



DEGRADACION TERMICA DE MEZCLAS DE RESIDUOS PLASTICOS Y LIGNOCELULOSICOS: CARACTERIZACION CINETICA

A. E. Grimm, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman

PINMATE-Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UBA 1428 Ciudad Universitaria
Buenos Aires, Argentina. Tel 45763383, Fax 45763366, e-mail analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se estudió la cinética de degradación térmica, en atmósfera inerte, de residuos de botellas de PET, de aserrín de álamo, y de mezclas de éstos de distinta composición, mediante análisis termogravimétrico no isotérmico en el rango de temperaturas de 25 a 900°C. Los parámetros cinéticos que caracterizan la degradación en cada caso se estimaron aplicando un modelo de la bibliografía. Se analizó en forma comparativa el comportamiento de los residuos individuales y de las distintas mezclas sometidas a degradación térmica. Los resultados obtenidos sugieren que la degradación térmica del residuo plástico se favorece en presencia del aserrín.

Palabras clave: pirólisis, cinética, residuos plásticos, aserrín, mezclas de residuos

INTRODUCCION

La acumulación de abundantes cantidades de aserrín generadas en la industria del procesamiento de la madera constituye un serio problema desde el punto de vista de la preservación del medio ambiente. El aserrín que no es aprovechado en calderas o en un posterior procesamiento industrial es frecuentemente quemado a cielo abierto con el consecuente impacto negativo sobre el medio ambiente. Cuando se trata de poblaciones pequeñas, no siempre es posible el aprovechamiento industrial del residuo y su transporte hasta lugares con la infraestructura adecuada no resulta económicamente conveniente. La pirólisis o degradación térmica en atmósfera inerte de estos residuos representa una alternativa viable para su disposición mediante la conversión de los mismos en energía y/o productos con valor agregado (Della Rocca et al. 1999)

Por otra parte, los residuos plásticos, cuyo volumen se incrementa progresivamente y que constituyen alrededor del 10 % del total de residuos (Gersten et al. 2000), presentan el inconveniente de no ser biodegradables. En particular, el de poli (etilén tereftalato) (PET) es el material preferentemente utilizado para la fabricación de envases de bebidas gaseosas de consumo masivo. Actualmente, los residuos de PET y otros plásticos, que no se reciclan, se disponen en rellenos sanitarios. Una posibilidad de tratamiento de estos residuos es la descomposición térmica para generar energía y/o obtener productos gaseosos y líquidos, cuando el reciclado de los mismos no resulta posible (Arandes et al. 1997).

El conocimiento de la cinética de degradación térmica de diferentes tipos de residuos es de fundamental importancia a fin de llevar a cabo el diseño adecuado de los equipos de tratamiento requeridos para el desarrollo de tecnologías confiables que permitan, simultáneamente, la eliminación de residuos y su eficiente aprovechamiento. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es caracterizar la cinética de degradación térmica de dos tipos diferentes de residuos, aserrín y residuos de envases de PET, como así también de mezclas conformadas por diferentes proporciones de los mismos, tendiente a examinar potenciales ventajas comparativas de la co-pirólisis.

MATERIALES Y METODOS

Los residuos empleados fueron aserrín de álamo (*Populus deltoide*), proveniente de un aserradero de la zona del Delta del Paraná y residuos de envases descartables de bebidas gaseosas de poli (etilén tereftalato) (PET). Se prepararon mezclas de residuos de PET/aserrín en distintas proporciones en peso: 1/1, 3/1, y 1/3.

Se llevaron a cabo mediciones de la cinética de degradación térmica de los residuos individuales y de las mezclas de éstos, mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 950°C. Se empleó una termobalanza Netzch STA 409 acoplada a un sistema de digitalización-adquisición de datos. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando masas de muestra de 1.10^{-5} kg, fracciones de diámetro de partícula de $3,7-4,4.10^{-5}$ m, caudal de nitrógeno de $1,6.10^{-3}$ l/seg y velocidad de calentamiento de $1,7^{\circ}\text{C}/\text{seg}$. A partir de ensayos preliminares, se verificó que estas condiciones permiten asegurar efectos difusionales despreciables, intrapartícula y en película externa.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1, se presentan los termogramas obtenidos para la degradación térmica del residuo plástico (PET), del aserrín de álamo y de la mezcla de ambos residuos en igual proporción. Esta ilustra la fracción másica instantánea (m/mo) en función de la temperatura.

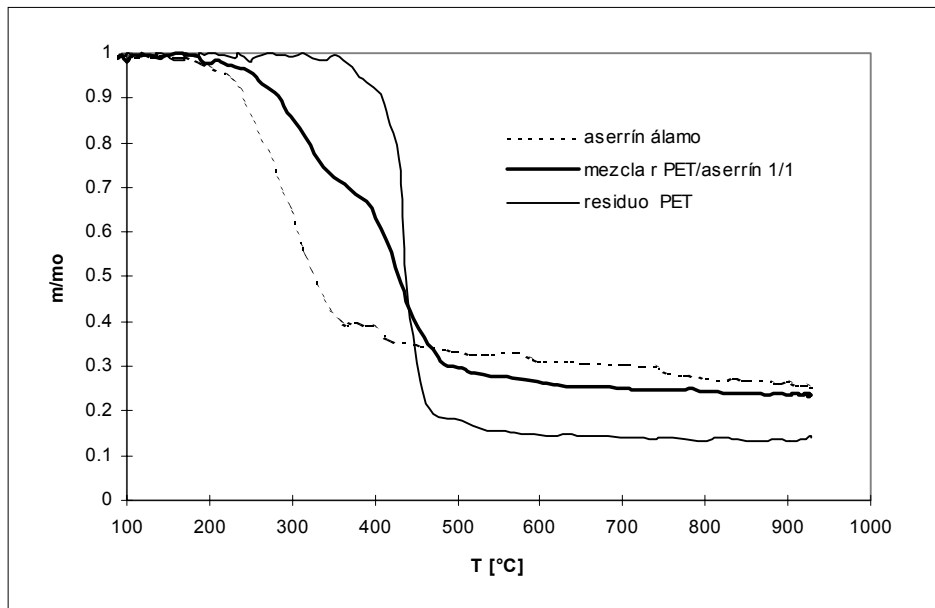


Figura 1 Curvas termogravimétricas de la degradación térmica del residuo plástico, del aserrín de álamo y de la mezcla de ambos residuos en proporción 1/1. Velocidad de calentamiento 1,7 °C/seg.

Las velocidades de degradación de cada uno de los residuos y de la mezcla 1/1, obtenidas a partir de las respectivas curvas termogravimétricas, en función de la temperatura se presentan en la Figura 2.

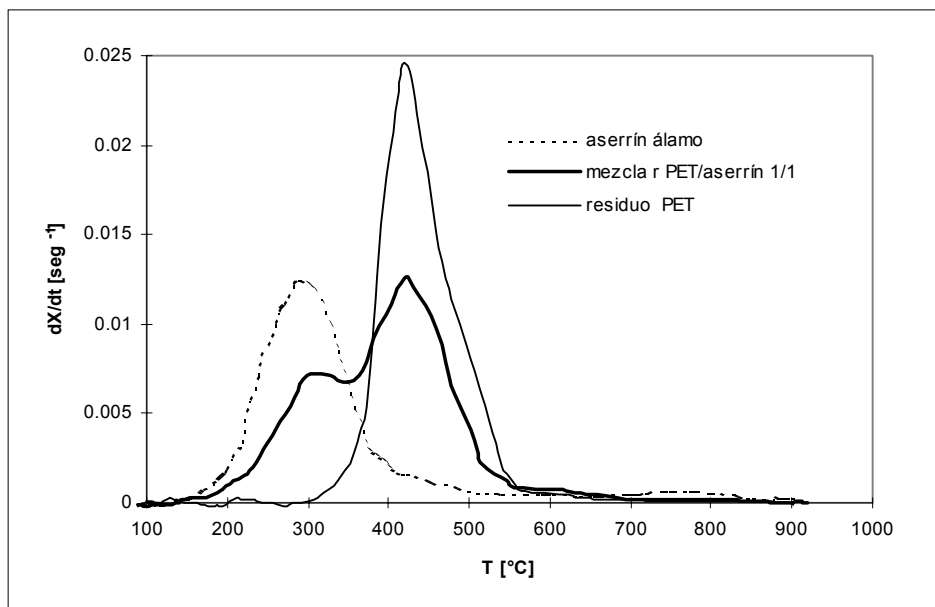
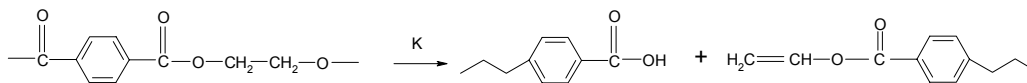


Figura 2 Efecto de la temperatura sobre las velocidades de degradación térmica del residuo de PET, del aserrín de álamo y de la mezcla de ambos residuos en proporción 1/1. Velocidad de calentamiento 1,7 °C/seg.

A partir de estas figuras, puede apreciarse que la degradación del residuo plástico comienza alrededor de los 300°C. Considerando que el punto de fusión del PET es de 250-300°C (Feldman, 1996), se puede inferir que a temperaturas menores a 300°C tiene lugar la fusión del residuo, que no está acompañada por pérdida de masa. A temperaturas superiores, se produce una abrupta pérdida de masa (alrededor del 80% del total) en un rango estrecho de temperaturas comprendidas entre 350°C y 500°C, indicando que ocurre la degradación del residuo. A temperaturas mayores a 500°C, sólo se produce una leve pérdida masa, alcanzándose una fracción residual de 0.15 a 900°C (Fig.1). La velocidad de degradación del residuo de PET

aumenta abruptamente con la temperatura, a partir de 300°C, y alcanza un valor máximo de 0,025 seg⁻¹ alrededor de 450°C (Fig. 2).

El comportamiento del residuo de PET sometido a degradación térmica es similar al informado en la literatura para este material plástico (Kiyotsukuri et al. 1995). La degradación térmica del PET se ha atribuido principalmente a una reacción de eliminación tipo β que conduce a la formación de grupos terminales vinilo y carbonilo (Bouma et al. 2000):



La degradación térmica del aserrín de álamo presenta un comportamiento diferente comparada con la del residuo de PET (Figs. 1 y 2). La curva termogravimétrica determinada para el aserrín es característica de los materiales lignocelulósicos. La degradación de éste comienza a una temperatura considerablemente inferior a la del residuo plástico, aproximadamente a 150°C, y procede en forma más gradual en comparación con este último. La principal pérdida de masa (≈ 60 %) se produce en el rango comprendido entre 200 y 350°C. A temperaturas superiores, la degradación térmica continúa, aunque más lentamente, alcanzándose una fracción residual de 0.25 a la máxima temperatura (Fig. 1). La máxima velocidad de degradación del aserrín es de 0.013 seg⁻¹ y se alcanza a una temperatura de 300°C (Fig. 2); éstas son considerablemente menores a las determinadas para el residuo de PET.

La degradación térmica del aserrín de álamo puede atribuirse a la descomposición de los biopolímeros que constituyen mayoritariamente este tipo de materiales lignocelulósicos, holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) y lignina, y que se caracterizan por presentar diferente reactividad al degradarse (Antal M., 1985). Consecuentemente, la degradación térmica del aserrín hasta 350°C-400°C se debería fundamentalmente a la descomposición de la holocelulosa presente en el mismo. A temperaturas superiores, la degradación de la lignina, que se caracteriza por presentar una mayor resistencia a degradarse que la holocelulosa, parece predominar y sería la responsable del comportamiento observado (Della Rocca et al. 1999; Bonelli et al. 2001).

El termograma de la mezcla conformada por residuos de PET y aserrín de álamo, en igual proporción, muestra un comportamiento intermedio entre los determinados para la degradación térmica de cada uno de los residuos que componen la mezcla (Fig. 1). Los resultados obtenidos individualmente para cada residuo sugieren que, a bajas temperaturas (<350°C), la degradación térmica de la mezcla se debe principalmente a la descomposición de la holocelulosa del aserrín, quedando mayoritariamente presentes el residuo plástico fundido, la lignina y los minerales que componen el aserrín. A temperaturas superiores, se produciría, entonces, la degradación simultánea del residuo plástico y de la lignina del aserrín, aunque la degradación del residuo de PET parecería predominar hasta alrededor de 500°C. El comportamiento degradativo de la mezcla a mayores temperaturas podría deberse fundamentalmente a la descomposición de la lignina del aserrín. La fracción másica resultante de la degradación térmica de la mezcla a la máxima temperatura es similar a la determinada para el aserrín (Fig. 1). Asimismo, se encuentra que la máxima velocidad alcanzada para la degradación de la mezcla de residuos en proporción 1/1 es similar a la correspondiente al aserrín, aunque ésta ocurre a la temperatura para la cual se alcanza la máxima velocidad de degradación del residuo de PET (Fig. 2).

Las Figuras 3 y 4 muestran las curvas termogravimétricas y las velocidades de degradación térmica obtenidas al emplear las mezclas conformadas por distintas proporciones del residuo plástico y aserrín de álamo, respectivamente.

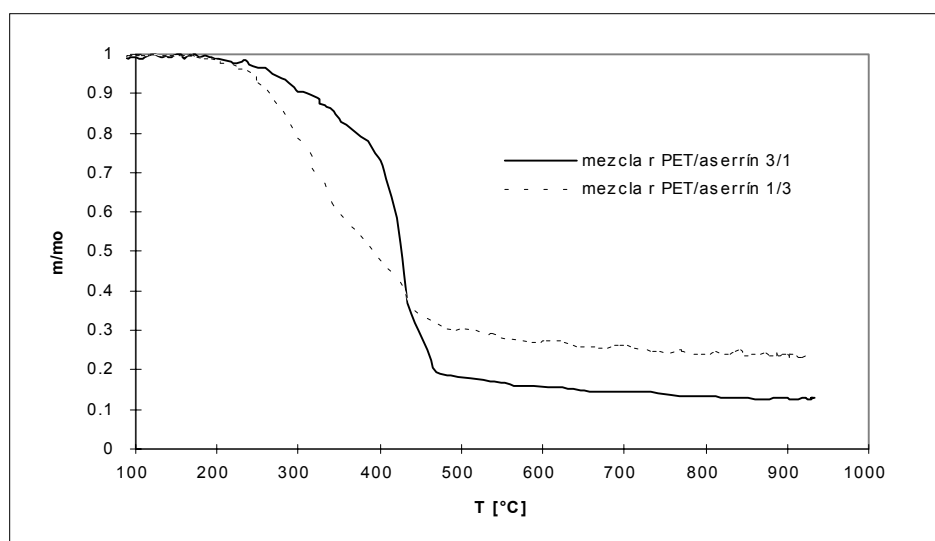


Figura 3 Curvas termogravimétricas de la degradación térmica de mezclas conformadas por distintas proporciones de residuo de PET y aserrín de álamo. Velocidad de calentamiento 1,7 °C/seg.

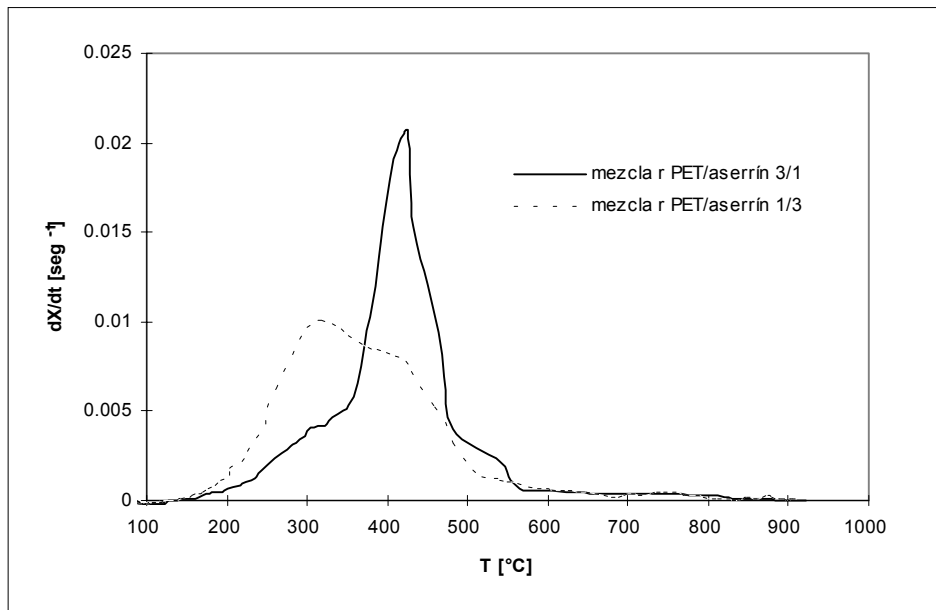


Figura 4 Efecto de la temperatura sobre las velocidades de degradación térmica de las mezclas conformadas por distintas proporciones de residuo de PET y aserrín de álamo. Velocidad de calentamiento 1,7 °C/seg.

A partir de estas figuras, es posible inferir la influencia de la composición de la mezcla sobre su comportamiento en la degradación térmica. Los resultados indican que el comportamiento degradativo se asemeja más al del residuo presente mayoritariamente en la mezcla.

A fin de estimar los parámetros cinéticos que caracterizan la degradación térmica de los residuos individuales y sus mezclas, se aplicó el método de Coats-Redfern (Coats y Redfern, 1964) a los resultados experimentales. Este ha sido previamente utilizado en la literatura para el análisis cinético global de datos de degradación térmica de varios polímeros (Burnham y Braun, 1999) y mezclas de éstos con otros materiales carbonosos (Gersten et al. 2000), obtenidos mediante termogravimetría no isotérmica. Este tipo de análisis supone que la degradación térmica del sólido tiene lugar mediante una única reacción global de orden n, cuya velocidad está dada por:

$$dX/dt = k (1-X)^n \quad (1)$$

donde X es la conversión del sólido, k, la velocidad específica de reacción, t el tiempo de reacción, y n, el orden de reacción. La dependencia de la velocidad específica de reacción con la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

donde A es el factor preexponencial o de frecuencia, E_a, la energía de activación aparente promedio, R, la constante universal de los gases, y T, la temperatura absoluta.

En la Tabla 1, se presentan los valores de factor de frecuencia y energía de activación que caracterizan la degradación térmica del residuo de PET, del aserrín y de las mezclas de distinta composición, estimados mediante análisis de regresión no lineal de las curvas termogravimétricas. En todos los casos, el parámetro n estimado fue de 2.

Residuo	A (seg ⁻¹)	E _a (Kj/mol)	s
---------	------------------------	-------------------------	---

r PET	4,80E+12	188	0,027
aserrín	7,66E+02	50	0,030
r PET/aserrín 1/1	1,16E+05	84	0,060
r PET/ aserrín 3/1	2,90E+05	91	0,026
r PET/ aserrín 1/3	4,45E+02	52	0,032

Tabla 1: Parámetros cinéticos estimados para la degradación térmica del residuo plástico, del aserrín de álamo, y de las mezclas de ambos residuos en distintas proporciones.

Los parámetros A y Ea obtenidos para la degradación de residuos de PET son similares a otros encontrados en la bibliografía para este material plástico (Tate y Narusawa, 1996). Estos son considerablemente mayores que los que caracterizan a la degradación térmica del aserrín de álamo. La degradación térmica de las mezclas de ambos residuos está caracterizada por parámetros cinéticos que presentan, en general, valores intermedios entre los correspondientes a la degradación de los residuos individuales, y que dependen de la composición de la mezcla. Los valores de energía de activación promedio aparente estimados para la degradación térmica de las mezclas conformadas por distintas proporciones de los residuos sugieren que algunos metales que componen los minerales inherentes al aserrín de álamo, tales como calcio (Bahrton, 1998), podrían ejercer un efecto catalítico sobre la reacción de eliminación tipo β responsable de la ruptura de la cadena polimérica (Bouma et al. 2000), favoreciendo consecuentemente la degradación del residuo de PET.

CONCLUSIONES

Se caracterizó la cinética de degradación térmica de residuos de PET, de aserrín de álamo y de mezclas de ambos en distintas proporciones, mediante análisis termogravimétrico no isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 950°C, y la aplicación de un modelo de la literatura.

El comportamiento de ambos tipos de residuos sometidos a degradación térmica difiere considerablemente y se refleja en los parámetros cinéticos obtenidos.

Se encontró que la composición de las mezclas afecta su comportamiento en la degradación térmica. La energía de activación que caracteriza la degradación de las mezclas es mucho menor que la estimada para la descomposición térmica del residuo de PET. Esta disminución es más pronunciada cuanto mayor es la proporción del residuo lignocelulósico presente en la mezcla, sugiriendo que éste favorece la degradación térmica del residuo plástico.

REFERENCIAS

- Antal M. (1985). Biomass pyrolysis: A review of literature. Part II lignocellulose pyrolysis. En *Advances in Solar Energy*; Boer K. & Duffie J. eds.; American Solar Energy Society: New York .
- Arandes J., Abajo I., López Valerio D., Fernández I., Azkoiti M., Olazar M., Bilbao J. (1997). Transformation of several plastic wastes into fuels by catalytic cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4523-4529.
- Bahrton A. (1998). Preparation of activated carbons from wood of fast growing tree species. Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia.
- Bonelli P., Della Rocca P., Cerrella E., Cukierman A. (2001) Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. *Bioresource Technology* 76, 15-22
- Bouma, K. Groot G., Feijen J., Gaymans R. (2000). Polyesteramides based on PET and nylon 2,T. Part 2. Synthesis and thermal stability. *Polymer* 41 2727-2735.
- Burham A. Braun R. (1999). Global kinetic of analysis of complex materials, *Energy & Fuels* 13, 1, 1-22.
- Coats A., Redfern J. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 201, 68-69.
- Della Rocca P., Cerrella E., Bonelli P. Cukierman A. (1999). Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterisation. *Biomass and Bioenergy* 16, 79-88.
- Feldman, D., Barbalata A. (1996). *Synthetic polymers. Technology, properties, applications.* Chapman & Hall, London.
- Gersten J., Fainberg V., Hetsroni G., Shindler Y. (2000) Kinetic study of thermal decomposition of polypropylene, oil shale, and their mixture. *Fuel* 79, 1679-1686.
- Kiyotsukuri T., Masuda T., Tsutsumi, N, Sakai W. (1995) Poly(ethylene terephthalate) copolymers with smaller amount of poly(ethylene glycol)s and poly(butylene glycol)s. *Polymer* 36, 13, 2629-2635.
- Tate S., Narusawa H. (1996) Thermal degradation and melt viscosity of ultra-high-molecular-weight poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 37, 9, 1583-1587.

ABSTRACT

Thermal degradation under an inert atmosphere of PET bottle residues, poplar sawdust, and different mixtures of both wastes was studied by non- isothermal thermogravimetry over the range of temperatures from 25 to 900 °C. Kinetic parameters characterizing thermal degradation in each case were estimated by applying a published model. The behaviour of the individual wastes and of the mixtures submitted to thermal degradation was comparatively examined. The results suggest that sawdust improves the thermal degradation of the plastic residue in the mixtures.

Keywords: pyrolysis, kinetics, plastic residues, sawdust, wastes' mixtures