charchi, y Y. Bahluli, «Non-isothermal degradation kinetics of MMA-St copolymer and EPS lost foams», *Thermochimica Acta*, vol. 474, n.º 1-2, pp. 72-77, ago. 2008.
- [151] S. Vyazovkin y C. A. Wight, «Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus», *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, n.º 44, pp. 8279-8284, oct. 1997.
- [152] A. Khawam y D. R. Flanagan, «Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics», *Thermochimica Acta*, vol. 436, n.º 1-2, pp. 101-112, oct. 2005.
- [153] A. W. Coats y J. P. Redfern, «Kinetic parameters from thermogravimetric data», *Nature*, vol. 201, pp. 68-69, ene. 1964.
- [154] A. Aboulkas y K. El Harfi, «STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISMS OF THERMAL DECOMPOSITION OF MOROCCAN TARFAYA OIL SHALE AND ITS KEROGEN», *Oil Shale*, vol. 25, n.º 4, p. 426, 2008.
- [155] G. C. Collazzo *et al.*, «A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models», *Applied Thermal Engineering*, vol. 110, pp. 1200-1211, ene. 2017.
- [156] F.-X. Perrin, T. M. H. Nguyen, y J.-L. Vernet, «Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Epoxy-Amine Cures by Model-Free Isoconversional Methods», *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 208, n.º 7, pp. 718-729, abr. 2007.

- [157] N. Sbirrazzuoli, «Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions  $f(\alpha)$  or  $G(\alpha)$  that describe the reaction mechanism in a model-free way», *Thermochimica Acta*, vol. 564, pp. 59-69, jul. 2013.
- [158] S. Vyazovkin, «Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project Ð the light at the end of the tunnel?», *Thermochimica Acta*, p. 9, 2000.
- [159] S. Vyazovkin y N. Sbirrazzuoli, «Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers», *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, n.º 18, pp. 1515-1532, sep. 2006.
- [160] H. L. Friedman, «Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic», *J. polym. sci., C Polym. symp.*, vol. 6, n.º 1, pp. 183-195, 1964.
- [161] J. H. Flynn y L. A. Wall, «A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data», *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, vol. 4, n.º 5, pp. 323-328, may 1966.
- [162] T. Ozawa, «A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data», *BCSJ*, vol. 38, n.º 11, pp. 1881-1886, nov. 1965.
- [163] M. Venkatesh, P. Ravi, y S. P. Tewari, «Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn–Wall–Ozawa Method», *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, n.º 40, pp. 10162-10169, oct. 2013.
- [164] X. Huang *et al.*, «Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis», *Fuel*, vol. 169, pp. 93-98, abr. 2016.
- [165] P. Das y P. Tiwari, «Thermal degradation kinetics of plastics and model selection», *Thermochimica Acta*, vol. 654, pp. 191-202, ago. 2017.
- [166] A. Shawabkeh, K. S. Abdel Halim, y O. Al-Ayed, «Isoconversional Methods for Kinetic Modeling of Kerogen Pyrolysis Using TG Data», *AMM*, vol. 835, pp. 299-307, may 2016.
- [167] A. Aboulkas, K. El harfi, y A. El Bouadili, «Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms», *Energy Conversion and Management*, vol. 51, n.º 7, pp. 1363-1369, jul. 2010.
- [168] B. J. Holland y J. N. Hay, «The value and limitations of non-isothermal kinetics in the study of polymer degradation», *Thermochimica Acta*, vol. 388, n.º 1-2, pp. 253-273, jun. 2002.

- [169] P. Ma, J. Yang, X. Xing, S. Weihrich, F. Fan, y X. Zhang, «Isoconversional kinetics and characteristics of combustion on hydrothermally treated biomass», *Renewable Energy*, vol. 114, pp. 1069-1076, dic. 2017.
- [170] K. Pielichowski y J. Njuguna, *Thermal degradation of polymeric materials*. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- [171] R. A. Vasudeo, V. K. Abitha, K. Vinayak, P. Jayaja, y S. Gaikwad, «Sustainable Development Through Feedstock Recycling of Plastic Wastes», *Macromol. Symp.*, vol. 362, n.º 1, pp. 39-51, abr. 2016.
- [172] T. P. Wampler, Ed., *Applied pyrolysis handbook*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2007.
- [173] G. López, M. Artetxe, M. Amutio, J. Alvarez, J. Bilbao, y M. Olazar, «Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 576-596, feb. 2018.
- [174] A. G. Buekens y H. Huang, «Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes», p. 19, 1998.
- [175] A. Demirbas, «Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 72, n.º 1, pp. 97-102, ago. 2004.
- [176] B. Singh y N. Sharma, «Mechanistic implications of plastic degradation», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n.º 3, pp. 561-584, mar. 2008.
- [177] S. S. Stivala, J. Kimura, y S. M. Gabbay, «Thermal Degradation and Oxidative Processes», en *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*, London: Applied Science Publishers, 1983, pp. 82-83.
- [178] H. Eidesen, H. Khawaja, y S. Jackson, «Simulation of the HDPE Pyrolysis Process», vol. 12, n.º 1, p. 10, 2018.
- [179] M. Motawie *et al.*, «Wax co-cracking synergism of high density polyethylene to alternative fuels», *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 24, n.º 3, pp. 353-361, sep. 2015.
- [180] E. C. Rada, *Thermochemical waste treatment: combustion, gasification, and other methodologies*. Apple Academic Press, 2017.
- [181] T. L. Brown, H. E. Lemay, B. E. Bursten, C. J. Murphy, y P. M. Woodward, *Química La Ciencia Central*, 12.ª ed. Pearson, 2014.

- 
- [182] R. Chang y K. A. Goldsby, *Chemistry*, Twelfth edition. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2016.
- [183] Y. Gnanou, M. Fontanille, y M. Fontanille, *Organic and physical chemistry of polymers*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2008.
- [184] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, y P. Trawiel, *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Munich: Cincinnati: Hanser; Hanser Gardner Publications [distributor], 2004.
- [185] P. K. Gallagher, M. E. Brown, y R. B. Kemp, Eds., *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, vol. 1. Amsterdam [Netherlands]; New York: Elsevier, 1998.
- [186] P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. RSC, 2002.
- [187] M. E. Brown y P. K. Gallagher, Eds., *Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 5: Recent advances, techniques and applications*, 1st ed., vol. 5. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [188] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [189] T. Hatakeyama y Z. Liu, Eds., *Handbook of thermal analysis*. Chichester; New York: Wiley, 1998.
- [190] T. Hatakeyama y F. X. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*, 2nd ed. Chichester; New York: Wiley, 1999.
- [191] T. R. Crompton, *Polymer Reference Book.pdf*. Rapra Technology, 2006.
- [192] A. C. Naranjo, T. Osswald, y J. Sierra, *PLASTICS testing and characterization industrial applications*. Hanser, 2008.
- [193] Q.-V. Bach y W.-H. Chen, «Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review», *Bioresource Technology*, vol. 246, pp. 88-100, dic. 2017.
- [194] P. K. Gallagher, M. E. Brown, y R. B. Kemp, Eds., *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, vol. 2. Amsterdam [Netherlands]; New York: Elsevier, 1998.
- [195] P. A. Costa, F. J. Pinto, Ana. M. Ramos, I. K. Gulyurtlu, I. A. Cabrita, y Maria. S. Bernardo, «Kinetic Evaluation of the Pyrolysis of Polyethylene Waste», *Energy Fuels*, vol. 21, n.º 5, pp. 2489-2498, sep. 2007.

- [196] E. Chiavaro, *Differential Scanning Calorimetry: Applications in Fat and Oil Technology*. 2015.
- [197] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, y H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, 2nd Revised and Enlarged Edition., vol. 380. Springer, Heidelberg, 2004.
- [198] J. Ceamanos, J. F. Mastral, A. Millera, y M. E. Aldea, «Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 65, n.º 2, pp. 93-110, dic. 2002.
- [199] L. S. Diaz-Silvarrey y A. N. Phan, «Kinetic study of municipal plastic waste», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n.º 37, pp. 16352-16364, oct. 2016.
- [200] A. N. García, A. Marcilla, y R. Font, «Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste», *Thermochimica Acta*, vol. 254, pp. 277-304, abr. 1995.
- [201] P. Grammelis, P. Basinas, A. Malliopoulou, y G. Sakellariopoulos, «Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels», *Fuel*, vol. 88, n.º 1, pp. 195-205, ene. 2009.
- [202] L. A. Pérez-Maqueda, P. E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, C. García-Garrido, J. M. Criado, y M. Benítez-Guerrero, «Scission kinetic model for the prediction of polymer pyrolysis curves from chain structure», *Polymer Testing*, vol. 37, pp. 1-5, ago. 2014.
- [203] L. Sørum, M. G. Grønli, y J. E. Hustad, «Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes», *Fuel*, vol. 80, n.º 9, pp. 1217-1227, jul. 2001.
- [204] G. Wypych, *Handbook of polymers*, 2nd edition. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.
- [205] N. Benoit, R. González-Núñez, y D. Rodriguez, «High Density Polyethylene Degradation Followed by Closed-loop Recycling», *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, vol. 33, n.º 1, pp. 17-38, feb. 2017.
- [206] P. N. Khanam y M. A. A. AlMaadeed, «Processing and characterization of polyethylene-based composites», *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, vol. 1, n.º 2, pp. 63-79, abr. 2015.
- [207] W. J. Sichina, «DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics», *Thermal Analysis*, p. 4, 2000.

- 
- [208] S. Svensson, «Reprocessing and Characterisation of High Density Polyethylene Reinforced with Carbon Nanotubes», Boras, 2017.
- [209] W. Ciesińska, B. Liszyńska, y J. Zieliński, «Selected thermal properties of polyethylene waxes - Ciesińska2016.pdf», *J Therm Anal Calorim*, vol. 125, n.º 3, pp. 1439-1443, 2016.
- [210] M. J. D'Amato, «Thermal Degradation Of High Molecular Weight Polyethylene To Obtain Low Molecular Weight Polyethylene Wax», Ryerson, Toronto, 2012.
- [211] A. S. Luyt y I. Krupa, «Thermal behaviour of low and high molecular weight paraffin waxes used for designing phase change materials», *Thermochimica Acta*, p. 4, 2008.
- [212] S. M. Kurtz, «1 - A Primer on UHMWPE», en *UHMWPE Biomaterials Handbook*, Elsevier, 2016, p. 6.
- [213] P. Castillo-Hernández, A. Mendoza Domínguez, y P. Caballero-Mata, «Análisis de las propiedades fisicoquímicas de gasolina y diesel mexicanos reformulados con Etanol», *IIT*, vol. 13, n.º 3, pp. 293-306, jul. 2012.
- [214] Dicomex, «dicomex.mx», *Dicomex*. [En línea]. Disponible en: <http://dicomex.mx/productos/pemex-diesel/>. [Accedido: 07-dic-2018].
- [215] W. C. McCaffrey, D. G. Cooper, y M. R. Kamal, «Tertiary recycling of polyethylene: mechanism of liquid production from polyethylene by thermolysis/reactive distillation», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 62, n.º 3, pp. 513-521, dic. 1998.