



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

**FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA
DE PLÁSTICOS DE POLIETILENO TEREFALATO (PET)
RECICLADO**

Trabajo de Titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar el grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA: LIZ GISELL RIVADENEIRA LLIQUÍN

DIRECTOR: Ing. PAÚL GUSTAVO PALMAY PAREDES, MSc.

Riobamba – Ecuador

2021

© 2021, Liz Gisell Rivadeneira Lliquín.

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

Yo, Liz Gisell Rivadeneira Lliquín, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

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

Riobamba, 12 de noviembre de 2021



Liz Gisell Rivadeneira Lliquín

160047539-4

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que: El Trabajo de Titulación; Tipo: Proyecto de Investigación. “**ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE PLÁSTICOS DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET) RECICLADO**”, realizado por la señorita **LIZ GISELL RIVADENEIRA LLIQUÍN**”, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. César Arturo Puente Guijarro, PhD. PRESIDENTE DEL TRIBUNAL	_____	2021-12-16
Ing. Paúl Gustavo Palmay Paredes, MsC. DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	_____	2021-12-16
Ing. Marco Raúl Chuiza Rojas, Mgs. MIEMBRO DEL TRIBUNAL	_____	2021-12-16

DEDICATORIA

El presente Trabajo de Titulación lo dedico con mucho cariño a los pilares fundamentales de mi vida. A mi mami Anita, este proyecto es dedicado a su esfuerzo, amor y dedicación; a mi papi Luis, este trabajo lo dedico a su sacrificio y apoyo incondicional; son ustedes quien día a día se han esforzado junto a mí, son los principales promotores de mis sueños.

A mi querida hermanita Yuli, y mi amado esposo Johnny, quienes han sido siempre mi fuente de inspiración, mi apoyo y el motor que me impulsa a ser cada día mejor; les dedico el fruto de esfuerzo con mucho cariño y amor.

Liz Gisell

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por dotarme de vida, fortaleza e inteligencia en todo momento, por ser mi sustento espiritual y darme la oportunidad de culminar mi carrera permitiéndome alcanzar con éxito todas las metas que me he propuesto hasta ahora. Así mismo, agradezco infinitamente a mis amados padres Luis Rivadeneira y Anita Lliquín quienes desde pequeña me han impulsado siempre a dar de lo mejor de mí, con sus consejos y su ejemplo han hecho de mí la mujer que soy hoy en día, no me alcanzará la vida para agradecer su sacrificio, apoyo y ser mi refugio cuando mis fuerzas acababan. A mi hermanita Yuli, gracias por ser mi compañera, amiga y cómplice, eres mi motivación para ser mejor y un ejemplo para ti. A mi esposo Johnny, gracias cariño por tu apoyo y amor incondicional, el trayecto no ha sido fácil, pero has estado conmigo de principio a fin.

Me gustaría expresar mi gratitud al Ing. Paúl Palmay, Director de mi Trabajo de Titulación, y de igual manera, al Ing. Marco Chuiza, quienes con sus conocimientos han aportado significativamente al desarrollo y conclusión de esta investigación, gracias por brindarme la confianza y compartir su experiencia y sabiduría, prestando en todo momentos su ayuda y colaboración desinteresada.

Finalmente, extendiendo mi sincero agradecimiento a mi querida Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, que me acogió en sus aulas para formarme profesionalmente en la Escuela de Ingeniería Química. En sus instalaciones hallé las herramientas necesarias para desenvolverme exitosamente en el ámbito laboral y las enseñanzas que constituyen la base de mi vida profesional.

Liz Gisell

TABLA DE CONTENIDOS

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

CAPÍTULO I

1.	MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	3
1.1.	Problema de investigación.....	3
1.1.1.	<i>Planteamiento del problema.....</i>	<i>3</i>
1.1.2.	<i>Formulación del problema.....</i>	<i>4</i>
1.1.3.	<i>Preguntas directrices.....</i>	<i>4</i>
1.2.	Justificación de la investigación.....	4
1.2.1.	<i>Justificación teórica.....</i>	<i>4</i>
1.2.2.	<i>Justificación práctica.....</i>	<i>5</i>
1.3.	Objetivos.....	6
1.3.1.	<i>Objetivo general.....</i>	<i>6</i>
1.3.2.	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>6</i>
1.4.	Hipótesis.....	6
1.5.	Antecedentes.....	6
1.6.	Marco Conceptual.....	9
1.6.1.	<i>Plástico.....</i>	<i>9</i>
1.6.1.1	<i>Propiedades comunes de los plásticos.....</i>	<i>9</i>
1.6.1.2	<i>Clasificación de plásticos.....</i>	<i>10</i>
1.6.2.	<i>Caracterización del polietileno tereftalato (PET).....</i>	<i>12</i>
1.6.2.1	<i>Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).....</i>	<i>13</i>
1.6.2.2	<i>Análisis Termogravimétrico.....</i>	<i>14</i>
1.6.3.	<i>Tratamiento de residuos plásticos.....</i>	<i>15</i>
1.6.4.	<i>Pirólisis.....</i>	<i>16</i>
1.6.4.1	<i>Cinética y mecanismo de pirólisis.....</i>	<i>18</i>
1.6.5.	<i>Modelos cinéticos.....</i>	<i>19</i>

1.6.5.1	<i>Métodos isoconversionales no isotérmicos</i>	19
1.6.5.2	<i>Métodos isoconversionales isotérmicos</i>	20

CAPÍTULO II

2.	MARCO METODOLÓGICO	21
2.1.	Diseño de la investigación	21
2.2.	Tipo de investigación	21
2.3.	Métodos y técnicas de investigación	21
2.4.	Técnicas e instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios ...	22
2.4.1.	<i>Técnicas de recolección de datos</i>	22
2.4.2.	<i>Instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios</i>	22
2.5.	Población y muestra	22
2.5.1.	<i>Tamaño de la muestra</i>	22
2.6.	Planteamiento de la hipótesis	22
2.7.	Identificación de variables	23
2.7.1.	<i>Variables independientes</i>	23
2.7.2.	<i>Variables dependientes</i>	23
2.8.	Procedimiento experimental	23
2.8.1.	<i>Análisis Termogravimétricos</i>	24
2.8.2.	<i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier</i>	26

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	27
3.1.	Espectroscopía de infrarrojo	27
3.2.	Análisis Termogravimétrico (TG – DTG)	29
3.2.1.	<i>Modelado cinético de la pirólisis térmica del polietileno tereftalato</i>	32
3.2.1.1	<i>Modelo cinético de Friedman (FR)</i>	32
3.2.1.2	<i>Modelo cinético de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)</i>	35
3.2.1.3	<i>Modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)</i>	38
3.2.2.	Análisis estadístico	39
3.2.2.1	<i>Varianza total σ^2</i>	39
3.2.2.2	<i>Función objetivo error (FOE)</i>	40
3.2.2.3	<i>Análisis de la varianza</i>	46

CONCLUSIONES	50
RECOMENDACIONES	52
GLOSARIO	
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Estado evolutivo de la investigación	8
Tabla 2-1: Código de Identificación de Resinas de la Sociedad de la Industria del Plástico...	11
Tabla 3-1: Resultados obtenidos de las diferentes tecnologías de pirólisis	17
Tabla 4-1: Productos de la degradación térmica de algunos polímeros	18
Tabla 1-3: Bandas representativas de la muestra de polietileno tereftalato reciclado.....	28
Tabla 2-3: Espectros FT-IR principales que caracterizan a los polímeros PET.....	29
Tabla 3-3: Parámetros cinéticos calculados a partir del modelo cinético de Friedman	34
Tabla 4-3: Parámetros cinéticos calculados a partir del modelo cinético de KAS.....	37
Tabla 5-3: Parámetros cinéticos calculados a partir del modelo cinético de FWO.....	39
Tabla 6-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del modelo cinético de Friedman	41
Tabla 7-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del modelo cinético de KAS	42
Tabla 8-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del modelo cinético de FWO.....	44
Tabla 9-3: Varianza entre datos experimentales y ajustados para 5 °C min ⁻¹	46
Tabla 10-3: Varianza entre datos experimentales y ajustados para 10 °C min ⁻¹	47
Tabla 11-3: Varianza entre datos experimentales y ajustados para 15 °C min ⁻¹	47
Tabla 12-3: Resumen comparativo de la energía de activación en los tres modelos cinéticos ..	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Estructura química del polietileno tereftalato (PET)	12
Figura 2-1: Espectro de absorción atómica al infrarrojo del polietileno tereftalato.	14
Figura 3-1: Análisis termogravimétrico (TGA).....	15
Figura 4-1: Diagrama general del proceso de Pirólisis térmica.....	16
Figura 1-2: Procedimientos experimentales de la investigación	23
Figura 2-2: Procedimiento para el análisis termogravimétrico en la UCE	25
Figura 3-2: Procedimiento de la técnica de espectroscopía infrarroja FT-IR	26

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3: Espectro FT-IR de la muestra de polietileno tereftalato reciclado	28
Gráfico 2-3: TG del polietileno tereftalato reciclado a 5, 10 y 15 °C min ⁻¹	30
Gráfico 3-3: DTG del polietileno tereftalato reciclado a 5, 10 y 15 °C min ⁻¹	31
Gráfico 4-3: Regresión lineal del modelado cinético de Friedman a 5, 10 y 15 °C min ⁻¹	34
Gráfico 5-3: Desviación DTG con el modelo cinético de Friedman.....	35
Gráfico 6-3: Regresión lineal del modelado cinético de KAS a 5, 10 y 15 °C min ⁻¹	36
Gráfico 7-3: Desviación DTG con el modelo cinético de KAS.....	37
Gráfico 8-3: Regresión lineal del modelado cinético de FWO a 5, 10 y 15 °C min ⁻¹	38
Gráfico 9-3: Ajuste modelo cinético de Friedman con $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$	41
Gráfico 10-3: Ajuste modelo cinético de Friedman con $\beta = 10 \text{ °C min}^{-1}$	42
Gráfico 11-3: Ajuste modelo cinético de Friedman con $\beta = 15 \text{ °C min}^{-1}$	42
Gráfico 12-3: Ajuste modelo cinético de KAS con $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$	43
Gráfico 13-3: Ajuste modelo cinético de KAS con $\beta = 10 \text{ °C min}^{-1}$	43
Gráfico 14-3: Ajuste modelo cinético de KAS con $\beta = 15 \text{ °C min}^{-1}$	44
Gráfico 15-3: Ajuste modelo cinético de FWO con $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$	45
Gráfico 16-3: Ajuste modelo cinético de FWO con $\beta = 10 \text{ °C min}^{-1}$	45
Gráfico 17-3: Ajuste modelo cinético de FWO con $\beta = 15 \text{ °C min}^{-1}$	45
Gráfico 18-3: Comparativo DTG experimental con modelos cinéticos a $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$	46
Gráfico 19-3: Comparativo DTG experimental con modelos cinéticos a $\beta = 5 \text{ °C min}^{-1}$	47
Gráfico 20-3: Comparativo DTG experimental con modelos cinéticos a $\beta = 15 \text{ °C min}^{-1}$..	47

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Análisis termogravimétrico (TG y DTG) del polietileno tereftalato reciclado

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

β	Tasa de calentamiento
x	Conversión
A	Factor pre exponencial
DTG	Diferencial Termogravimétrico
Ea	Energía de activación
FOE	Función Objetivo Error
FR	Friedman
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo con Transformada de Fourier
FWO	Flynn–Wall–Ozawa
K	Kelvin
KAS	Kissinger–Akahira–Sunose
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
R²	Coefficiente de determinación
T	Temperatura
TGA	Análisis Termogravimétrico
T_{máx}	Temperatura máxima de pirólisis

RESUMEN

El objetivo de la presente investigación fue determinar los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de plásticos de polietileno tereftalato (PET) reciclado. Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja y analizadas por termogravimetría, con tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 grados Celsius min⁻¹, en una atmósfera de nitrógeno. Se emplearon los métodos cinéticos isoconversionales de Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose y Flynn-Wall-Ozawa que permiten modelar el mecanismo de reacción durante el craqueo térmico de los residuos de PET. Los resultados indican conformaciones de los grupos oxietileno, carboxilo y éster; que durante la pirólisis del PET, dan como resultado la formación de oligómeros. La degradación térmica del PET reciclado ocurre entre 400 a 470 grados Celsius y con una temperatura máxima de degradación de 427 grados Celsius. Con el modelado cinético de Friedman y de Kissinger-Akahira-Sunose se determinó una energía de activación de 223,34 kJmol⁻¹ y un factor pre exponencial de $1,29 \times 10^{16}$ y $2,76 \times 10^{15}$ s⁻¹ respectivamente; mientras que, con el modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa se determinó una energía de activación de 249,26 kJmol⁻¹ y factor pre exponencial de $1,46 \times 10^{19}$ s⁻¹. Un análisis estadístico de la varianza evidenció con un 95% de confianza que los modelos teóricos se ajustan correctamente al modelo experimental. El estudio cinético evidencia la necesidad de disponer de un modelo cinético adecuado y fundamentado en el ajuste de los datos calculados en función de los datos experimentales, previo a la implementación en un reactor a escala piloto o industrial. Se recomienda realizar una detección de emisiones gaseosas in situ de la pirólisis de polietileno tereftalato acoplando a la termobalanza un espectrómetro de masas para identificar y cuantificar los productos generados durante el proceso de degradación térmica.

Palabras clave: <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <POLIETILENO TEREFTALATO (PET)>, <TERMOGRAVIMETRÍA>, <PIRÓLISIS TÉRMICA>, <ECUACIÓN DE ARRHENIUS>, <MODELO CINÉTICO>, <FRIEDMAN>, <KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE>.



1578-DBRA-UTP-2021

ABSTRACT

The objective of the present investigation was to determine the kinetic parameters of the thermal decomposition of recycled polyethylene terephthalate (RPT) plastics. The samples were characterized by infrared spectroscopy and analyzed by thermogravimetry, with heating rates of 5, 10 and 15 degrees Celsius min⁻¹, in a nitrogen atmosphere. They were used the isoconversional kinetic methods of Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose and Flynn-WallOzawa that allow modeling the reaction mechanism during thermal cracking of RPT waste. The results indicate conformations of the oxyethylene, carboxyl and ester groups; which during the pyrolysis of RPT, result in the formation of oligomers. Thermal degradation of recycled RPT occurs between 400 to 470 degrees Celsius and with a maximum degradation temperature of 427 degrees Celsius. With the kinetic modeling of Friedman and Kissinger-Akahira-Sunose, an activation energy of 223.34 kJmol⁻¹ and a pre-exponential factor of 1.29×10^{16} and 2.76×10^{15} s⁻¹ were determined respectively; While, with the Flynn-Wall-Ozawa kinetic model, an activation energy of 249.26 kJmol⁻¹ and a pre-exponential factor of 1.46×10^{19} s⁻¹ was determined. statistical analysis of variance showed with 95% confidence that the theoretical models fit the experimental model correctly. The kinetic study shows the need for an adequate kinetic model based on the adjustment of the calculated data based on the experimental data, prior to implementation in a pilot or industrial scale reactor. It is recommended to perform an in situ gaseous emission detection of polyethylene terephthalate pyrolysis by coupling a mass spectrometer to the thermobalance to identify and quantify the products generated during the thermal degradation process.

Keywords: <ENGINEERING AND CHEMICAL TECHNOLOGY>, <POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET)>, <THERMOGRAVIMETRY>, <THERMAL PYROLYSIS>, <ARRHENIUS EQUATION>, <KINETIC MODEL>, <FRIEDMAN>, <KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE>.

INTRODUCCIÓN

Se estima que en Ecuador el consumo de plásticos per cápita es de 20 kg/año, y el impacto ambiental que genera la inadecuada disposición de los residuos de estos productos ha impulsado en los últimos años la tendencia a considerar diversas alternativas para el manejo de desechos plásticos post-consumo (Maldonado, 2018, p.67). Actualmente se emplean cuatro tipos de tratamientos para el reciclaje de residuos poliméricos: primario, secundario, terciario y cuaternario. En el reciclaje primario se someten los residuos plásticos a operaciones mecánicas para obtener un producto de características similares, el secundario se basa en la fundición de los plásticos a altas temperaturas a fin de obtener un plástico semejante pero que ocupe menos espacio (Arthuz y Pérez, 2019, p.210). El reciclaje terciario conocido también como reciclado químico es un proceso mediante el cual se obtienen monómeros que pueden usarse como materias primas en la industria química, a partir de la descomposición polimérica de los residuos plásticos por suministro de calor (Bolaños, 2019, p.32). Finalmente, el reciclado cuaternario consiste en la recuperación energética mediante la incineración de los residuos (Ragaert et al., 2017, p.5).

La composición de residuos poliméricos presenta altos contenidos de hidrocarburos y cantidades poco significativas de oxígeno, por lo que se puede esperar una alta eficiencia de carbono al someterlo a un reciclaje químico, obteniendo materias primas prometedoras en la producción de combustibles y productos químicos (Ragaert et al., 2017, p.13). En el país el aprovechamiento de desechos plásticos post-consumo de polietileno tereftalato (PET), así como de otros polímeros, para la recuperación energética de los mismos, se reconoce como una tecnología de coprocesamiento en la NTE INEN 2634: 2012.

Para determinar la cinética de degradación térmica de una muestra de polietileno tereftalato reciclado se efectúa una técnica eficaz denominada análisis termogravimétrico (TGA), el cual permite evaluar la pérdida de masa del residuo polimérico en función del tiempo o la temperatura en una atmósfera inerte a diferentes tasas de calentamiento, caracterizando la descomposición y estabilidad térmica del material y examinando la cinética de los procesos físicoquímicos que ocurren en la muestra (Kodal et al. 2019, p.328). Los resultados obtenidos de este tipo de análisis generan información para el desarrollo de modelos cinéticos para el proceso de degradación térmica, calculando parámetros importantes a ser tomados en cuenta para el diseño u optimización de reactores de pirólisis (Donoso, 2019, p.3).

Se han realizado varios estudios para el análisis y caracterización de degradación térmica de materias primas poliméricas (Niksiar et al., 2015, p.420), sin embargo, en Ecuador no se han efectuado este tipo de trabajos para residuos de polietileno tereftalato reciclado tomando en consideración que dichos residuos han sido deformados mecánica y térmicamente para la elaboración del producto al que hayan sido destinados, además de que en su composición pueden existir aditivos que modifican sus propiedades.

Por tanto, es de interés de estudio del presente trabajo el comportamiento de muestras de residuos de polietileno tereftalato (PET) reciclado frente al proceso de despolimerización térmica a tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹ en una atmósfera inerte de nitrógeno a fin de analizar la influencia de su composición en la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A), parámetros cinéticos ajustados mediante la ecuación de Arrhenius, para finalmente correlacionarlos con modelos de reacción única en fase sólida bajo condiciones no isotérmicas, contrastando el método diferencial isoconversional de Friedman (FR), el método propuesto por Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y el propuesto por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para determinar qué modelo se ajusta mejor a la cinética del proceso de descomposición térmica de las muestras.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Problema de investigación

1.1.1. Planteamiento del problema

En los últimos años el consumo de plásticos se ha incrementado, dado a su fácil y bajo costo de fabricación además de las buenas características de resistencia, flexibilidad y propiedades mecánicas que estos presentan. Sin embargo, su inadecuada disposición final y la abundancia de estos residuos representa un gran aliado de la contaminación, por lo cual es necesario la búsqueda de nuevas alternativas para el tratamiento de desechos plásticos que mitiguen el impacto ambiental.

En nuestro país, el Ministerio del Ambiente estimó para el 2017 mediante el desarrollo del Programa Nacional de Gestión Integral de Desechos Sólidos (PNGIDS), una generación de residuos sólidos de 5,4 millones de toneladas métricas anuales, (producción per cápita de 0.74 kg hab-1día-1), de los cuales el 61% representa los residuos orgánicos, mientras que el 39% restante se distribuye en residuos inorgánicos como papel, cartón, vidrio, plástico, etc., siendo este último el que en mayor porcentaje se encuentra en dichos desechos.

En búsqueda de una solución a este problema ambiental se han propuesto varias alternativas para el tratamiento de residuos plásticos, entre ellas la pirólisis, una técnica de reciclado químico donde se efectúa la degradación térmica de dichos residuos en ausencia de oxígeno, descomponiendo los plásticos usados en componentes más sencillos como son los monómeros de partida, por acción de las elevadas temperaturas sin que se produzcan reacciones de combustión (Mancheno et al., 2016, p.54).

El estudio de la cinética de reacción de la pirólisis de plásticos vírgenes se realiza mediante técnicas termogravimétricas, que permiten valorizar la variación de masa de polímeros como el polietileno tereftalato y el polipropileno (los cuales representan mayoritariamente los residuos plásticos domésticos), cuando estos son sometidos a una tasa de calentamiento, determinando así las condiciones cinéticas más adecuadas (Donoso, 2019, p.5).

De esta manera, el presente trabajo servirá como fundamento teórico para establecer el comportamiento de la reacción de descomposición térmica de los residuos plásticos de Polietileno Tereftalato, y mediante el cálculo de la cinética de reacción se podrá establecer los parámetros cinéticos óptimos para el diseño de reactores de pirólisis. A su vez permitirá evaluar el efecto de las variables de operación: velocidad de calentamiento y flujo de aire, y determinar la factibilidad de emplear este tipo de residuos a escala piloto para la producción de combustibles.

Así, se pretende potenciar el aprovechamiento de residuos mediante el reciclaje de los mismos y la implementación de procesos de agregación de valor, como la transformación del potencial calorífico de los residuos sólidos urbanos que se generan en el país con la finalidad de aprovechar los residuos plásticos como fuentes de combustibles alternativas.

1.1.2. Formulación del problema

En el país se desechan diariamente grandes cantidades de residuos de polietileno tereftalato cuya degradación a condiciones ambientales es relativamente lenta. El tratamiento que se da a dichos residuos son generalmente reciclajes primarios, sin embargo, no se aprovechan energéticamente, por lo cual su análisis cinético para usarlos como fuente de recuperación de combustibles genera un estudio de interés.

1.1.3. Preguntas directrices

- ¿De qué forma el aprovechamiento energético de residuos plásticos puede mitigar el impacto negativo que genera su desecho indiscriminado al ambiente?
- ¿Cómo se relaciona la composición química de polietileno tereftalato reciclado con la temperatura de degradación térmica y la energía de activación de la reacción de despolimerización?
- ¿Cómo influye la tasa de calentamiento en la degradación térmica de residuos plásticos de polietileno tereftalato reciclado?

1.2. Justificación de la investigación

1.2.1. Justificación teórica

El presente trabajo se origina a fin de apoyar y colaborar en la ejecución del proyecto de investigación “RECICLAJE QUÍMICO: DEGRADACIÓN TÉRMICA Y CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS COMO FUENTE ALTERNA DE COMBUSTIBLES” que se desarrolla en la Facultad de Ciencias, para potenciar el aprovechamiento de residuos sólidos mediante el reciclaje de los mismos y la implementación de procesos de agregación de valor, como la transformación del potencial calorífico de los residuos sólidos urbanos.

El propósito teórico de esta investigación es la interpretación de conceptos teóricos fundamentales determinados experimentalmente asociados con la cinética de reacción de pirólisis de residuos de polietileno tereftalato reciclado (PET) y basados en la ecuación de Arrhenius, conocidos como

tripletes cinéticos: la energía de activación (E), el factor pre-exponencial (A), y el mecanismo de reacción expresado en función de la conversión $f(\alpha)$; a fin de encontrar un modelo cinético adecuado para el comportamiento de pérdida de masa de PET reciclado en una atmósfera inerte (Hamidi, 2019, p. 231).

1.2.2. Justificación práctica

Dadas las recientes consecuencias del cambio climático que se evidencian alrededor del mundo, se han realizado varios estudios y proyectos determinando la importancia de la reutilización eficiente de residuos plásticos para la protección del ambiente. La ONU reveló que mundialmente el 79% de la basura generada del plástico se ha dispuesto en vertederos o arrojadas al ambiente de las cuales el 9% se recicla y el 12% se incinera (ONU, 2018), procesos que no son totalmente aceptados dentro del marco de la política internacional que se enfoca en la recuperación eficiente y sostenible de la materia prima y energía.

En la actualidad existen distintas técnicas para el tratamiento de residuos plásticos que den solución a la actual problemática ambiental, así, el tratamiento primario consiste en operaciones mecánicas para la obtención productos con características similares al original; el tratamiento secundario convierte los residuos en productos con diferentes formas y con mayor espectro de aplicaciones que el plástico original; el reciclado terciario o reciclado químico persigue el aprovechamiento integral de los elementos constitutivos del plásticos mediante métodos químicos o térmicos; y finalmente el reciclado cuaternario consiste en la incineración de residuos plásticos para la recuperación de energía (Arandes et al., 2004, p.5).

El reciclaje terciario cuenta con dos métodos principales que son los óptimos para la transformación de residuos plásticos en energía: pirólisis y gasificación. En el primero se descomponen polímeros a diferentes tasas de calentamiento para la obtención de combustibles y en el segundo se obtiene gas por medio del calentamiento de plásticos, a la vez que reducen los residuos (Arandes et al., 2004, p.8).

De esta manera la evaluación de la cinética de reacciones representa una herramienta útil para determinar los parámetros cinéticos del proceso de degradación térmica de polímeros reciclados a nivel industrial, y establece las condiciones de diseño adecuadas para un reactor de pirolisis, para el aprovechamiento energético de residuos sólidos de Polietileno Tereftalato.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Determinar los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de plásticos de polietileno tereftalato (PET) reciclado.

1.3.2. Objetivos específicos

- Efectuar una investigación previa mediante revisión bibliográfica de estudios realizados con anterioridad.
- Muestrear y caracterizar residuos plásticos de polietileno tereftalato reciclado mediante ensayos de llama, FTIR y pruebas de solubilidad.
- Realizar un análisis termogravimétrico dinámico de muestras de polietileno tereftalato (PET) reciclado a diferentes tasas de calentamiento.
- Evaluar la energía de activación y la constante pre exponencial para la degradación térmica de polietileno tereftalato reciclado.
- Comparar el modelo cinético de la degradación térmica del polietileno tereftalato reciclado con el de polietileno tereftalato virgen, reportados por algunos investigadores en trabajos previos.

1.4. Hipótesis

Los parámetros cinéticos de la pirólisis térmica del polietileno tereftalato reciclado se pueden determinar a partir de un análisis termogravimétrico de las muestras.

1.5. Antecedentes

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica ampliamente utilizada para el estudio cinético de la reacción de pirólisis. Saha y Ghoshal (2005) consideran que los resultados obtenidos a partir del TGA son necesarios para predecir el comportamiento del reactor y el rango de distribución de productos.

El tratamiento térmico de residuos plásticos generalmente implica un proceso de pirólisis en ausencia de oxígeno a una temperatura entre 350 °C y 900 °C, condiciones en las cuales se obtiene una amplia distribución de hidrocarburos. El porcentaje en peso de la producción de gases

aumenta a temperaturas entre 650-700 °C y la fracción líquida que contiene hidrocarburos aromáticos se alcanza usualmente a 500 °C. Sin embargo, la distribución del producto depende del tipo de reactor utilizado y de la distribución de calor durante la pirólisis (Al-Salem, 2018, p.27).

Se han realizado estudios para la obtención de combustibles líquidos a través de la pirólisis de residuos plásticos de mayor generación en el entorno como el polietileno tereftalato, poliestireno y polietileno de alta densidad, a fin de mitigar la problemática ambiental que acarrearán la disposición de estos residuos; dando como resultado a nivel de laboratorio, la producción de combustibles con características similares a los convencionales usados en la generación de energía en motores de combustión (Mancheno et al., 2016, p.26).

De acuerdo a los datos obtenidos de la pirólisis de diferentes residuos plásticos de uso doméstico (poliestireno natural, polietileno, polipropileno y polietileno tereftalato) en el estudio realizado por Encinar y González (2008) se concluyó que aunque cada plástico tiene un comportamiento diferente los productos obtenidos de su descomposición térmica son similares, donde la fracción más grande está compuesta por líquido/cera (95-30%), seguido de una fracción gaseosa (65-2%) y finalmente una fracción sólida con un rendimiento siempre menor al 10%. Además, se determinó que la velocidad de calentamiento influye positivamente en la formación de gases, sin embargo, disminuye el rendimiento de los combustibles líquidos obtenidos.

La pirólisis de muestras de polietileno tereftalato (PET) virgen en una atmósfera de nitrógeno para su respectivo análisis termogravimétrico se llevó a cabo a cinco velocidades de calentamiento diferentes de en un rango de temperatura de 25 a 600 °C. Los resultados indican que el proceso general de degradación es una reacción de descomposición en un solo paso. Cabe resaltar que tanto la temperatura de inicio como la temperatura máxima de degradación dependerán de la tasa de calentamiento y de la interpretación personal. Dada la similitud de la gráfica de la velocidad de reacción normalizada a las cinco diferentes velocidades de calentamiento, se sugiere que, aunque el mecanismo de reacción de descomposición idéntico, la velocidad de reacción es diferente (Jenekhe et al., 1983, p.291).

En la investigación de Brems et al. (2011) se utilizaron los resultados dinámicos de TGA de polietileno tereftalato y poliestireno para definir la cinética de reacción de cada polímero comparando la energía de activación obtenidas por la aplicación de varios modelos cinéticos propuestos en literatura. Los parámetros cinéticos se usaron para verificar la aplicabilidad de dichos modelos. Al comparar los datos obtenidos con datos bibliográficos para experimentos dinámicos e isotérmicos se encontró concordancia.

En el trabajo realizado por Saha y Ghoshal (2015), la pirólisis de muestras de residuos de polietileno tereftalato proveniente de botellas plásticas postconsumo, exhibe una pérdida de peso del 70 al 80% en el intervalo de temperatura de 653 a 788 K, la degradación térmica se llevó a cabo a tasas de calentamiento de 10, 15 y 25 K/min. Los parámetros cinéticos se obtuvieron de

tres curvas TGA dinámicas correspondientes a las velocidades de calentamiento antes mencionadas.

Hamidi (2019) presenta un estudio cinético a la descomposición térmica a residuos de polietileno tereftalato, para determinar los parámetros cinéticos y examinarlos en tres modelos cinéticos diferentes a tasas de calentamiento de 1, 5, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50 °C min⁻¹. Con la descomposición térmica del PET se determinaron los tripletes cinéticos seleccionando primero una ecuación de velocidad y luego ajustando los datos experimentales, concluyendo que la energía de activación no depende de $f(\alpha)$ pero el factor pre-exponencial sí. La energía de activación para los modelos cinéticos KAS, FWO y Friedman fueron de 187.6, 189.9 y 187.4 kJ/mol respectivamente.

Osman (2020) realiza un modelado cinético de la pirólisis de residuos plásticos (PET) y monitoreo de emisiones in-situ. La evaluación de los parámetros cinéticos se determinó utilizando los datos de TGA (a diferentes velocidades de calentamiento de 0,5, 1, 2, 4 y 8 °C min⁻¹) bajo atmósfera de N₂. El software AKTS (Advanced Kinetics and Technology Solutions) correlacionó y validó los experimentos prácticos con cálculos teóricos para el modelado cinético del proceso de pirólisis de los residuos plásticos PET junto con el cálculo de la energía de activación (Ea) y el factor pre exponencial. Se emplearon diferentes métodos de modelado cinético como ASTM-E698, Flynn-Wall y Ozawa (FWO), y método diferencial isoconversional (sin modelo) como el método de Friedman. El método de Friedman mostró valores de energía de activación (Ea) de 165-195 kJ mol⁻¹, mientras que el método ASTM-E698 mostró 165.6 kJ mol⁻¹ y métodos integrales como Flynn – Wall y Ozawa (FWO) (166-180 kJ mol⁻¹). Los resultados de la espectrometría de masas in situ mostraron las emisiones de pirólisis gaseosa, que son hidrocarburos C₁ y H – OC = O junto con hidrocarburos C₂, hidrocarburos C₅ – C₆, acetaldehído, el fragmento de O – CH = CH₂, hidrógeno, y agua.

Tabla 1-1: Estado evolutivo de la investigación

TEMA	AUTOR	AÑO
Pirólisis de polímeros sintéticos y residuos plásticos. Estudio cinético	Encinar y González	2008
Pirólisis termogravimétrica de residuos de polietilentereftalato y poliestireno: una evaluación crítica del modelado cinético Anke.	Brems et al.	2011
Cinética de degradación térmica del poli (tereftalato de etileno) de botellas de refrescos reciclados.	Saha y Ghoshal	2015
Estudio cinético de la descomposición térmica de poli (tereftalato de etileno) posconsumo en una atmósfera de argón	Hamidi	2019
Modelado cinético de pirólisis de abundantes residuos plásticos (PET) y monitoreo de emisiones in-situ	Osman	2020

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

1.6. Marco Conceptual

1.6.1. Plástico

Los plásticos son materiales orgánicos poliméricos derivados del petróleo. Su estructura química está compuesta por carbono, hidrógeno y ciertos compuestos químicos como plastificantes, pigmentos, aditivos, etc., para orientar su aplicación (Al-Salem, 2018, p.31). Este grupo genérico de materiales sintéticos o naturales resultan de reacciones de polimerización, donde los monómeros reaccionan entre sí, formando largas cadenas de una misma molécula unidas principalmente por enlaces covalentes (García, 2019, p.34).

Estos polímeros están fabricados a partir de monómeros, que son la unidad estructural repetible de los plásticos, cuya unión masiva resulta en la formación de compuestos de alto peso molecular con el carbono como elemento principal de su estructura combinado con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y otros elementos orgánicos e inorgánicos (Buekens, 2006, p.7).

Representa el material más versátil de nuestros tiempos modernos debido a su sencillo y bajo costo de producción y su facilidad para incorporarse a la sociedad de consumo, por lo cual a lo largo del tiempo se ha registrado un amplio uso de este material a nivel mundial, generando serios problemas ecológicos por no ser biodegradables ya que poseen un alto peso molecular y una baja área superficial (Suasnavas, 2017, p.6).

Al desintegrar una cadena polimérica usando calor como medio de degradación se libera el monómero original que constituye el material plástico obteniendo productos químicos valiosos como son los combustibles, de esta manera, los polímeros sintéticos se presentan como opción ventajosa para una serie de tratamientos térmicos que permita valorizar su potencial calorífico y reciclarlos nuevamente a su materia prima original (Al-Salem, 2018, p.38).

1.6.1.1 Propiedades comunes de los plásticos

Aunque la composición química y estructura de cada plástico son muy diferentes, estos polímeros comparten una serie una serie de propiedades que los distinguen de otros materiales. Así, por ejemplo, el rango de densidad de los plásticos es bajo debido a que los átomos de los que están compuestos son ligeros y las distancias medias entre los mismos son relativamente grandes, otorgándoles una alta resistencia mecánica, lo que permite que sean fácilmente manipulables y resistentes a golpes y estiramientos. Además, los plásticos son malos conductores térmicos y eléctricos, por lo que frecuentemente se los usan como aislantes en sistemas eléctricos. También son generalmente traslúcidos, sin embargo, esta propiedad se ve fuertemente influenciada por la cristalinidad del polímero (Beltrán y Marcilla, 2012, p.156).

Para ser ofertados comercialmente como productos plásticos, generalmente se combina la resina resultante con diversos aditivos de distinta constitución y naturaleza como antioxidantes, potenciadores de resistencia al impacto, agentes espumantes, rellenos, pigmentos, retardantes de llama, plastificantes, estabilizadores de luz y calor; todos esto con el fin de mejorar la estabilidad, procesamiento, o especificaciones mecánicas de acuerdo a la aplicación al vayan a ser destinados dichos productos (Buekens, 2006, p.38).

1.6.1.2 Clasificación de plásticos

Los plásticos pueden clasificarse en varias categorías, en función de su estructura (ramificada, lineal, reticulada), de su origen (natural o sintético), técnica de fabricación o incluso de su respuesta al tratamiento térmico (termoplásticos, elastómeros o termoestables) (Al-Salem, 2018, p.53). De acuerdo a esta última clasificación, se describe a continuación sus principales tipos.

a) Termoestables

Los plásticos termoestables son materiales que cuando se calientan experimentan un cambio químico en el cual adquieren un estado final reticulado, creando una red tridimensional (molécula termoestable) que los hace insolubles e incapaces de fundirse. Es decir, después de ser calentados y moldeados permanecen rígidos y no pueden volver a cambiar de forma (Plastics Europe, 2019, p.32). Puesto que son materiales que no se reblandecen, presentan una alta resistencia química y térmica ya que posee muy buenas propiedades a altas temperaturas. Además, una buena estabilidad dimensional, rigidez y dureza superficial son otras ventajas que tienen estos plásticos sobre otros materiales. Poliésteres insaturados, el poliuretano (PUR), la silicona, ésteres de vinilo, resinas epoxi, acrílicas y fenólicas, entre otros, representan este tipo de plásticos (Beltrán y Marcilla 2012, p.134).

b) Elastómeros

Los elastómeros son compuestos que tienen en su cadena molecular principal dobles enlaces, adquiriendo gran flexibilidad a bajas temperaturas, ya que el entrecruzamiento parcial de las moléculas evita el deslizamiento de las mismas, cada vez que se somete al plástico a un esfuerzo. Estos polímeros se caracterizan por su elevada elasticidad, son muy tenaces y resistentes a aceites, grasas y al ozono, sin embargo, en principio no son reciclables y requieren un procesado lento, lo que consume grandes cantidades de energía y tiempo. De estos tipos de plásticos destacan el látex, el neopreno y el caucho vulcanizado (Beltrán y Marcilla 2012, p.148).


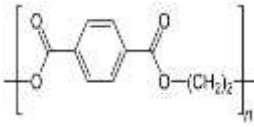


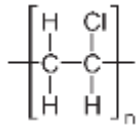
c) Termoplásticos




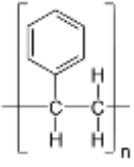

Son polímeros lineales que pueden o no tener ramificaciones. Son fáciles y económicos de procesar y presentan un buen conjunto de propiedades mecánicas. Para poder considerar a un polímero como termoplástico, este debe tener una temperatura de transición vítrea T_g o una temperatura de fusión T_m superior a la temperatura ambiente (Beltrán y Marcilla 2012, p.157).

Cuando este tipo de plásticos son sometidos al calor tienden a ablandarse, volviéndolos flexibles y deformables y se endurecen en un estado de transición vítrea cuando se enfrían lo suficiente. Estas características de las cuales derivan su nombre son reversibles, es decir se pueden recalentar, moldear y enfriar varias veces, lo que ha permitido asignarles diversas formas según el uso requerido. En la actualidad representan el 90% de plásticos usados (Al-Salem, 2018, p. 47).

Con la finalidad de facilitar el reciclaje de los plásticos la Sociedad de la Industria del Plástico (SPI por sus siglas en inglés) desarrolló un Código de Identificación de Resinas para reconocer el polímero del que está constituido cada recipiente plástico, los cuales se detallan en la siguiente tabla (ASTM, 2008).

Tabla 2-1: Código de Identificación de Resinas de la Sociedad de la Industria del Plástico.

Código de la resina	Nombre de la resina	Abreviatura	Aplicaciones del producto	Fórmula estructural
	Polietileno tereftalato (<i>Polyethylene Terephthalate</i>)	PET	Botellas de bebidas y envases elaborados por modelo por inyección, películas para hornos, en textiles, alfombras y monofilamentos.	
	Polietileno de alta densidad (<i>High Density Polyethylene</i>)	HDPE	Diversos tipos de envases para productos químicos domésticos e industriales. Bolsas para alimentos, tuberías, alambres.	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$
	Policloruro de vinilo (<i>Polyvinyl Chloride</i>)	PVC	Recipientes para comida para llevar, tuberías, revestimientos, grifería, bolsas de sangre y tubos médicos.	

	Polietileno de baja densidad (<i>Low Density Polyethylene</i>)	LDPE	Botellas flexibles, bolsas para limpieza, juguetes, tuberías, tapas de contenedores, adhesivos, selladores y revestimientos de alambres y cables.	$\text{+CH}_2\text{-CH}_2\text{+}_n$
	Polipropileno (<i>Polypropylene</i>)	PP	Fibras, artefactos, tuberías, accesorios automotrices, válvulas. Contenedores para lácteos y para comidas para llevar. Botellas de medicamentos y cosméticos. Tapas de botellas y sorbetes.	$\left(\text{CH}_2\text{-CH}\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n$
	Poliestireno (<i>Polystyrene</i>)	PS	Artículos para servicios de alimentos. Espuma de embalaje de protección. Cajas de discos compactos. Bandejas agrícolas, cajas electrónicas, perchas, productos médicos y juguetes.	
	Incluye resinas distintas a las enlistadas anteriormente, o una mezcla de ellas, por ejemplo: Poliuretano (PU), Policarbonato (PC), Resina acetal, Acrilonitrilobutadieno-estireno (ABS)	Otros	Discos compactos, armazones, techos translúcidos, bolsas de cocción al horno, piezas de grifería y vehículos	-

Fuente: (INEN 2634, 2012, pp. 7-9).

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

1.6.2. Caracterización del polietileno tereftalato (PET)

El polietileno tereftalato, politereftalato de etileno o tereftalato de polietileno (PET), es una resina polimérica, termoplástica de la familia de los poliésteres, que se obtiene de la polimerización del etilenglicol con ácido tereftálico. Puede ser amorfo o parcialmente cristalizado producto de la velocidad de enfriamiento después del conformado (Suasnavas, 2017, p.87).

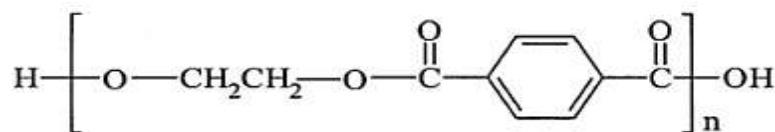


Figura 1-1: Estructura química del polietileno tereftalato (PET)

Fuente: (Padilla 2014, p.126).

La unión del anillo aromático a la cadena alifática le otorga a este plástico mayor rigidez comparado con otros polímeros alifáticos como poliolefinas (polietileno) o poliamidas (nylon). Por su alta estabilidad térmica, y su resistencia química, a la tracción y al impacto; se lo ha considerado como uno de los materiales de ingeniería más importantes en la fabricación de botellas, películas delgadas y materiales de envasado.

1.6.2.1 Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo es una de las técnicas de análisis más versátiles y consiste en medir la cantidad de luz absorbida por una muestra, cuando un haz de luz infrarroja ha incidido sobre ella, y provoca en los átomos de la molécula, vibraciones específicas a determinadas frecuencias de los enlaces químicos que corresponden a niveles de energía de la molécula y varían con la geometría molecular, la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, las masas atómicas, etc. Los espectrómetros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) en conjunto con el desarrollo de sofisticados programas de software registran continuamente la radiación infrarroja en longitudes de onda entre 4000 – 400 cm^{-1} y los representan gráficamente en un espectro de infrarrojo que tiene por ordenada la transmitancia o absorbancia, y como abscisa el número de onda (cm^{-1}) (Velandia, 2018, p.120).

Esta técnica de espectroscopía molecular permite obtener información sobre los grupos funcionales presentes en la materia, por lo cual se ha convertido en una herramienta importante empleada en diversos estudios de oxidación y degradación de polímeros, sin embargo, su principal uso se ha concentrado en la identificación de compuestos orgánicos. También ha sido utilizada en la determinación de la morfología de polímeros usado para determinar isomerismo configuracional y conformacional, ramificación en polímeros, grupos terminales, orden y cristalinidad en polímeros; de la misma manera, puede usarse en la determinación de la cinética de polimerización y curado de resinas para la identificación de monómero residual y aditivos (UMAT 2019).

En la Figura 2-1 se muestra el espectro de una muestra de Polietileno Tereftalato, en el cual se observa una banda intensa correspondiente a la tensión del enlace $\text{C}=\text{O}$ (éster glicol) en 1711 cm^{-1} y movimientos de tensión entre 1503 – 1453 cm^{-1} por tensiones de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ y entre 1453 – 1407 cm^{-1} para enlaces $\text{C}=\text{C}$ en el anillo aromático; mientras que para el enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (éster glicol) corresponde las bandas a 1239 cm^{-1} y 1092 cm^{-1} . Las bandas de tensión de enlaces $\text{C}-\text{H}$ (glicol) a 2966 cm^{-1} son débiles, aunque se alcanzan a percibir.

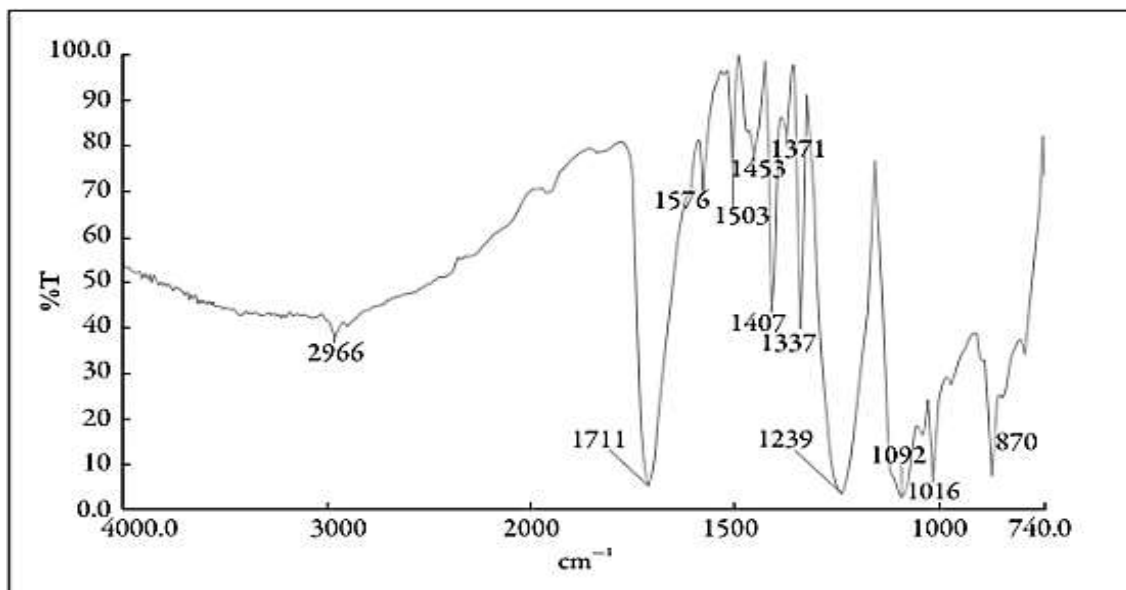


Figura 2-1: Espectro de absorción atómica al infrarrojo del polietileno tereftalato.

Fuente: (Sierra et al., 2010, p.161).

1.6.2.2 Análisis Termogravimétrico

Esta técnica de análisis térmico permite medir el cambio de masa de un polímero en función del tiempo o la temperatura en una atmósfera controlada, usando diferentes tipos de gas de purga, ya sean inertes (nitrógeno, helio o argón), oxidantes (aire, oxígeno) o gases reductores (formado de gas). El equipo TGA es capaz de analizar una pequeña cantidad de muestra que es colocada en un horno controlado, cuya temperatura es monitoreada por un termopar y la variación de masa es medida continuamente por una balanza (Kodal et al., 2019, p. 344).

El análisis termogravimétrico (TGA) es una tecnología ampliamente utilizada para estudiar la cinética de los procesos de descomposición de sólidos mediante reacciones de pirólisis, con la finalidad de obtener información para el diseño de reactores donde se produce la descomposición térmica del sólido (Encinar y González, 2008, p. 678). La termogravimetría (TG) le otorga al científico la oportunidad de realizar un análisis de pérdida de peso contra la temperatura (T) y el tiempo (t) con respecto a una temperatura constante o una gradiente de temperatura (β) que son típicamente, las variables principales del proceso que se tienen en cuenta cuando se cuestiona la cinética de reacción de degradación (Al-Salem, 2018, p.50). De los resultados de este análisis, se obtiene la siguiente gráfica que representa la relación entre el cambio de masa versus datos de temperatura y eventos físico químicos que ocurren en la muestra analizada a una determinada velocidad de calentamiento, donde, mientras más lenta sea esta frecuencia, mejor se podrá diferenciar cualquier evento térmico superpuesto (Kodal et al., 2019, p. 345).

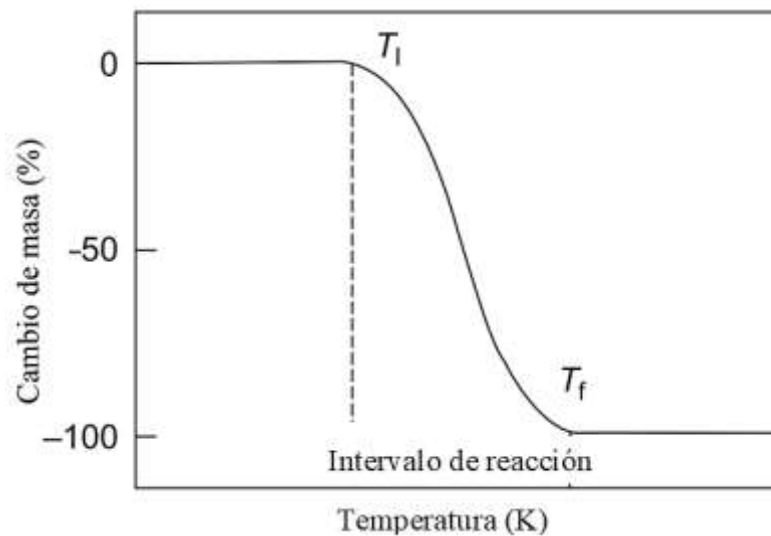


Figura 3-1: Análisis termogravimétrico (TGA).

Fuente: (Kodal et al., 2019, p. 345).

El TGA puede usarse en la investigación de procesos de reciclaje químico de residuos plásticos, incluido el polietileno tereftalato (PET), para el análisis de composición y determinación de la temperatura de degradación, mediante una prueba de degradación no isotérmica en la cual se usa una temperatura creciente patrón mientras se mide la pérdida de peso de la muestra (Kodal et al., 2019, p. 347). La importancia del estudio cinético de las reacciones de pirólisis de residuos plásticos, radica en comprender el mecanismo de la degradación térmica y a su vez, conocer los parámetros y la velocidad de reacción, y finalmente la predicción de la distribución de productos; información necesaria para la adecuada selección del reactor, o bien, para la optimización del diseño y operación de un reactor en funcionamiento (Saha y Ghoshal, 2005, p.41).

1.6.3. Tratamiento de residuos plásticos

Los residuos plásticos pueden ser de tipo industrial o doméstico, a diferencia de los segundos, los primeros se generan en el proceso de fabricación de productos por lo cual nunca llegan al consumidor. La preocupación ambiental del desecho de residuos poliméricos gira en torno a la creciente demanda de su uso, su corto ciclo de vida y su lenta degradación en el ambiente (Arthuz y Pérez, 2019, p. 211). Generalmente, estos residuos han sido dispuestos en vertederos expuestos al ambiente o bien eliminados por incineración, sin embargo, en la actualidad estos procesos no son completamente aceptables bajo las políticas ambientales internacionales por lo cual, se han propuesto alternativas que busquen solucionar esta problemática mundial, mediante el aprovechamiento del alto poder calorífico de estos desechos poliméricos; entre ellas, se destacan cuatro métodos principales para el tratamiento de residuos plásticos (Encinar y González 2008, p.679) que se detallan a continuación:

- I. Proceso primario: Los residuos plásticos se reincorporan al ciclo de calentamiento del proceso para producir productos similares.
- II. Proceso secundario: Conocido también como reciclaje mecánico, consiste en reextruir, procesar, convertir y mezclar los residuos plásticos con nuevos polímeros.
- III. Proceso terciario: A través de un reciclaje químico se degradan los residuos plásticos en sus monómeros o productos químicos básicos para la producción de polímeros y petroquímicos, obteniendo productos útiles como combustibles.
- IV. Proceso cuaternario: Se fundamenta en la combustión de los residuos plásticos para la recuperación de energía en forma de calor, electricidad y vapor.

1.6.4. Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico que se suscita a temperaturas entre 300 °C y 800 °C, en el cual se fraccionan las cadenas hidrocarbonadas de un material orgánico por acción del calor en una atmósfera completamente inerte, es decir, en total ausencia de oxígeno por lo que no se producen reacciones de combustión. Al final del proceso se obtiene una mezcla de productos en diferentes estados de fase, coexistiendo líquidos, gas de síntesis y residuos de carbón, que representan combustibles valiosos (Zhang et al., 2019, p.196).

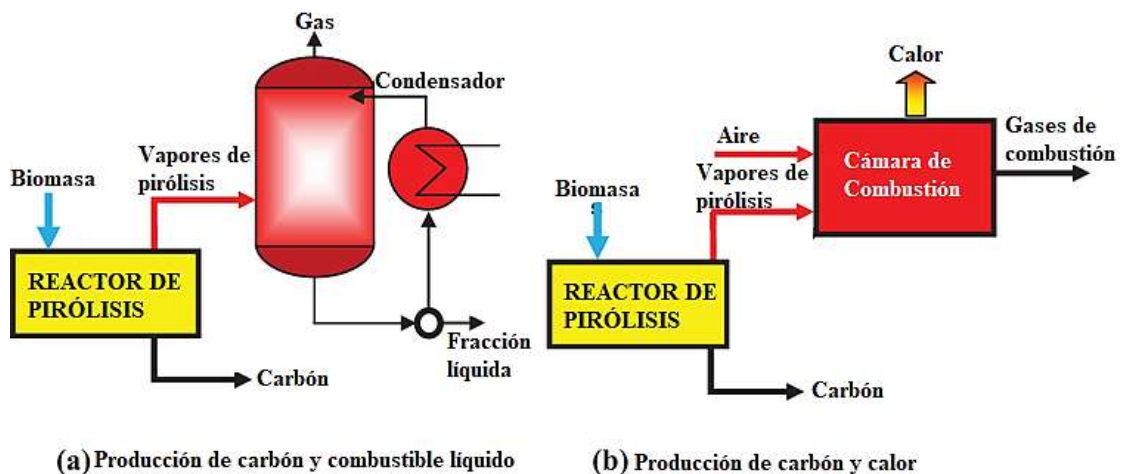
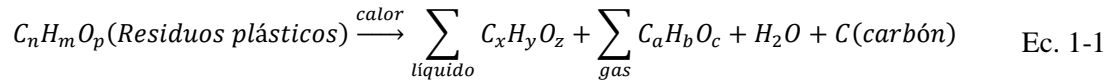


Figura 4-1: Diagrama general del proceso de Pirólisis térmica.

Fuente: (Chowdhury et al., 2017, p.5).

Este proceso representa una técnica del reciclaje terciario de plásticos, que descompone los polímeros de alto peso molecular en una amplia gama de moléculas encadenadas más pequeñas, usando temperaturas elevadas y controlando el flujo y la presión de calor de la reacción, para generar combustibles provenientes de la gestión de residuos plásticos que puedan usarse como alternativa al suministro actual de energía de combustibles de fuentes no renovables como el

petróleo (Al-Salem, 2018, p.171). La reacción general de la pirólisis de residuos plásticos viene dada por la siguiente ecuación:



La técnica implica la ruptura de los enlaces poliméricos de estos compuestos, por lo cual es necesario garantizar el suministro suficiente de calor al material, ya que esto generalmente determina la velocidad de reacción. El rendimiento de los productos varía ampliamente dependiendo de los polímeros o mezclas de polímeros utilizados como materia prima y de las condiciones de proceso. Por lo general, tanto los compuestos líquidos como los gaseosos son mezclas de varios compuestos diferentes, incluidas algunas impurezas indeseables, la fracción líquida contiene con frecuencia enlaces carbono – hidrógeno y aditivos como antioxidantes, agentes y estabilizadores UV, mientras que en el carbón incorpora rellenos, pigmentos y cenizas. (Buekens, 2006, p.4).

La proporción de los productos de esta reacción son influenciados considerablemente por los parámetros de funcionamiento como la temperatura o la velocidad de calentamiento. La variación de estas condiciones de proceso provoca distintos resultados de la pirólisis de residuos plásticos, donde las velocidades de calentamiento lentas combinado con una baja temperatura final, típicas de una pirólisis lenta, conducen a la formación de sólidos en mayor proporción, en contraste con una pirólisis rápida (o flash), que opera a altas velocidades de calentamiento en un menor tiempo de residencia, maximizando así el rendimiento de productos líquidos y gaseosos (Itskos et al., 2016, p.409).

Tabla 3-1: Resultados obtenidos de las diferentes tecnologías de pirólisis

Pirólisis	Condiciones de operación		Resultados
Pirólisis lenta	Temperatura	300 - 700 °C	Líquido: ~30% en peso Carbón: ~35% en peso Gases: ~35% en peso
	Tiempo de residencia del vapor	10 - 100 min	
	Tasa de calentamiento	0,1 - 1 °C/s	
	Tamaño de la materia prima	5 - 50 mm	
Pirólisis rápida	Temperatura	400 - 800 °C	Líquido: ~50% en peso Carbón: ~20% en peso Gases: ~30% en peso
	Tiempo de residencia del vapor	0,5 - 5 s	
	Tasa de calentamiento	10 - 200 °C/s	
	Tamaño de la materia prima	< 3 mm	
Pirólisis flash	Temperatura	800 - 1000 °C	Líquido: ~75% en peso Carbón: ~12% en peso Gases: ~13% en peso
	Tiempo de residencia del vapor	< 5 s	
	Tasa de calentamiento	> 1000 °C/s	
	Tamaño de la materia prima	< 0,2 mm	

Fuente: (Zhang et al., 2019, p.194).

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

La pirólisis de plásticos post consumo como tratamiento térmico se ha convertido en la actualidad en un tema de interés, por la obtención de productos intermedios más pequeños, aplicables como combustibles o materias primas para la industria petroquímica (Niksiar et al., 2015, p.422). Las ventajas de la pirólisis comparado con otras tecnologías termoquímicas como la combustión o la licuefacción es muy amplia, así por ejemplo, el combustible líquido que es el producto de mayor interés presenta un rendimiento de aproximadamente el 75% con una composición alto en carbono y bajo en nitrógeno y azufre en un tiempo de residencia relativamente corto, lo que disminuye el costo operativo, además el producto deseado podría ser producido ajustando los datos operativos y puede almacenarse o transportarse fácilmente (Zhang et al., 2019, p.201).

1.6.4.1 Cinética y mecanismo de pirólisis

La pirólisis es el procedimiento experimental más usado para estudiar la cinética de degradación de polímeros, sin embargo, dicha descomposición térmica representa un mecanismo complejo de radicales libres de tipo Rice-Herzfeld que puede describirse de la siguiente manera: para efectuar el agrietamiento térmico de los alcanos se inicia con la ruptura homolítica del enlace más débil de su cadena, en este caso, poseen enlaces C-C (335-356 kJ/mol) y enlaces C-H (385-410 kJ/mol) por lo cual se genera una serie de reacciones radicalarias en cadena.

Tabla 4-1: Productos de la degradación térmica de algunos polímeros

Resina	Modo de descomposición térmica	Productos a baja temperatura	Productos a alta temperatura
PE	Rotura aleatoria de la cadena	Ceras, aceites de parafina, α -olefinas	Gases y aceites ligeros
PP	Rotura aleatoria de la cadena	Vaselina, olefinas	Gases y aceites ligeros
PVC	Eliminación de HCl de la cadena, deshidrogenación de cadena y ciclización	HCl (< 300°C), benceno	Tolueno (< 300°C)
PS	Combinación de descomprimir y ruptura de cadena formando oligómeros	Estireno y sus oligómeros	Estireno y sus oligómeros
PMMA	Descompresión	MMA	Menos MMA, más descomposición
PTFE	Descompresión	Monómero	TFE
PET	Transferencia de β -hidrógeno, reordenamiento y descarboxilación	Ácido benzoico y tereftalato de vinilo	
PA-6	Descompresión	Caprolactama	

Fuente: (Zhang et al., 2019, p.205).

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

1.6.5. Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos son expresiones matemáticas que se basan en la evaluación de las constantes cinéticas $k(T)$ de las reacciones químicas utilizadas para simular los procesos de conversión termoquímica (gasificación, pirólisis). Estas constantes se pueden calcular mediante el análisis termogravimétrico. TGA permite evaluar los parámetros cinéticos de Arrhenius, es decir, la energía de activación y el factor preexponencial, necesarios para la determinación de la velocidad constante de una reacción química mediante la expresión matemática de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 1-2}$$

Donde E_a es la energía de activación en kJ mol^{-1} , T es la temperatura absoluta en Kelvin, R es la constante del gas ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y A es el factor preexponencial (min^{-1}).

Existen métodos no isotérmicos, basados en múltiples velocidades de calentamiento que son muy fiables para la evaluación de los parámetros cinéticos. Entre los métodos no isotérmicos, se encuentran los métodos isoconversales, que suponen constante el grado de conversión α , y, en consecuencia, la velocidad de reacción depende exclusivamente de la temperatura de reacción (Gagliano et al., 2016, p.47).

En el método isoconversional no isotérmico, utilizando diferentes velocidades de calentamiento lineal ($\beta = dT dt^{-1}$), la ecuación de descomposición térmica de Arrhenius se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad \text{Ec. 3-1}$$

Donde α puede expresarse como la fracción de masa descompuesta, así:

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad \text{Ec. 4-1}$$

Donde: m_i , m_a y m_f son masas inicial, real y final, respectivamente.

El análisis TGA evalúa la pérdida de masa, por volatilización, en función de la temperatura o el tiempo. La primera derivada de la curva termogravimétrica, denominada DTG, permite calcular la velocidad máxima de reacción y seleccionar las temperaturas / rangos de conversión correctos para el cálculo de los parámetros cinéticos, que deben incluirse como datos de entrada en los modelos cinéticos (Gagliano et al., 2016, p.49).

1.6.5.1 Métodos isoconversionales no isotérmicos

- *Método ASTM-E698*

Este método es adecuado para una reacción de un solo paso y se puede presentar así:

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} (1 - \alpha) \quad \text{Ec. 5-1}$$

- *Método de Flynn-Wall y Ozawa (FWO)*

El método anterior no es cuantitativamente apropiado para reacciones de múltiples pasos. El método FWO propone los cálculos de las variaciones de la energía de activación en términos de diferentes curvas termogravimétricas lineales usando el método de análisis isoconversional integral. La energía de activación se puede calcular trazando el logaritmo natural de las velocidades de calentamiento ($\ln\beta$) versus $\frac{1}{T}$ que representa una relación lineal con un valor dado α a diferentes velocidades de calentamiento como en la siguiente ecuación (Osman et al., 2020, p. 15).

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{A E_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. 6-1}$$

Donde: $g(\alpha)$ es constante a un valor dado de α

- *Método Kissinger-Akahira-Sunose:*

En este método, la energía de activación se puede calcular trazando el logaritmo natural de βT^{-2} versus la inversa de la temperatura como se muestra a continuación (Osman et al., 2020, p.16).

$$\frac{\ln\beta}{T^2} = \ln\left[\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. 7-1}$$

1.6.5.2 Métodos isoconversionales isotérmicos

- *Método isotérmico de Friedman*

El método de Friedman asume que la descomposición térmica es independiente de la temperatura, pero depende del progreso de la reacción (velocidad de pérdida de masa), por lo tanto, $f(\alpha)$ es constante en cualquier α dado (Osman et al., 2020, p.20). Al tomar el logaritmo natural de ambos lados de la Ec. 5-2, se obtiene la Ec. 8-2. Por lo tanto, al trazar $\ln\beta \frac{d\alpha}{dT}$ versus la inversa de la temperatura, la energía de activación se puede calcular a partir de la pendiente $\frac{E_a}{R}$:

$$\ln\beta \frac{d\alpha}{dT} = \ln[A f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ec. 8-1}$$

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Diseño de la investigación

La presente investigación tiene un enfoque experimental porque se someterá el polietileno tereftalato (PET) reciclado a un proceso de despolimerización, aplicando diferentes velocidades de calentamiento en atmósfera inerte para determinar la influencia de su composición sobre parámetros cinéticos como la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A). En relación a la cronología de los hechos, la investigación es de tipo prospectivo puesto que los datos se registrarán a medida que se van obteniendo. Adicionalmente, según la secuencia temporal, la investigación aborda un diseño transversal debido a que el análisis de la cinética de reacción de la pirólisis térmica del polietileno tereftalato se realiza en el periodo 2021.

2.2. Tipo de investigación

Aplicativa: puesto que la investigación parte del conocimiento obtenido a partir de estudios previos y está encaminada en el análisis cinético del polietileno tereftalato (PET) recuperado de los residuos orgánicos urbanos para ser valorados y aprovechados energéticamente. La investigación pretende brindar la información necesaria para escalar el proceso de pirólisis térmica del PET en una planta piloto.

Experimental: debido a que se basa en pruebas realizadas en un entorno de laboratorio con la finalidad de demostrar que los parámetros cinéticos de la pirólisis térmica del polietileno tereftalato reciclado se pueden determinar a partir de análisis termogravimétricos y los modelos cinéticos.

Cuantitativa: ya que se parte de una recopilación sistemática de datos cuantificables para desarrollar los modelos cinéticos y el uso de técnicas estadísticas para comparar y determinar el modelo que se ajusta mejor a la cinética del proceso de despolimerización del polietileno tereftalato (PET) reciclado.

2.3. Métodos y técnicas de investigación

Método deductivo: la investigación busca profundizar en el conocimiento de la cinética de la pirólisis térmica del polietileno tereftalato reciclado, a fin de determinar las condiciones óptimas de operación para una planta piloto a escala de laboratorio que utilice estos residuos para generar combustibles.

Método analítico: el proceso de despolimerización del PET se analizará desde un punto de vista cinético, térmico, químico y de difusión; con la finalidad de mejorar la comprensión del proceso pirolítico en un reactor.

2.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios

2.4.1. Técnicas de recolección de datos

Datos primarios:

- Ensayos experimentales
- Observación directa de las curvas TGA y DTG

Datos secundarios:

- Revisiones bibliográficas en libros y artículos de revistas científicas.
- Entrevistas con expertos en cinética química y termodinámica

2.4.2. Instrumentos de recolección de datos primarios y secundarios

- Mettler Toledo TGA-1 STAR System
- Perkin Elmer Espectrofotómetro FT-IR
- Microsoft Excel.

2.5. Población y muestra

2.5.1. Tamaño de la muestra

Considerando que el polietileno tereftalato (PET) reciclado como la población de estudio que se encuentra almacenado en los centros de reciclaje, la muestra representativa se tomará en función de la masa total de la población y considerado al cuarteo como una técnica para reducir el tamaño de la muestra según lo dispuesto en la norma técnica ecuatoriana NTE INEN-ISO 15528.

2.6. Planteamiento de la hipótesis

Los parámetros cinéticos de la pirólisis térmica del polietileno tereftalato reciclado se pueden determinar a partir de un análisis termogravimétrico de las muestras.

2.7. Identificación de variables

Para el presente estudio quedará definido como constante la atmosfera inerte del análisis termogravimétrico con un flujo de nitrógeno de 30 mL min^{-1} .

2.7.1. Variables independientes

- Composición química del polietileno tereftalato reciclado
- Tasa de calentamiento
- Temperatura
- Peso de la muestra

2.7.2. Variables dependientes

- Temperatura máxima de pirólisis
- Energía de activación
- Factor preexponencial

2.8. Procedimiento experimental

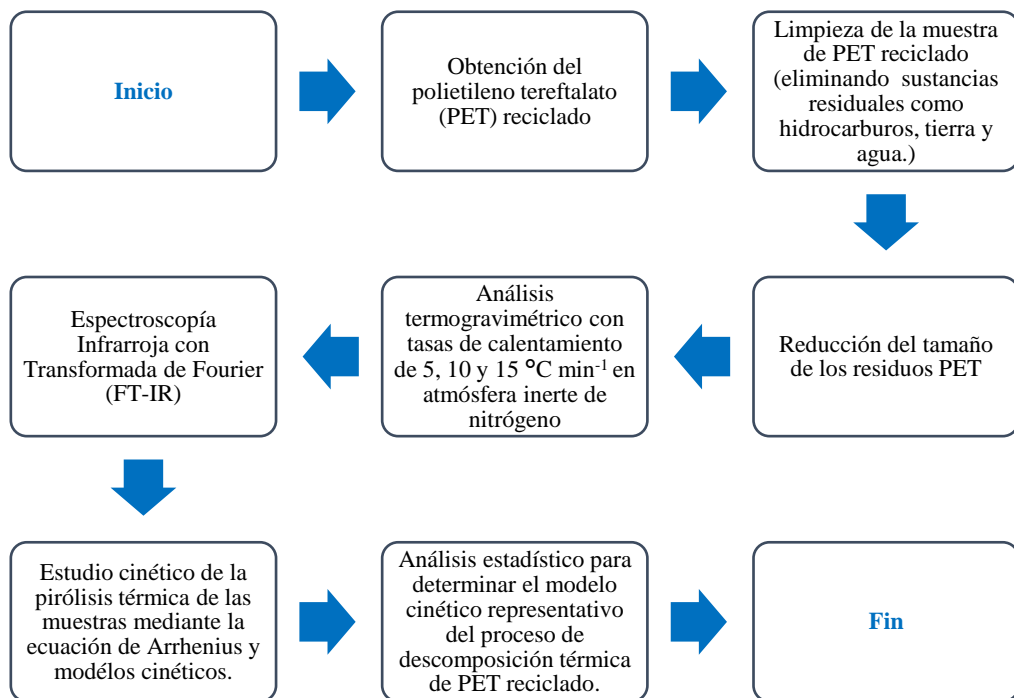


Figura 1-2: Procedimiento experimentales de la investigación

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

2.8.1. Análisis Termogravimétricos

Previo ingreso de la muestra de polietileno tereftalato reciclado en la termobalanza, es necesario realizar la reducción de tamaño hasta un diámetro de partículas de aproximadamente 1 mm, en este caso se realizó de forma manual utilizando un bisturí.

Para los análisis termogravimétricos se empleó el equipo TGA 1 STAR System Mettler Toledo de la Universidad Central del Ecuador (UCE). Se realizaron tres análisis termogravimétricos de la muestra de polietileno tereftalato con tasas de calentamiento de 5, 10 y 15°C min⁻¹ en una atmósfera inerte con un flujo de nitrógeno de 30 mL min⁻¹.

El comportamiento de la pérdida de masa respecto al tiempo se puede observar a través de las curvas termogravimétricas. Además, el material también puede ser evaluado cinéticamente a través de la pérdida de masa respecto a la temperatura, tal como se observa en la curva termogravimétrica derivativa (DTG); el análisis de estos termogramas permite proponer modelos cinéticos que describan el comportamiento de la pirólisis térmica en los residuos de polietileno tereftalato (Donoso, 2019, p.33).

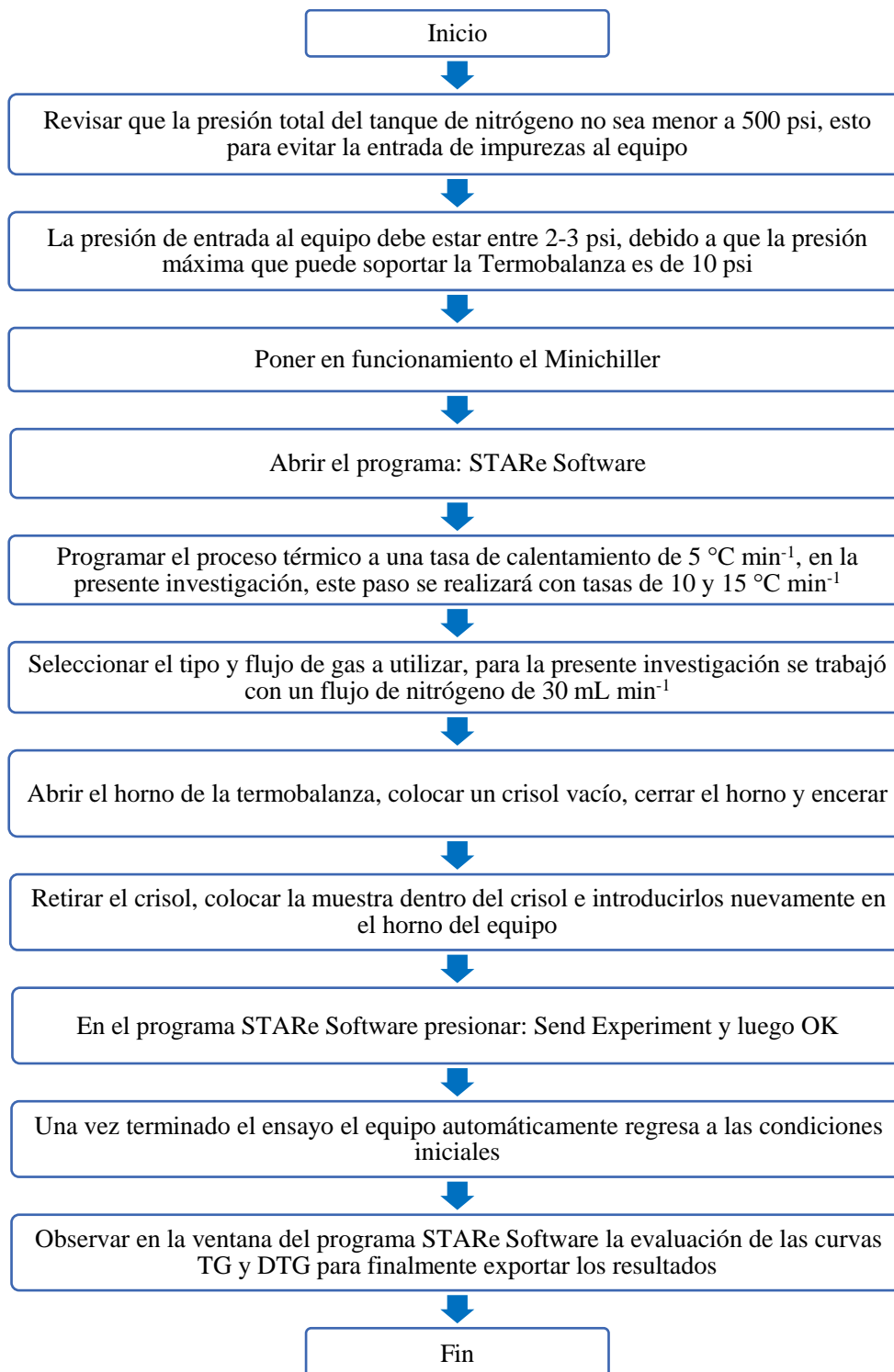


Figura 2-2: Procedimiento para el análisis termogravimétrico en la UCE

Fuente: (Donoso, 2019, p.33).

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

2.8.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) para identificar los principales componentes en los residuos de polietileno tereftalato reciclado. Previamente, las muestras del PET reciclado fueron reducidas de tamaño a 1mm aproximadamente para el análisis. Los espectros IR se midieron utilizando el espectrofotómetro de infrarrojo del laboratorio de análisis instrumental de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, como se describe a continuación:

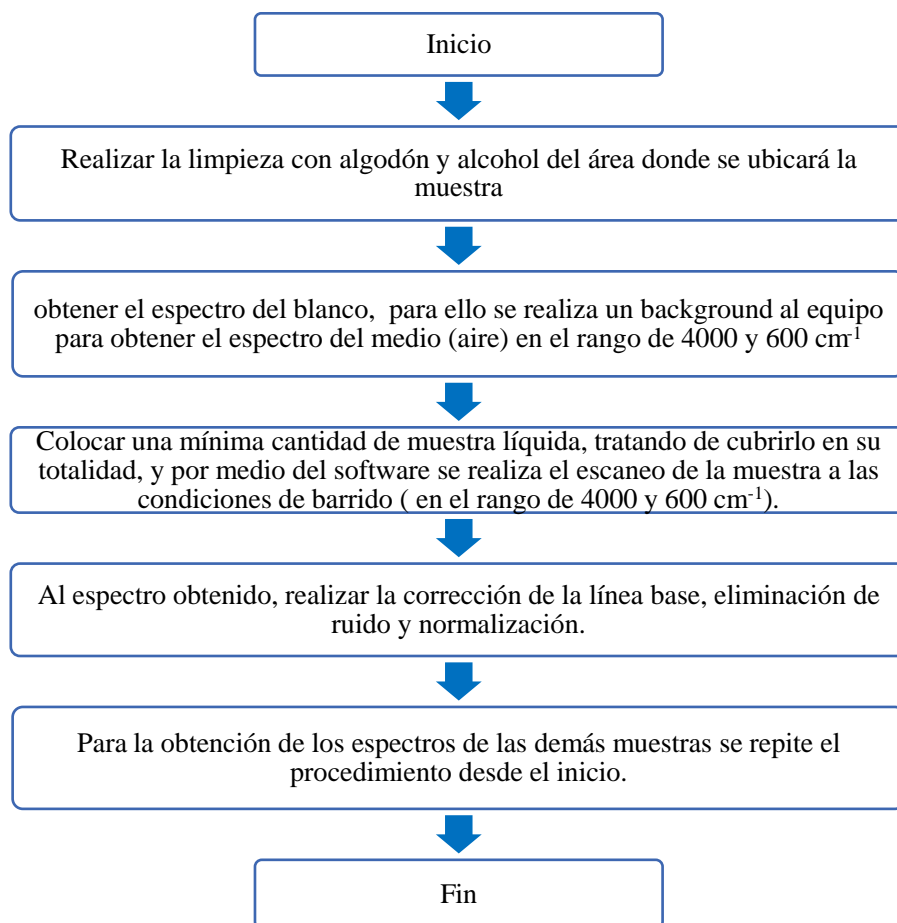


Figura 3-2: Procedimiento de la técnica de espectroscopía infrarroja FT-IR

Fuente: (Donoso, 2019, p.36).

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Espectroscopía de infrarrojo

El estudio de la composición química del polietileno tereftalato reciclado se realizó mediante la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) con la finalidad de identificar aditivos e impurezas que puedan modificar el comportamiento cinético del PET durante la pirólisis térmica.

El polietileno tereftalato (PET) es un poliéster saturado compuesto por sus materias primas constituyentes: ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) o tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG) (Han, 2019, p.85). Durante su ciclo de vida, incluidos los procesos de reciclaje, el PET puede estar expuesto a diferentes agentes, como temperatura, cizallamiento mecánico e impurezas. La degradación de este material está directamente relacionada con el impacto en sus propiedades fisicoquímicas, principalmente debido a la reducción de la masa molar (Silva et al., 2020, p.3). Por tanto, en su elaboración se utilizan aditivos como alternativa para mejorar las propiedades del polímero y prolongar su vida útil (Hahladakis et al., 2018, p.180).

Gooneie et al. (2019) describe diferentes aditivos utilizados durante el proceso de producción del PET; entre ellos, diferentes estabilizadores térmicos, la mayoría a base de metales, como el mercaptido de butilestaño, el mercapturo de antimonio y el ftalato de plomo; captadores de radicales y compuestos de protección de extremos de cadena como los ácidos p-aminobenzoico, 3,5-dihidroxibenzoico y 4-hidroxibenzoico son algunos ejemplos de estos estabilizadores. Además, compuestos organofosforados como trifenilfosfato, trifenilfosfito, ácido fosfórico también se utiliza para controlar la degradación térmica.

La espectroscopia FT-IR ha demostrado ser una técnica eficaz y fiable para la identificación química de plásticos (Mecozi y Nisini, 2019, p.119). Este análisis proporciona información para evaluar la influencia de estos componentes sobre la temperatura máxima de degradación térmica y demás parámetros cinéticos (Donoso, 2019, p.43). El espectro FT-IR de la muestra de polietileno tereftalato reciclado se observa en el Gráfico 1-3 y en la Tabla 1-3 se describen las bandas representativas de los espectros encontrados.

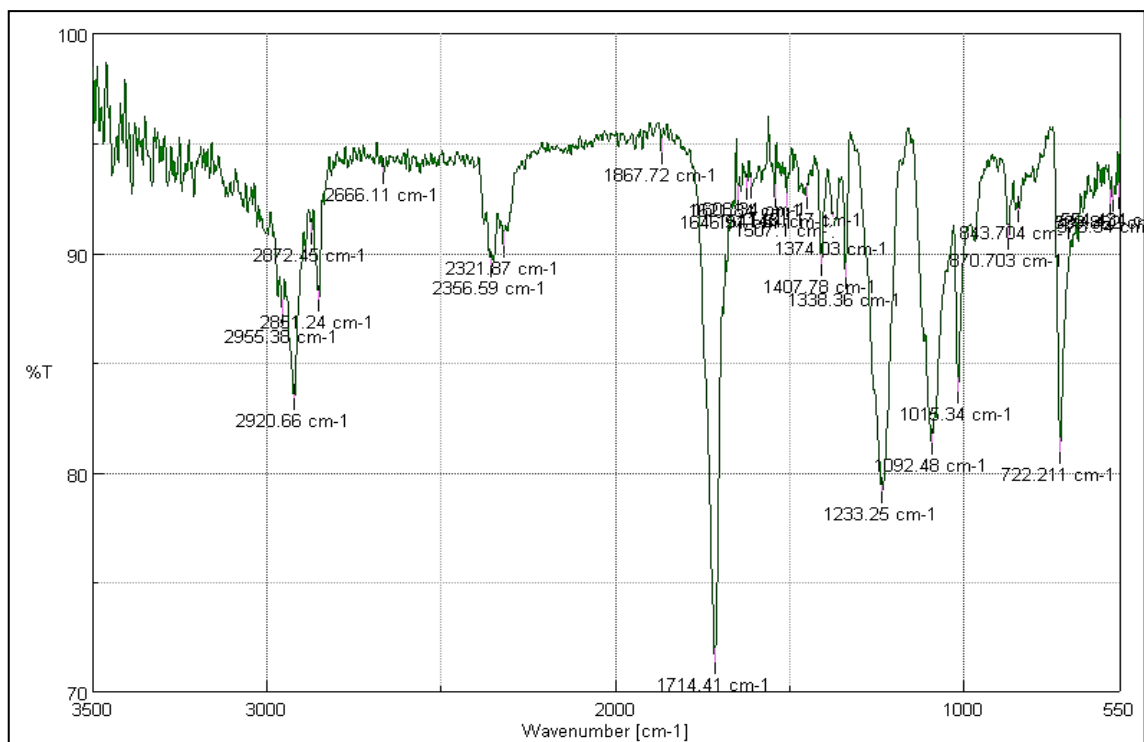


Gráfico 1-3: Espectro FT-IR de la muestra de polietileno tereftalato reciclado

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Tabla 1-3: Bandas representativas de la muestra de polietileno tereftalato reciclado.

Enlace/ Grupo Funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
-CH ₃ y -CH ₂ - compuestos alifáticos	2955.38
	2920.66
	2872.45
	2851.24
-NH ₃ aminas	2356.59
-C=O comp. carbonilos	1867.72
	1714.41
	1646.91
	1621.84
-C≡C; C ₆ H ₅ - (1600-1500) cm ⁻¹	1608.34
	1541.81
	1507.10
-CH ₂ en compuestos alifáticos	1451.17
	1407.78
	1374.03
	1338.36
-O=C-O-CH ₂ grupo éster	1233.25
	1092.48
	1015.34
grupos oxietileno	870.703
	843.704
-(CH ₂) _n grandes cadenas de metileno	722.211
Anillo en cicloalcanos	578.54
	569.862
	554.434

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Para identificar las bandas representativas de los espectros de la muestra de polietileno tereftalato reciclado se compararon los resultados con los espectros FT-IR principales de los grupos funcionales que caracterizan a los polímeros PET según Mecozzi y Nisini (2019), como se describe en la Tabla .

Tabla 2-3: Espectros FT-IR principales que caracterizan a los polímeros PET.

Enlace/ Grupo Funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramiento -C=O	1740–1710
Doblamiento -CH ₂	1470
Banda de giro izquierda -CH ₂	1370
Banda de giro trans -CH ₂	1340
Grupo C-C-O de estiramiento asimétrico unido a un anillo aromático	1250
Estiramiento del grupo C-O-C	1100
Grupos oxietileno de flexión izquierda	973
Grupos oxietileno de flexión Trans	898

Fuente: (Mecozzi y Nisini, 2019, p.120).

Según Lin et al. (2015) y Atkinson et al. (2016), tres grupos de bandas de absorción describen las características cristalinas y amorfas del PET. Las bandas con número de onda entre 898 y 973 cm⁻¹ pertenecen a las conformaciones de los grupos oxietileno. Otras bandas significativas son las de 1340 y 1370 cm⁻¹ relacionadas con las conformaciones del -CH₂ en los grupos éster del PET. Por último, el tercer par de bandas que caracterizan la cristalinidad en PET son las de ~1100 y ~1250 cm⁻¹ asignadas al ángulo de torsión en el grupo éster -O=C-O-CH₂ del PET. La banda cercana a 1714 cm⁻¹ pertenece al grupo carboxílico -C=O; esto guarda relación con los resultados de espectroscopia FTIR del PET puro realizado por Setiawan et al. (2020) quien describe la aparición del pico fuerte con absorción de casi 1713 cm⁻¹ debido a la presencia de -C = O en los grupos funcionales éster; durante la pirólisis térmica según Miandad et al. (2019) la degradación del PET sigue la ruptura aleatoria del enlace éster que da como resultado la formación de oligómeros.

3.2. Análisis Termogravimétrico (TG – DTG)

Para el análisis termogravimétrico de la muestra de polietileno tereftalato se seleccionaron tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹. Las gráficas TG a diferentes rampas de calentamiento se ilustran en el Gráfico 2-3. Los resultados muestran que la pirólisis ocurre dentro de un rango de temperatura de 400 a 470 ° C. Los resultados de Brems et al. (2011) también están en línea con los gráficos de TGA obtenidos, reportando que la pirólisis del PET a diferentes tasas de

calentamiento ($\beta = 3, 15, 50, 100$ y 120 K/min) inicia a 410 °C y se completa a 470 °C; Miandad et al. (2019) reportan que la degradación máxima en residuos plásticos como el polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS), polietileno (PE) y polipropileno (PP) se logra entre 420 y 490 °C.

En el ANEXO A se puede visualizar detalladamente para cada una de las rampas de calentamiento las gráficas tanto del TG como del DTG.

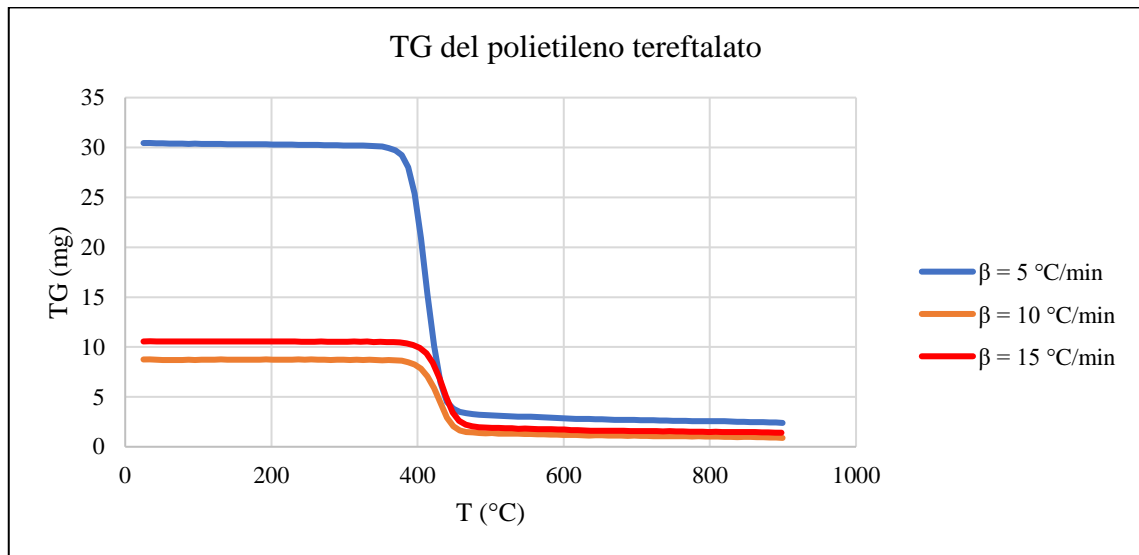


Gráfico 2-3: TG del polietileno tereftalato reciclado a $5, 10$ y 15 °C min^{-1}

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

El PET reciclado sigue una descomposición de un solo paso, como se observa en el Gráfico 2-3 la descomposición ocurre entre el rango de 400 a 470 , según Kim et al. (2006) esta descomposición corresponde a la presencia del enlace carbono-carbono que promueve el mecanismo de ruptura aleatoria con el aumento de temperatura. Para Dimitrov et al. (2013) esta degradación inicial del PET puede deberse a la presencia de algunas impurezas volátiles como el relleno aditivo (dietilenglicol) utilizado durante la síntesis del plástico.

La reacción de pirólisis produce un residuo carbonoso sólido o carbón, indicado en la gráfica TGA por un peso constante final luego de 470 °C. Según Brems et al. (2011) este carbón se compone del residuo orgánico de coquización de PET y representa hasta un 10% en peso de la carga de PET; a una temperatura más alta (600 °C) se produce una descomposición adicional del carbón.

La alta pérdida de masa en la pirólisis de PET se debe al alto contenido de materia volátil según lo informado por Lee et al. (2017), quien realiza el análisis termogravimétrico (TGA) de los residuos de PET con una tasa de calentamiento de 10 °C min^{-1} en atmosferas de N_2 y CO_2 , sus resultados describen una zona de desvolatilización distintiva entre 380 a 670 °C para la descomposición térmica del PET reciclado; denotando que un 85,7% en peso de los desechos de

PET se descompone en este rango; Oh et al. (2018) reporta una descomposición del 88,1%, mientras que Park et al. (2019) una descomposición del 91,6% durante la desvolatilización en la pirólisis térmica de PET. Según Lee et al. (2017), un 14.4% en peso de los residuos de PET permanecen después del análisis térmico a 900 C. Los resultados de los tres TGA realizados en esta investigación con tasas de calentamiento de 5,10 y 15 °C son muy consistentes con los resultados TGA reportados.

Además, entre los resultados obtenidos por Lee et al. (2017) se puede mencionar que la degradación de masa y la tasa de degradación térmica de los residuos de PET en atmosfera de N₂ y CO₂ son similares, demostrando la atmósfera del TGA no afecta físicamente en la pirólisis térmica de los residuos de PET.

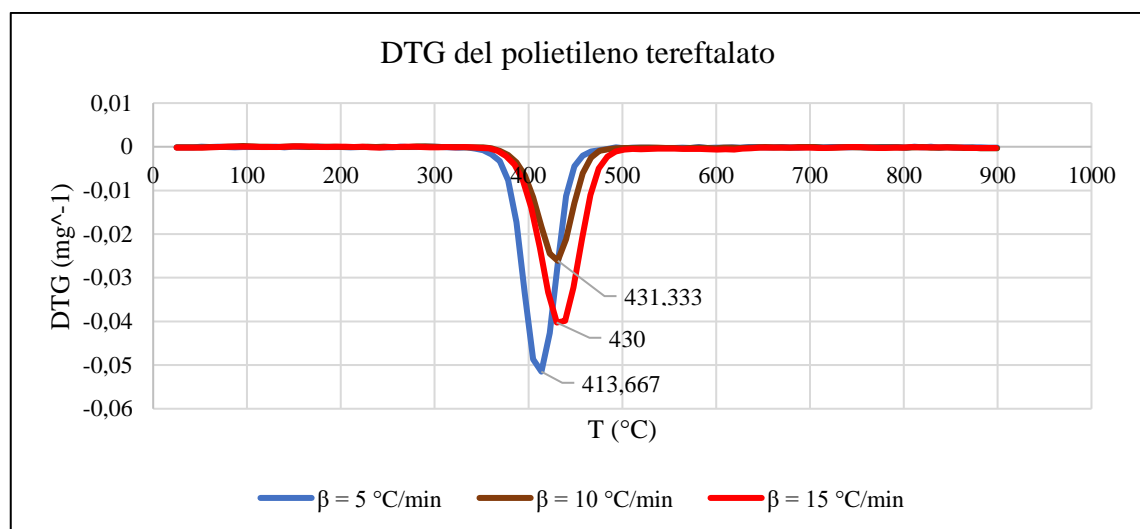


Gráfico 3-3: DTG del polietileno tereftalato reciclado a 5, 10 y 15 °C min⁻¹

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Las curvas DTG se ilustran en el Gráfico 3-3, en ella, a medida que aumenta la tasa de calentamiento ($\beta = 5, 10, 15 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$), los perfiles DTG cambian a temperaturas más altas ($T_{max} = 414, 430, 431 \text{ } ^\circ\text{C}$) respectivamente y, en consecuencia, aumenta la tasa máxima de pirólisis. Estos resultados concuerdan con estudios previos realizados por Dhahak et al (2019) donde las temperaturas máximas de pirólisis en los perfiles DTG ocurren a ($T_{max} = 424, 431, 452 \text{ } ^\circ\text{C}$) para velocidades de calentamiento de ($\beta = 5, 10, 20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$) respectivamente. Lim y Kim (2019) reportan temperaturas máximas de descomposición del PET de 406, 419 y 435 °C, obtenidas en sus curvas DTG a 5, 10 y 20 °C min⁻¹ respectivamente. Los resultados se contrastan con Dimitrov et al. (2013) que reporta una temperatura máxima de descomposición del PET virgen de ($T_{max} = 435 \text{ } ^\circ\text{C}$) a una velocidad de calentamiento de ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$).

Para Dhahak et al (2019), este cambio en los perfiles DTG se debe a una menor eficacia de transferencia de calor, lo que provoca un retraso en la velocidad de descomposición. La ventaja de las velocidades de calentamiento lentas es la cinética de reacción lenta, que hace posible

ignorar las limitaciones de transferencia de calor y masa. Además, las velocidades de calentamiento tienen un pequeño efecto sobre la masa residual final; Çepelioğullar et al. (2013) reporta que a tasas de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, la masa residual es aproximadamente el 15,1%. Mientras que a tasas de calentamiento entre $5 - 30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, la masa residual permanece estable, alrededor del 13%; Según Alongi et al (2013) esto se debe a la competencia entre las reacciones de condensación (carbonización) y de volatilización que tienen energías de activación similares a una velocidad de calentamiento relativamente baja.

3.2.1. Modelado cinético de la pirólisis térmica del polietileno tereftalato

Dado que los parámetros operativos pueden cambiar la composición del producto y alterar la vía de reacción, es importante utilizar el modelado cinético para ayudar a describir el mecanismo de reacción durante el craqueo térmico de los polímeros plásticos (Osman et al., 2020, p.2).

La pirólisis térmica del polietileno tereftalato ocurre en un solo paso, por lo tanto, para el modelo cinético sigue una reacción de primer orden como se describe en la ecuación 1-3. En el estudio cinético, primero se obtiene la curva de pérdida de peso del polímero durante el proceso de descomposición y luego, se calculan parámetros cinéticos como la energía de activación, temperatura máxima del proceso de pirólisis y el factor preexponencial.

$$-\frac{dm}{dt} = km^n \quad \text{Ec. 1-3}$$

Donde:

n : orden de reacción

k : coeficiente de velocidad de reacción

m : peso del polietileno tereftalato reciclado

t : tiempo de degradación

Los modelos cinéticos de Friedman, Kissinger – Akahira – Sunose y Flynn-Wall-Ozawa se utilizan en este estudio para calcular la energía de activación, el factor pre exponencial y la temperatura máxima de pirólisis para diferentes valores de conversión y con tasas de calentamiento de $5, 10$ y $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2.1.1 Modelo cinético de Friedman (FR)

En el modelo de Friedman para el proceso de pirólisis térmica del polietileno tereftalato se asume un método integral de primer orden. La pérdida de masa se obtiene mediante el coeficiente de conversión (x) en función de la cantidad de masa degradada, así:

$$x = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad \text{Ec. 2-3}$$

Donde:

x : orden de reacción

m_i : masa inicial

m_t : masa a un tiempo determinado de degradación

m_f : masa final

La energía de activación y el factor preexponencial se determinan mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 3-3}$$

Considerando a la pérdida de masa como una función de la conversión $f(x)$, donde $f(x) = (1-x)^n$. De modo que, expresando la degradación de masa de la ecuación 1-3, en función de la ecuación 2-3 y 3-3, se obtiene:

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

La pirólisis térmica del polietileno tereftalato se ensayó en condiciones dinámicas, es decir variando la temperatura a una tasa de calentamiento β en función del tiempo:

$$T = \beta t + T_0 \quad \text{Ec. 5-3}$$

Derivando en la ecuación 5-3, se obtiene:

$$dT = \beta dt \quad \text{Ec. 6-3}$$

Reemplazando la ecuación 3-3 y 6-3 en la ecuación 4-3, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dx}{(1-x)} = \frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad \text{Ec. 7-3}$$

Donde:

E_a : energía de activación (KJ mol^{-1})

A : factor preexponencial (s^{-1})

T : temperatura máxima de degradación (K)

R : constante universal de los gases ($0.008314 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

β : tasa de calentamiento (K s^{-1})

x : conversión respecto a la masa total degradada

Como el modelo de Friedman asume un modelo integral de primer orden, ambos miembros de la ecuación se integran considerando que $\frac{E}{RT} \gg 1$, así:

$$-\ln(1-x) = \left(\frac{A}{\beta}\right) \left(\frac{RT^2}{E_a}\right) \left(e^{-\frac{E_a}{RT}}\right) \quad \text{Ec. 8-3}$$

Aplicando logaritmo neperiano, se obtiene una expresión lineal de la forma $y = -mx+b$

$$\ln(-\ln(1-x)) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{ART^2}{\beta E_a}\right) \quad \text{Ec. 9-3}$$

La energía de activación, el factor preexponencial y la temperatura máxima de pirólisis se obtienen al graficar $y = \ln(-\ln(1-x))$ frente a $x = \frac{1}{T}$, mediante la pendiente se obtiene la energía de activación (E_a) y de la expresión de la ordenada al origen $b = \ln\left(\frac{ART^2}{\beta E_a}\right)$ se obtiene el factor pre exponencial (A).

En el Gráfico 4-3 se observa la regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la muestra de polietileno tereftalato aplicando tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹ y empleando la ecuación 9-3 del modelo cinético de Friedman.

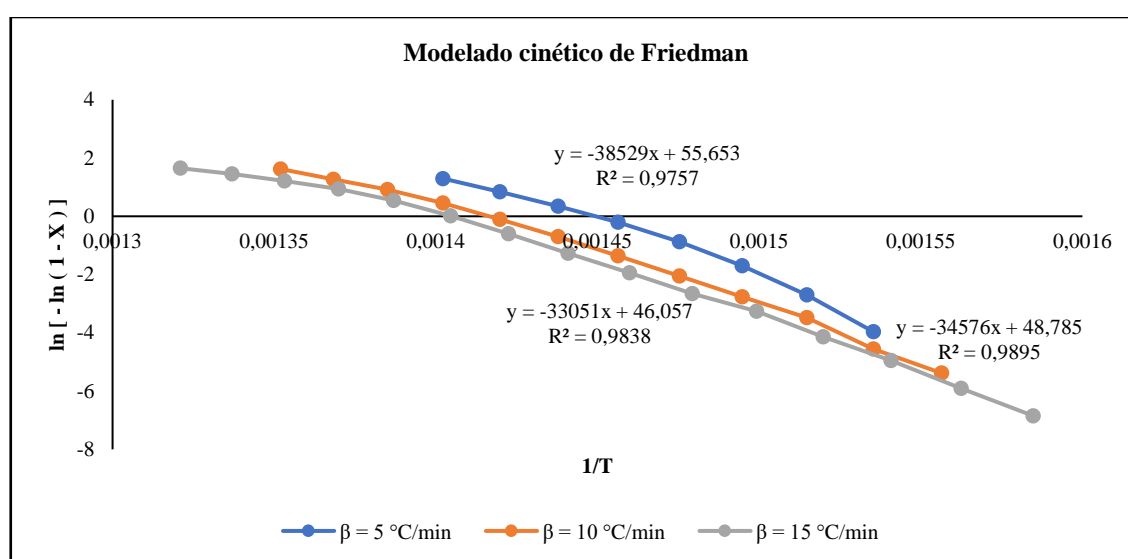


Gráfico 4-3: Regresión lineal del modelado cinético de Friedman a 5, 10 y 15 °C min⁻¹

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

En la Tabla 3-3 se observa la energía de activación y el factor pre exponencial, calculados a partir de la pendiente y ordenada en el origen, para cada regresión lineal con diferentes tasas de calentamiento.

Tabla 3-3: Parámetros cinéticos calculados a partir del modelo cinético de Friedman

Tasa de calentamiento	T (°C)	A (min ⁻¹)	Regresión lineal	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)
5 °C min ⁻¹	417	9,97x10 ²¹	$\ln[-\ln(1-x)] = -38529(1/T) + 55,653$	0,9757	320,33
10 °C min ⁻¹	430	1,79 x10 ¹⁹	$\ln[-\ln(1-x)] = -34576(1/T) + 48,785$	0,9895	287,46
15 °C min ⁻¹	435	1,66 x10 ¹⁸	$\ln[-\ln(1-x)] = -33051(1/T) + 46,057$	0,9838	274,79

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

De la Tabla 3-3, el coeficiente de determinación (R^2) es superior a 0,98 para tasas de calentamiento de 10 y 15 °C min⁻¹; aunque aplicando una tasa de calentamiento de 5°C se tiene un R^2 de 0,97; esto indica que los datos experimentales se ajustan de manera aceptable al modelo cinético de Friedman, corroborando que la reacción sigue un mecanismo de primer orden con una cinética que cumple con la ecuación de Arrhenius.

Sin embargo, en el Gráfico 5-3, se puede observar gráficamente la desviación del DTG experimental respecto al DTG calculado con el modelo de Friedman aplicando tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹, utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}(1 - x) \quad \text{Ec. 10-3}$$

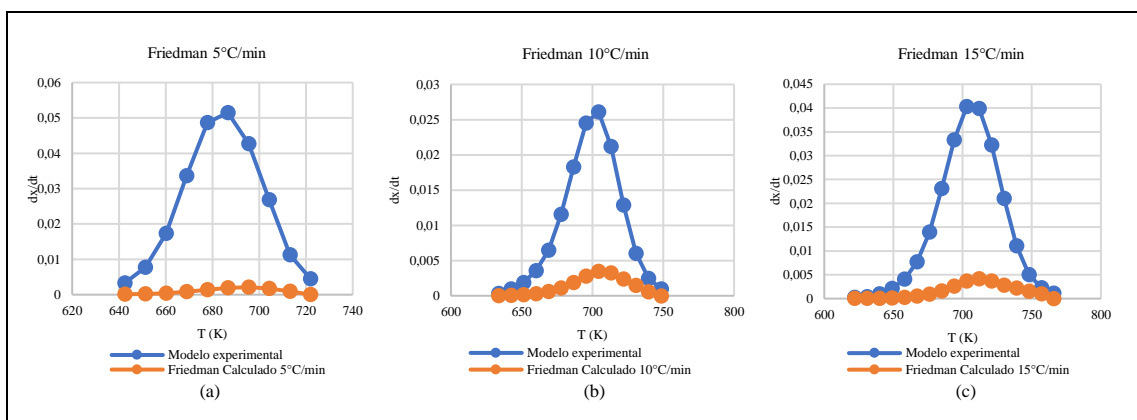


Gráfico 5-3: Desviación DTG con el modelo cinético de Friedman

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

La significativa variación entre los DTG experimental y calculado a las diferentes tasas de calentamiento, indica que es preciso efectuar un ajuste al modelo cinético de Friedman y considerar otras propuestas a fin de evaluar el modelo que se ajusta mejor a la cinética del proceso de pirólisis térmica del PET reciclado.

3.2.1.2 Modelo cinético de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)

Empleando la ecuación $\frac{dx}{dt} = k(T) f(x)$ que describe la pérdida de masa como función del tiempo para una tasa de calentamiento constante β , se sustituyó la constante de velocidad de reacción por la ecuación de Arrhenius, así:

$$\frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad \text{Ec. 11-3}$$

Integrando la ecuación 10-3 en condiciones iniciales de $x = 0$ a una temperatura $T = T_0$, se tiene:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-\frac{E_a}{RT})} dT \equiv \frac{AE_a}{\beta R} P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ec. 12-3}$$

Aplicando logaritmos se obtiene:

$$\ln g(x) = \ln\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) + \ln P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ec. 13-3}$$

Este modelo cinético emplea las aproximaciones realizadas por Coats-Redfern en 1964, donde

$$P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cong \frac{e^{(-\frac{E_a}{RT})}}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2}, \text{ sustituyendo en la ecuación 12-3:}$$

$$\ln \frac{g(x)}{T^2} = \ln\left(\frac{AR}{E_a\beta}\right) - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ec. 14-3}$$

De esta manera, para una reacción de primer orden, donde $g(x) = -\ln(1-x)$ al graficar $y = \ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right]$ frente a $x = \frac{1}{T}$; de la pendiente $m = -\frac{E_a}{R}$ se obtiene la energía de activación (E_a) y de la expresión de la ordenada al origen $b = \ln\left(\frac{AR}{E_a\beta}\right)$ se obtiene el factor pre exponencial (A).

En el Gráfico 6-3 se observa la regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la muestra de polietileno tereftalato aplicando tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹, considerando una reacción de primer orden, donde $g(x) = -\ln(1-x)$ y aplicando la expresión como se indica en la ecuación 14-3 para el modelo cinético de Kissinger – Akahira – Sunose.

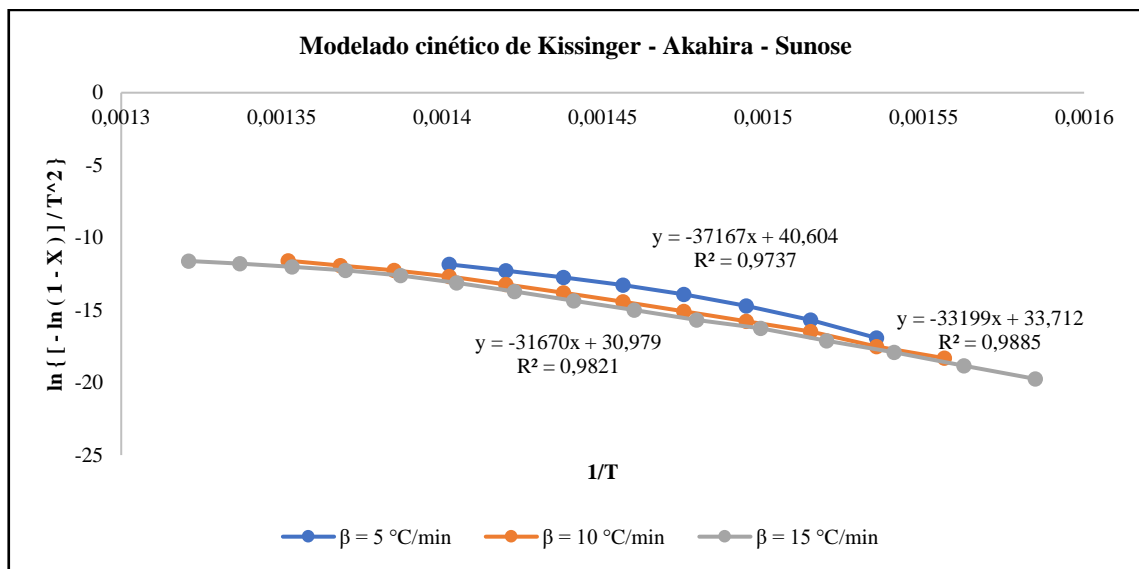


Gráfico 6-3: Regresión lineal del modelado cinético de KAS a 5, 10 y 15 °C min⁻¹

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

En la Tabla 4-3 se observa la energía de activación y el factor pre exponencial, calculados a partir de la pendiente y ordenada en el origen, para cada regresión lineal con diferentes tasas de calentamiento.

Tabla 4-3: Parámetros cinéticos calculados a partir del modelo cinético de KAS

Tasa de calentamiento	T (°C)	A (min ⁻¹)	Regresión lineal	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)
5 °C min ⁻¹	417	1,33 x10 ²¹	$\ln \{ [-\ln(1-x)] / T^2 \} = -37167 (1/T) + 40,604$	0,9737	309,006
10 °C min ⁻¹	430	2,42 x10 ¹⁸	$\ln \{ [-\ln(1-x)] / T^2 \} = -33199 (1/T) + 33,712$	0,9885	276,016
15 °C min ⁻¹	435	2,25 x10 ¹⁷	$\ln \{ [-\ln(1-x)] / T^2 \} = -31670 (1/T) + 30,979$	0,9821	263,304

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

En comparación con el modelo cinético de Friedman, los coeficientes de correlación (R²) de este nuevo modelo para cada una de las tasas de calentamiento han disminuido, siendo la tasa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ la que tiene el valor más bajo de 0.9737. Al analizar la variación de los parámetros cinéticos entre los dos modelos se puede deducir que ambos métodos son aptos para exponer la cinética de degradación térmica del PET reciclado.

El factor pre exponencial de la muestra de PET reciclado se asemeja al obtenido con el modelo cinético de Friedman debido a que ambos métodos se adaptan a la ecuación de Arrhenius; sin embargo, la energía de activación es el parámetro cinético que mayor variación presenta. En las tres tasas de calentamiento, la energía de activación disminuye respecto a los valores obtenidos con el método de Friedman, es decir, la aproximación de Coats-Redfern presenta un ajuste aceptable para la pirólisis térmica con tasas de calentamiento de 10 y 15 °C min⁻¹; sin embargo, para una tasa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ disminuye la confiabilidad de que el modelo cinético de KAS describa adecuadamente la pirólisis térmica experimental del PET reciclado.

En el Gráfico 7-3 se observa la desviación del DTG calculado frente al DTG experimental según el modelo cinético de Kissinger – Akahira – Sunose, esta desviación evidencia la necesidad de realizar un ajuste al modelo cinético y considerar otras propuestas a fin de evaluar el modelo que se ajusta mejor a la cinética del proceso de descomposición térmica.

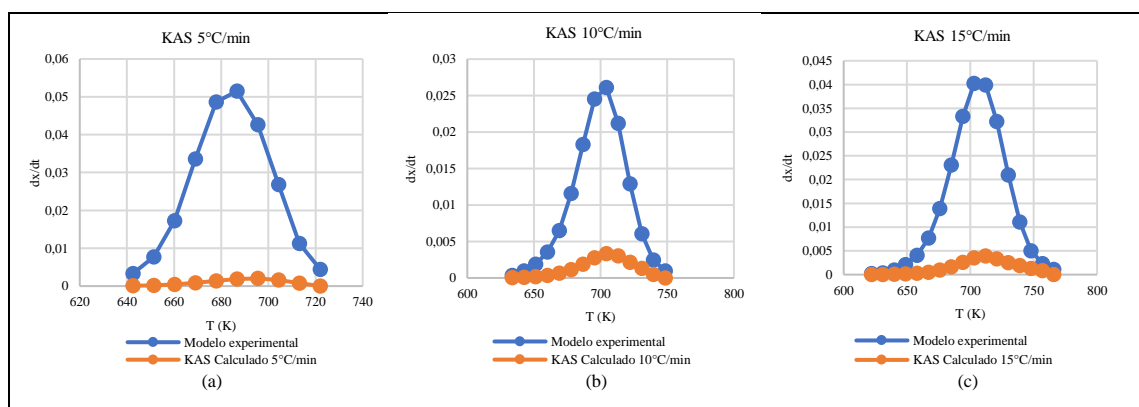


Gráfico 7-3: Desviación DTG con el modelo cinético de KAS

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

3.2.1.3 Modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Al igual que los métodos anteriores, este modelo cinético parte de la ecuación $\frac{dx}{dt} = k(T) f(x)$ y expresa la constante de velocidad de reacción mediante la ecuación de Arrhenius como se describe en la ecuación 13-3. Sin embargo, el método FWO emplea las aproximaciones realizadas por Doyle en 1961, donde $\ln P\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cong -5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT}$, y sustituyendo en la ecuación 13-3 se obtiene:

$$\ln g(x) = \ln\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ec. 15-3}$$

De esta manera, como para una reacción de primer orden, donde $g(x) = -\ln(1-x)$, al graficar $y = \ln(-\ln(1-x))$ frente a $x = \frac{1}{T}$; de la pendiente $m = -1.052 \frac{E_a}{R}$ se obtiene la energía de activación (E_a) y de la expresión de la ordenada al origen $b = \ln\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) - 5.331$ se obtiene el factor pre exponencial (A).

En el Gráfico 8-3 se observa la regresión lineal de la cinética de degradación térmica de la muestra de polietileno tereftalato aplicando tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹, considerando una reacción de primer orden, donde $g(x) = -\ln(1-x)$ y aplicando la expresión descrita en la ecuación 15-3 del modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa.

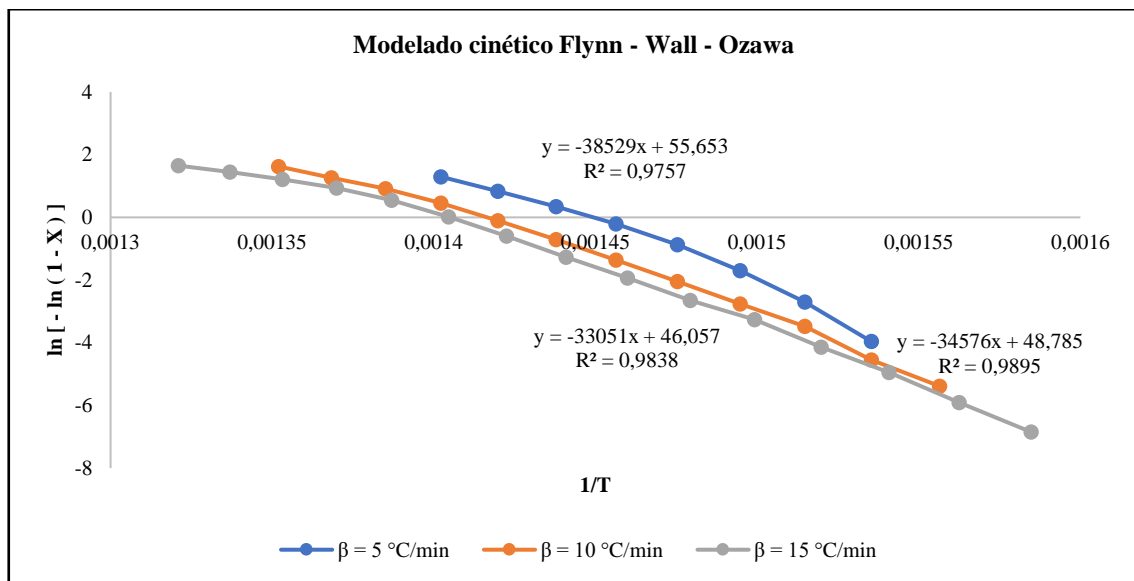


Gráfico 8-3: Regresión lineal del modelado cinético de FWO a 5, 10 y 15 °C min⁻¹

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

En la Tabla 5-3 se observa la energía de activación y el factor pre exponencial, calculados a partir de la pendiente y ordenada en el origen, para cada regresión lineal con diferentes tasas de calentamiento.

Tabla 5-3: Parámetros cinéticos calculados a partir del modelo cinético de FWO

Tasa de calentamiento	T (°C)	A (min ⁻¹)	Regresión lineal	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)
5 °C min ⁻¹	417	1,92 x10 ²⁴	ln [- ln (1 - x)] = -38529 (1/T) + 55,653	0,9757	304,496
10 °C min ⁻¹	430	3,52 x10 ²¹	ln [- ln (1 - x)] = -34576 (1/T) + 48,785	0,9895	273,255
15 °C min ⁻¹	435	3,25 x10 ²⁰	ln [- ln (1 - x)] = -33051 (1/T) + 46,057	0,9838	261,203

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Respecto a los modelos cinéticos anteriores, el modelo cinético 3 basado en el método de FlynnWall-Ozawa (FWO) presenta una disminución considerable en la energía de activación, debido a que la aproximación de Doyle es independiente del mecanismo de reacción (Donoso, 2019, p.61).

3.2.2. Análisis estadístico

La validación de los modelos cinéticos obtenidos, se realizó mediante parámetros estadísticos que permiten comparar los datos experimentales con los teóricos calculados con los métodos cinéticos propuestos.

3.2.2.1 Varianza total (σ^2)

Es aquella que refleja todas las variaciones existentes en las medidas de las variables dependientes, está constituida por la varianza intergrupos e intragrupos y se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\sigma^2 = \sigma_i^2 + \sigma_e^2 \quad \text{Ec. 16-3}$$

Donde:

σ_i^2 : varianza primaria o intergrupos

σ_e^2 : varianza error o intragrupos

- *Varianza primaria o intergrupos (σ_i^2)*

Representa una variación de medida en la variable dependiente que se ve influenciada por la manipulación de la variable independiente. La varianza intergrupos se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Ec. 17-3}$$

Donde:

x_i : media aritmética de cada grupo

\bar{x} : media aritmética general

N : número de grupos

- Varianza error o intragrupos (σ_e^2)

Representa la influencia de los factores aleatorios y se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\sigma_e^2 = \frac{1}{N} \sum (x_d - \bar{x})^2 \quad \text{Ec. 18-3}$$

Donde:

x_d : representa cada dato

\bar{x} : media aritmética del grupo

N : número de grupos

3.2.2.2 Función objetivo error (FOE)

La Función Objetivo Error es un valor que permite analizar el error total de los datos y minimizarlo. Mientras más se acerque a cero mejor ajuste tendrán los resultados experimentales con los teóricos (Saldarriaga, 2015, citado en Castro & Marín, 2017, p. 45). Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$FOE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{dx_{i,exp}}{dt} - \frac{dx_{i,cal}}{dt} \right)^2}{N} \quad \text{Ec. 19-3}$$

En la Tabla 6-3, Tabla 7-3 y Tabla 8-3 se observa la minimización de la función objetivo error, determinada a partir de la herramienta SOLVER ubicada en el complemento de Microsoft Excel-Datos para el ajuste de los tres modelos cinéticos. Las variables manipuladas en la minimización del error son: la energía de activación y el factor pre exponencial. Se consideró en todos los casos una reacción de primer orden y como restricción se fijó que la mayor pérdida de masa experimental sea igual a la mayor pérdida de masa del modelo cinético.

En la Tabla 6-3 se observa que el ajuste realizado al modelo cinético de Friedman permitió disminuir significativamente los valores de varianza desde 10^{-4} hasta 10^{-7} ; según Kerlinger (2002), esta disminución es un indicador de que la dispersión entre los datos experimentales y calculados es mínima.

Tabla 6-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del modelo cinético de Friedman

	A (min^{-1})	Ea (kJ/mol)	FOE
$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$9,97 \times 10^{21}$	320,33	$8,53 \times 10^{-4}$
Ajuste	$3,08 \times 10^{16}$	229,05	$1,41 \times 10^{-5}$
$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$1,79 \times 10^{19}$	287,46	$1,34 \times 10^{-4}$
Ajuste	$7,67 \times 10^{15}$	230,25	$6,36 \times 10^{-7}$
$\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$1,66 \times 10^{18}$	274,79	$3,24 \times 10^{-4}$
Ajuste	$3,18 \times 10^{14}$	210,73	$2,79 \times 10^{-6}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

A continuación, en los Gráfico 9-3 a Gráfico 11-3 se observa el desplazamiento mínimo entre el DTG experimental y el DTG del modelo cinético de Friedman luego de haber realizado el ajuste de minimización de errores.

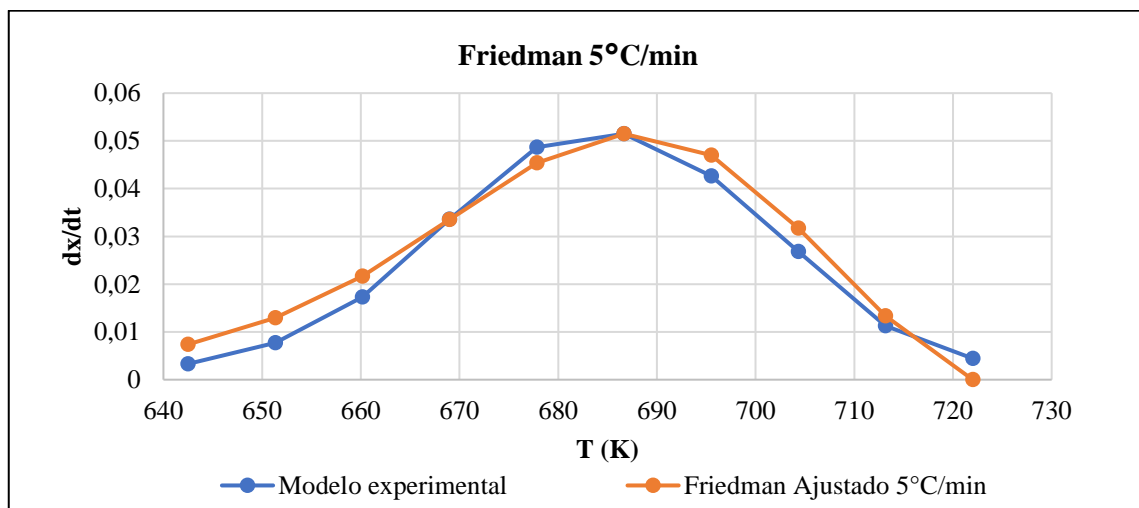


Gráfico 9-3: Ajuste modelo cinético de Friedman con $\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

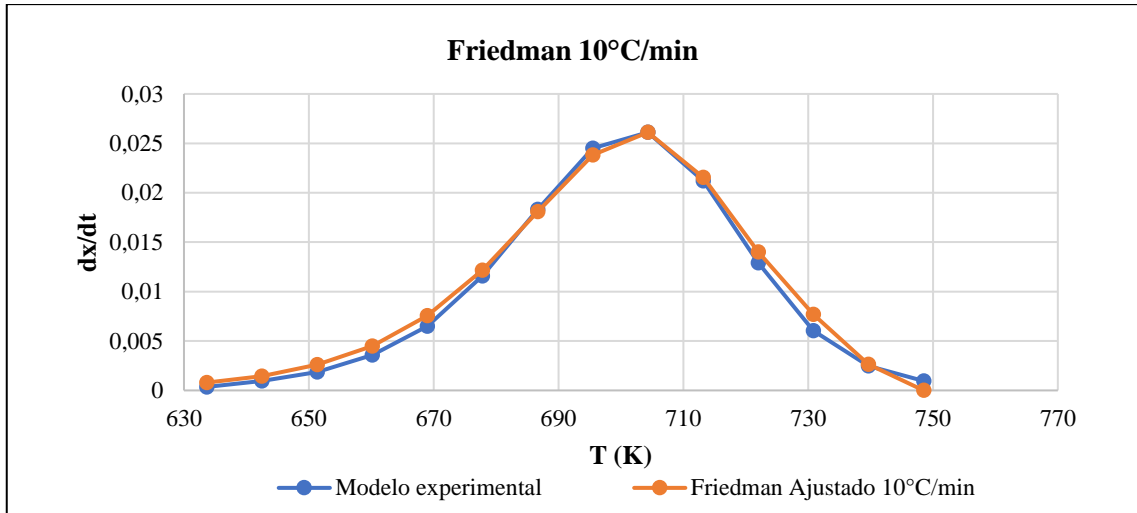


Gráfico 10-3: Ajuste modelo cinético de Friedman con $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

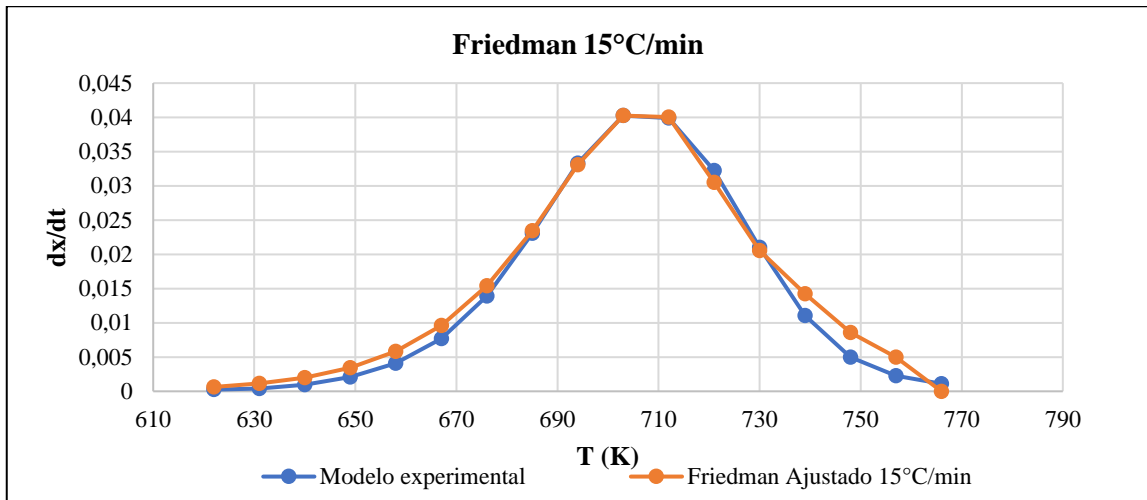


Gráfico 11-3: Ajuste modelo cinético de Friedman con $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Tabla 7-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del modelo cinético de KAS

	A (min^{-1})	Ea (kJ/mol)	FOE
$\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$1,33 \times 10^{21}$	309,01	$8,55 \times 10^{-4}$
Ajuste	$3,08 \times 10^{16}$	229,04	$1,41 \times 10^{-5}$
$\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$2,42 \times 10^{18}$	276,02	$1,35 \times 10^{-4}$
Ajuste	$7,67 \times 10^{15}$	230,25	$6,36 \times 10^{-7}$
$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$2,25 \times 10^{17}$	263,30	$3,27 \times 10^{-4}$
Ajuste	$3,18 \times 10^{14}$	210,73	$2,79 \times 10^{-6}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

En la Tabla 7-3 también se puede disminuir una varianza desde 10^{-4} hasta 10^{-7} en el ajuste del modelo cinético de KAS. A continuación, en los Gráfico 12-3 a Gráfico 14-3 se observa el desplazamiento mínimo entre el DTG experimental y el DTG del modelo cinético de KAS luego de haber realizado el ajuste de minimización de errores.

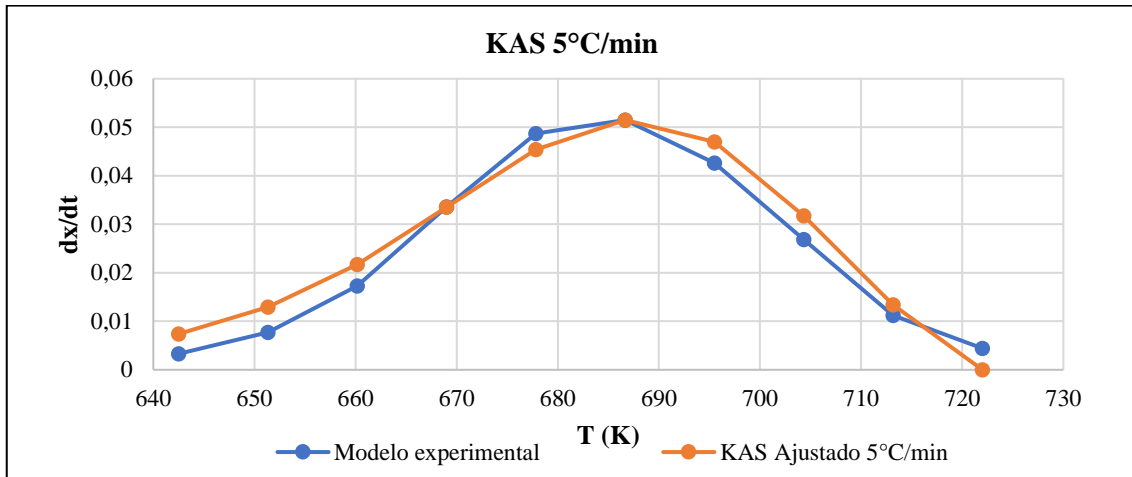


Gráfico 12-3: Ajuste modelo cinético de KAS con $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

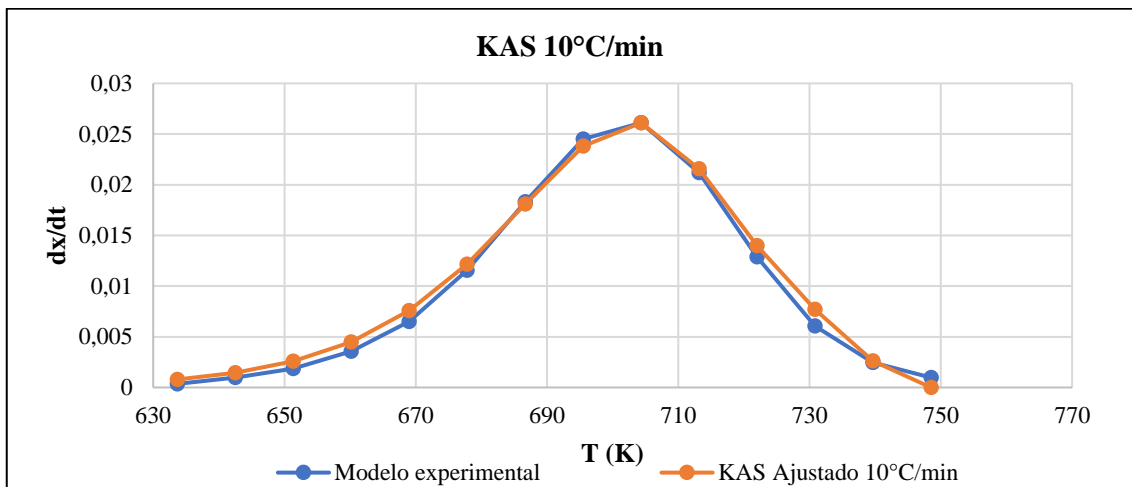


Gráfico 13-3: Ajuste modelo cinético de KAS con $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

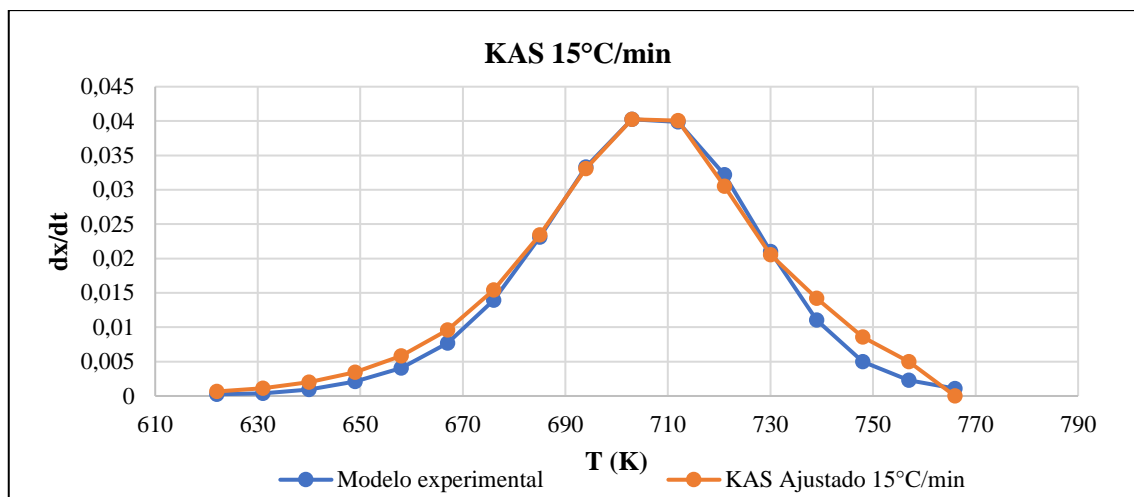


Gráfico 14-3: Ajuste modelo cinético de KAS con $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Tabla 8-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del modelo cinético de FWO

	A (min^{-1})	Ea (kJ/mol)	FOE
$\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$1,92 \times 10^{24}$	304,49	13,140453
Ajuste	$3,09 \times 10^{16}$	229,07	$1,41 \times 10^{-5}$
$\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$3,52 \times 10^{21}$	273,26	15,333784
Ajuste	$4,38 \times 10^{19}$	280,90	$6,28 \times 10^{-6}$
$\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$			
Modelo	$3,26 \times 10^{20}$	261,20	15,417680
Ajuste	$3,27 \times 10^{16}$	237,81	$8,42 \times 10^{-6}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

En la Tabla 8-3 se indica una varianza desde 10^{-5} hasta 10^{-6} en el ajuste del modelo cinético de FWO. A continuación, en los Gráfico 15-3 a Gráfico 17-3 se observa el desplazamiento mínimo entre el DTG experimental y el DTG del modelo cinético de FWO luego de haber realizado el ajuste de minimización de errores.

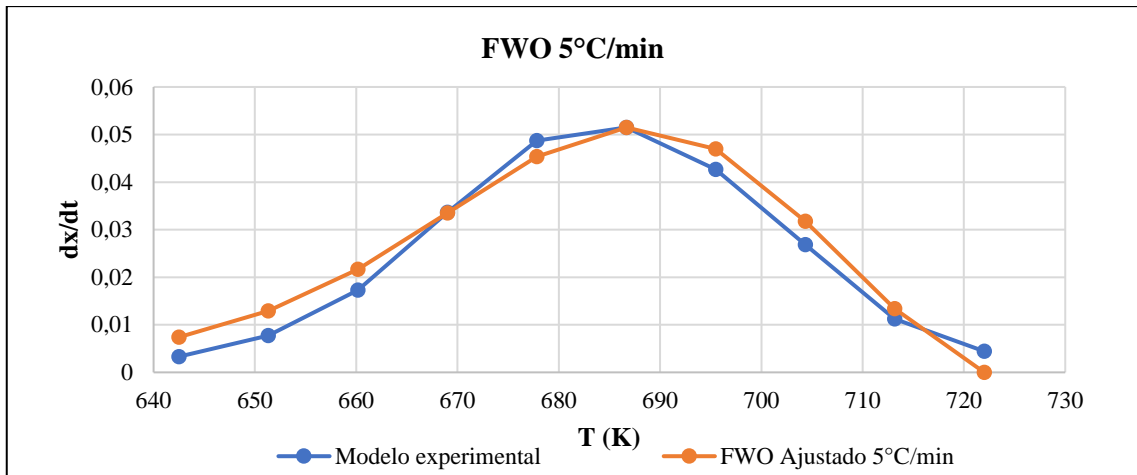


Gráfico 15-3: Ajuste modelo cinético de FWO con $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

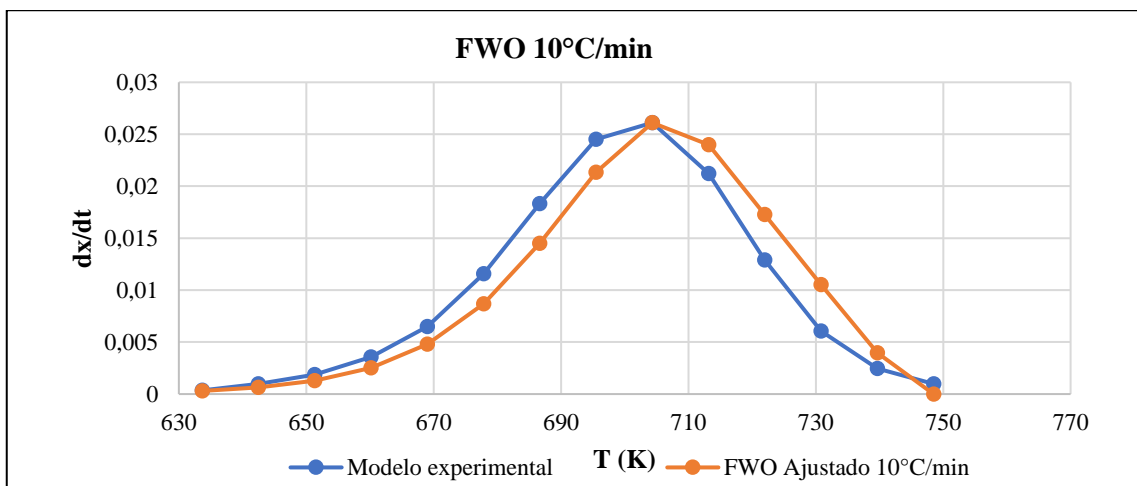


Gráfico 16-3: Ajuste modelo cinético de FWO con $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

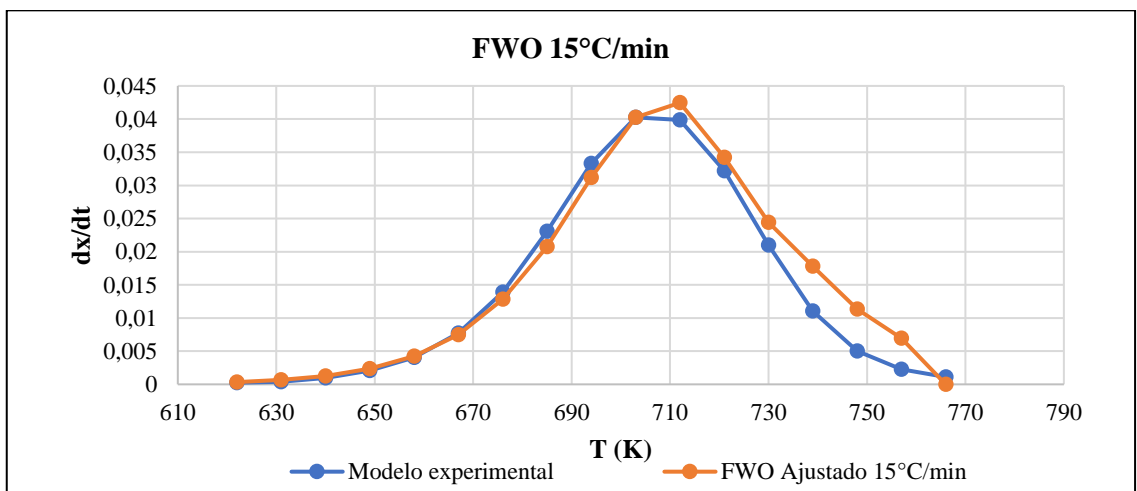


Gráfico 17-3: Ajuste modelo cinético de FWO con $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

3.2.2.3 Análisis de la varianza

Para analizar la varianza entre las medias de los datos experimentales y los datos calculados mediante los modelos cinéticos, se plantean dos hipótesis:

- Hipótesis nula: las medias son iguales o aceptables
- Hipótesis alternativa: las medias son diferentes

Aceptar la hipótesis nula indicará que los datos provienen de variables con medias similares, por tanto, no existirá una diferencia significativa entre los resultados experimentales y calculados. Para el análisis, se utiliza como criterio de decisión el nivel de significancia ($\alpha = 0,05$) y cuando el valor de p es inferior a este criterio, se rechaza la hipótesis nula.

A continuación, en los Gráfico 18-3 a Gráfico 20-3 se comparan los tres modelos cinéticos aplicando tasas de calentamiento de 5, 10 y 15 °C min⁻¹, con el propósito de identificar aquel que mejor ajuste presenta respecto a la degradación térmica experimental mediante un análisis de la varianza.

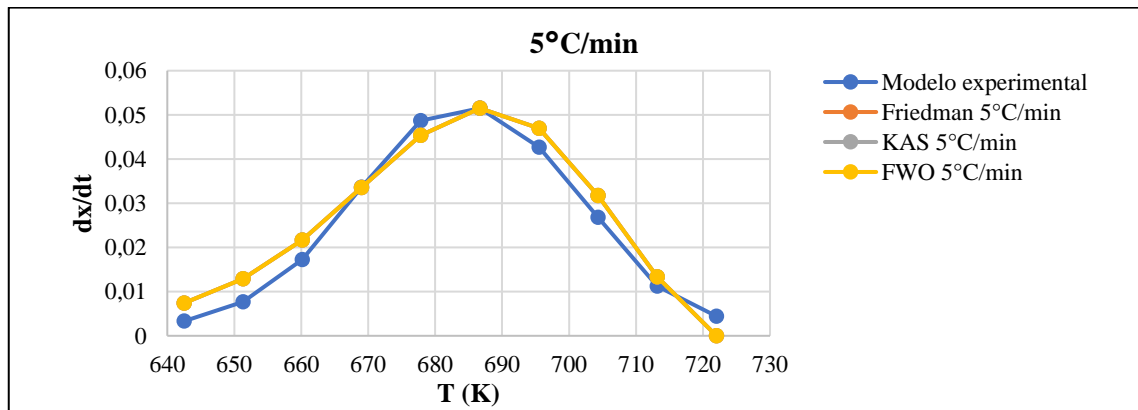


Gráfico 18-3: Comparativo DTG experimental con modelos cinéticos a $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Tabla 9-3: Varianza entre datos experimentales y ajustados para 5 °C min⁻¹

Variable	N	Media	Varianza	Desv. Estándar	Error Estándar	Valor p
EXPERIMENTAL	10	0,0247228	0,000343663	0,0185381	0,0058622	
FRIEDMAN	10	0,0264455	0,000325014	0,0180281	0,0057010	0,8355
KAS	10	0,0264456	0,000325012	0,0180281	0,0057009	0,8355
FWO	10	0,0264456	0,000324966	0,0180268	0,0057005	0,8358

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

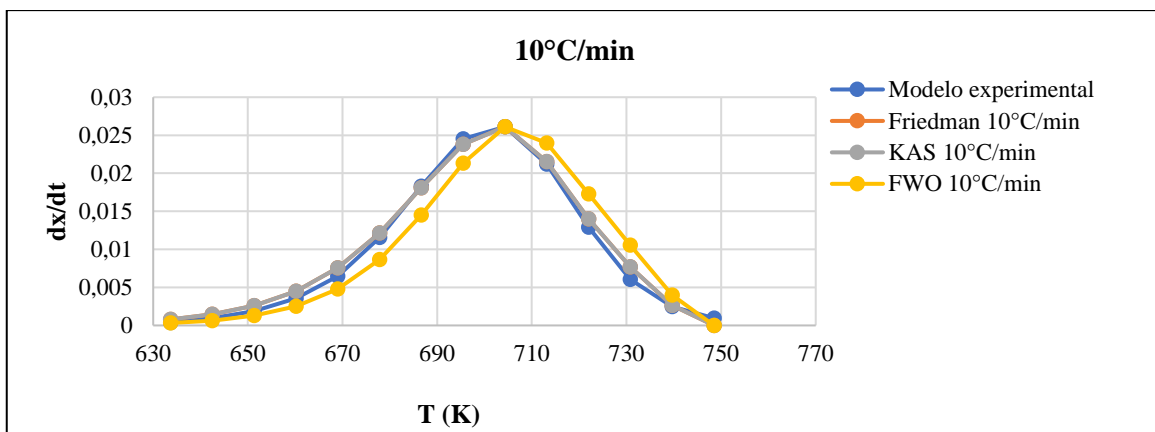


Gráfico 19-3: Comparativo DTG experimental con modelos cinéticos a $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Tabla 10-3: Varianza entre datos experimentales y ajustados para $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Variable	N	Media	Varianza	Desv. Estándar	Error Estándar	Valor p
EXPERIMENTAL	14	0,00980872	0,0000864029	0,00929531	0,00248428	
FRIEDMAN	14	0,0102137	0,0000829136	0,00910569	0,0024336	0,9082
KAS	14	0,0102137	0,0000829137	0,0091057	0,0024336	0,9082
FWO	14	0,00970821	0,0000872752	0,00934212	0,00249679	0,9005

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

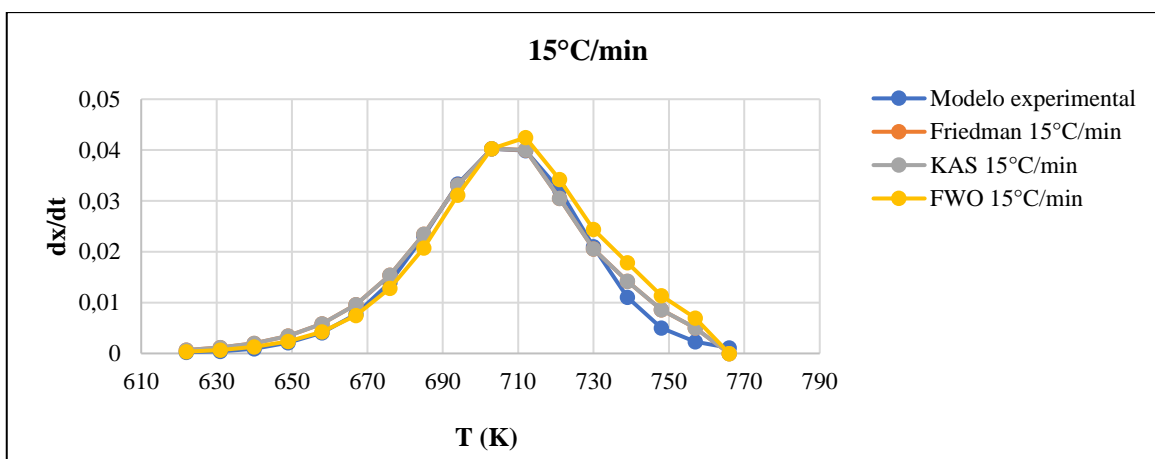


Gráfico 20-3: Comparativo DTG experimental con modelos cinéticos a $\beta = 15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

Tabla 11-3: Varianza entre datos experimentales y ajustados para $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Variable	N	Media	Varianza	Desv. Estándar	Error Estándar	Valor p
EXPERIMENTAL	17	0,0140365	0,000213419	0,0146089	0,00354317	
FRIEDMAN	17	0,0149302	0,000194701	0,0139535	0,00338423	0,8564
KAS	17	0,0149302	0,000194702	0,0139536	0,00338423	0,8564
FWO	17	0,0152119	0,000212513	0,0145778	0,00353564	0,8158

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

En todos los casos, la cinética de reacción de la muestra de polietileno tereftalato se ajusta a un modelo de primer orden incluyendo la temperatura máxima de degradación que corresponde al pico más alto de la curva DTG experimental; evidenciando que el modelo teórico se ajusta al comportamiento de pérdida de masa experimental.

Un estudio comparativo de los tres modelos cinéticos, con el propósito de evaluar el comportamiento de la energía de activación aplicando diferentes tasas de calentamiento, se resume en la Tabla 12-3.

Tabla 12-3: Resumen comparativo de la energía de activación en los tres modelos cinéticos

Modelo Cinético	Condición Experimental	Parámetros cinéticos			A. Estadístico	
	Tasa de calentamiento β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Tmax (K)	Energía de activación, Ea (KJ mol^{-1})	Factor preexponencial, A (s^{-1})	R ²	Valor P
FRIEDMAN	5	690	229,05	$3,08 \times 10^{16}$	0,9757	0,8355
	10	703	230,25	$7,67 \times 10^{15}$	0,9895	0,9082
	15	708	210,73	$3,18 \times 10^{14}$	0,9838	0,8564
	Promedio	700	223,34	$1,29 \times 10^{16}$	0,9830	0,8667
KAS	5	690	229,04	$3,08 \times 10^{14}$	0,9737	0,8355
	10	703	230,25	$7,67 \times 10^{15}$	0,9885	0,9082
	15	708	210,73	$3,18 \times 10^{14}$	0,9821	0,8564
	Promedio	700	223,34	$2,76 \times 10^{15}$	0,9814	0,8667
FWO	5	690	229,07	$3,09 \times 10^{16}$	0,9757	0,8358
	10	703	280,90	$4,38 \times 10^{19}$	0,9895	0,9005
	15	708	237,81	$3,27 \times 10^{16}$	0,9838	0,8158
	Promedio	700	249,26	$1,46 \times 10^{19}$	0,983	0,8507

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

En la Tabla 12-3, el valor p es mayor a 0,05; por tanto, se acepta la hipótesis nula de igualdad de medias, permitiendo concluir con un 95,0% de confianza, que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los datos experimentales y los datos calculados a partir de los modelos cinéticos estudiados.

Comparado la energía de activación con otras investigaciones, Larraín (2017) en su estudio sobre la relación entre estructura y reactividad en la pirólisis del PET virgen aplicando tasas de calentamiento de 5,10, 20 y 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y mediante el método de Friedman determinó energías de activación entre 203,5 - 252,8 kJ mol^{-1} con un promedio de Ea de 230,5 kJ mol^{-1} para $\alpha = 0,8-0,94$. Por otra parte, Mishra et al. (2019) en su estudio del proceso de pirólisis de PET a través del modelado cinético, utilizó el método KAS determinando una variación en el valor de Energía de activación de 210 - 241 kJ mol^{-1} para tasas de calentamiento de 10, 30 y 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ dentro del

progreso de la reacción $\alpha = 0,1-0,8$, donde el promedio de E_a fue de $230,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. En las mismas condiciones, el autor utilizando el método FWO reportó una variación similar en la Energía de activación con valores entre $211-241 \text{ kJ mol}^{-1}$, con una E_a promedio de $230,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Respecto a la temperatura máxima alcanzada durante la pirólisis de PET, Según Gullón, et al (2001) citado en Osman (2020) se confirma que se obtienen picos entre $700 - 750 \text{ K}$, mencionando que la degradación térmica que ocurre entre 500 y 750 K se caracteriza por la ruptura aleatoria (*Random Scission*) de los enlaces tipo éster, en la cual se degrada el 80% del polímero y tiene una energía promedio de 256 kJ/mol .

CONCLUSIONES

- Se determinó los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de plásticos de polietileno tereftalato (PET) reciclado mediante un análisis termogravimétrico de las muestras de polietileno tereftalato con tasas de calentamiento de 5, 10 y 15°C min⁻¹ en una atmósfera inerte con un flujo de nitrógeno de 30 mL min⁻¹. Las curvas TG muestran la descomposición térmica del PET reciclado en el rango de temperaturas de 400 a 470 °C, esta descomposición corresponde a la presencia del enlace carbono-carbono que promueve el mecanismo de ruptura aleatoria con el aumento de temperatura hasta alcanzar una temperatura máxima de pirólisis de 427 °C.; Según Dimitrov et al. (2013) esta degradación inicial del PET puede deberse a la presencia de algunas impurezas volátiles como el relleno aditivo (dietilenglicol) utilizado durante la síntesis del plástico. La reacción de pirólisis produce un residuo carbonoso sólido o carbón, indicado en la gráfica TGA por un peso constante final luego de 470 °C.
- Se efectuó el estado del arte que permitió establecer una metodología de trabajo con un enfoque teórico-experimental asociado con la cinética de reacción de pirólisis de polietileno tereftalato reciclado y basado en la ecuación de Arrhenius, conocidos como tripletes cinéticos: la energía de activación (E), el factor pre exponencial (A), y el mecanismo de reacción expresado en función de la conversión f(α); a fin de establecer un modelado cinético adecuado del comportamiento de degradación térmica del PET bajo condiciones controladas.
- Se muestreó y se caracterizó los residuos plásticos de polietileno tereftalato reciclado, presentaron bandas con número de onda entre 898 y 973 cm⁻¹ que pertenecen a las conformaciones de los grupos oxietileno. Otras bandas significativas son las de 1340 y 1370 cm⁻¹ relacionadas con las conformaciones del -CH₂ en los grupos éster del PET. Las bandas que caracterizan la cristalinidad en PET son las de ~1100 y ~1250 cm⁻¹ asignadas al ángulo de torsión en el grupo éster -O=C-O-CH₂ del PET. La banda cercana a 1714 cm⁻¹ pertenece al grupo carbonilo -C=O en los grupos funcionales éster; esto permite destacar que durante la pirólisis del PET la formación de oligómeros ocurre principalmente por una ruptura aleatoria de los enlaces tipo éster que caracterizan al PET.
- Se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras de polietileno tereftalato con tasas de calentamiento de 5, 10 y 15°C min⁻¹ en una atmósfera inerte con un flujo de nitrógeno de 30 mL min⁻¹ mediante las cuales se obtuvieron los datos experimentales necesarios para el estudio cinético; se determinó que la pirólisis del PET reciclado ocurre entre 400 a 470 °C y a una temperatura de 427 °C se logra la tasa máxima de pirólisis, con el modelado cinético de Friedman y de Kissinger-Akahira-Sunose se determinó una energía de activación 223,34 kJmol⁻¹ y un factor pre exponencial de 1,29 x 10¹⁶ y 2,76 x 10¹⁵ s⁻¹ respectivamente; mientras que con el modelo cinético de Flynn - Wall y Ozawa se determinó una energía de activación

de 249,26 kJmol⁻¹ y factor pre exponencial de 1,46 x 10¹⁹ s⁻¹. Un análisis estadístico de la varianza evidenció con un 95% de confianza que los modelos teóricos se ajustan correctamente al modelo experimental.

- Se evaluaron los parámetros cinéticos para la degradación térmica de polietileno tereftalato reciclado donde la velocidad de calentamiento (β) afecta claramente a la reacción de pirólisis, para la energía de activación el método de Friedman al igual que el método de Kissinger-Akahira-Sunose obtuvieron valores de energía de activación (E_a) de 210,73-230,25 kJ mol⁻¹ con un promedio de E_a de 223,34 kJ mol⁻¹ y el métodos integral de Flynn - Wall y Ozawa indicó energías de activación entre 229,07-280,90 kJ mol⁻¹ con un promedio de E_a de 249,26 kJ mol⁻¹. El factor pre exponencial aumenta a medida que aumenta la velocidad de calentamiento (β); con el método de Friedman se obtuvo en promedio un factor pre exponencial de 1,29 x 10¹⁶ s⁻¹ y con el método de KAS de 2,76 x 10¹⁵ s⁻¹; mientras que el modelo cinético de FWO de 1,46 x 10¹⁹ s⁻¹.
- Se comparó el modelo cinético de la pirólisis térmica del polietileno tereftalato reciclado al igual que el polietileno tereftalato virgen siguen un mecanismo de reacción de primer orden con temperaturas máximas entre 427 – 477 °C; Gullón, et al (2001) citado en Osman (2020) corrobora que la degradación térmica que ocurre entre 227°C y 477 °C del PET virgen se caracteriza por la ruptura aleatoria de los enlaces tipo éster, en la cual se degrada el 80% del polímero y tiene una energía de activación promedio de 256 kJ/mol⁻¹. Para el PET reciclado, aplicando el modelado cinético de Friedman y de Kissinger-Akahira-Sunose se determinó una energía de activación de 223,34 kJmol⁻¹; y con el modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa se determinó una energía de activación de 249,26 kJmol⁻¹; estos datos se asemejan a la energía de activación del PET virgen obtenida por Larraín (2017) aplicando el método de Friedman (203,5-252,8 kJ mol⁻¹) y Mishra et al. (2019) con el método KAS y FWO (210 - 241 kJ mol⁻¹).

RECOMENDACIONES

- Lavar la muestra del plástico reciclado con agua desionizada, secar, triturar y tamizar en un rango de tamaño de partícula menor a 100 μm para evitar las limitaciones de transferencia de masa y calor durante el análisis termogravimétrico.
- Analizar el efecto del tamaño de partícula en el proceso de degradación térmica a diferentes velocidades de calentamiento.
- Incluir un análisis superficial de DRX a fin de identificar otros componentes que no fueron analizados por FT-IR.
- Evaluar mezclas de polietileno tereftalato con poliestireno y polipropileno con la finalidad de favorecer la obtención de la fracción líquida de combustibles pirolíticos.
- Analizar los productos de degradación de pirólisis y co-pirólisis de biomasa con polietileno tereftalato (PET).
- Realizar una detección de emisiones gaseosas in situ de la pirólisis de PET acoplado al TGA un espectrómetro de masas para identificar y cuantificar los productos generados durante el proceso de degradación térmica.
- Evaluar los residuos de polietileno tereftalato considerando una pirólisis catalítica con la finalidad de analizar las características cinéticas y distribución de los productos.

GLOSARIO

Análisis termogravimétrico: es una técnica analítica que se utiliza para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles mediante el seguimiento del cambio de peso que se produce cuando una muestra se calienta a una velocidad constante (Rajisha et al., 2011, p.245).

Energía de activación: es la energía requerida para facilitar la reacción entre dos moléculas. También se puede interpretar como la barrera energética que debe superarse para que un número suficiente de moléculas de reactivo adquiera suficiente energía cinética y se obtenga el producto deseado. La energía de activación puede conseguirse generalmente suministrando energía, por ejemplo, en forma de calor al sistema o mediante la intervención de un catalizador (Gooch, 2011, p. 10).

Modelo cinético: constituye la descripción matemática del curso de la reacción para cada paso de reacción en función de los componentes del sistema. Además de las variables de estado (por ejemplo, concentración o temperatura), los modelos cinéticos contienen parámetros de ajuste, que pueden variarse para adaptar el resultado del enfoque matemático a los valores medidos (por ejemplo, energía de activación, factor pre exponencial). Para identificar el modelo cinético más adecuado y confiable para cada paso de reacción, los resultados del ajuste se evalúan mediante análisis estadístico (intervalos de confianza, coeficientes de correlación, residuos, etc.). En consecuencia, el resultado final del modelado cinético es un modelo completamente parametrizado para describir cada paso de la reacción (Freund, 2019).

Pirólisis: proceso químico en el que un compuesto se convierte en uno o más productos mediante calor. Según esta definición, se excluyen las reacciones que se producen por calentamiento en presencia de un catalizador o en presencia de aire cuando la oxidación suele ser una reacción simultánea. Los términos termólisis o reacción térmica se han utilizado esencialmente en el mismo sentido que pirólisis (Moore, 2020, p.76).

Polietileno tereftalato: Una resina de poliéster termoplástica saturada hecha condensando etilenglicol y ácido tereftálico, funde a 265 °C; utilizada para fibras textiles, película transparente orientada biaxialmente y, más recientemente, para extrusión, láminas termoformables, piezas moldeadas por inyección y botellas grandes moldeadas por soplado. Es extremadamente duro, resistente al desgaste y a los productos químicos, dimensionalmente estable y con buenas propiedades dieléctricas (Gooch, 2011b, p.560).

BIBLIOGRAFÍA

AL-SALEM, S. *Plastics to energy: Fuel, chemicals, and sustainability implications*. Estados Unidos: Elsevier, 2018, pp.1-1413. ISBN 9780128131404

ALONGI, J., CAMINO, G. & MALUCELLI, G. "Heating rate effect on char yield from cotton, poly(ethylene terephthalate) and blend fabrics". *Carbohydrate Polymers* [en línea], 2013, 92 (2), pp. 1327-1334. [Consulta: 27 febrero 2021]. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2012.10.029. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.029>

ARANDES, J.; et al. "Reciclado de residuos plásticos". *Revista Iberoamericana de Polímeros* [en línea], 2004, 5 (1), pp. 1-18. [Consulta: 8 febrero 2021]. ISSN 0121-6651. Disponible en: <http://www.arpet.org/docs/Reciclado-de-residuos-plasticos-Revista-Iberoamericana-de-Polimeros.pdf>

ARTHUZ, L. & PÉREZ, W. "El Reciclaje Del Poliestireno Expandido a Nivel Mundial". *Informador Técnico* [en línea], 2019, 83 (2), pp. 209-219. [Consulta: 27 febrero 2021]. ISSN 0122056X. Disponible en: 10.23850/22565035.1638

ASTM. *ASTM International - Standards Worldwide* [en línea], 2008. [Consulta: 8 febrero 2021]. Disponible en: https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPSO08/wilhelm_sps08.html

ATKINSON, J., BIDDLESTONE, F. & HAY, J. "An investigation of glass formation and physical ageing in poly(ethylene terephthalate) by FT-IR spectroscopy". *Polymer* [en línea], 2016, 41(18), pp. 6965-6968. [Consulta: 28 abril 2020]. ISSN 00323861. Disponible en: 10.1016/S0032-3861(00)00017-3

BELTRÁN, M. & MARCILLA, A. *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades* [en línea]. S.l.: Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2012. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISBN 9788497172325. Disponible en: https://books.google.co.ve/books?id=jxilUUn4%5C_QAC

BOLAÑOS ZEA, Juan Jose. Reciclado de Plástico PET [en línea] (Trabajo de titulación)(Pregrado). Universidad Católica de San Pablo, Arequipa, Perú. 2019. pp. 1-56. [Consulta: 28 abril 2020]. Disponible en: http://repositorio.ucsp.edu.pe/bitstream/UCSP/16146/1/BOLAÑOS_ZEA_JUA_PET.pdf#page=32&zoom=100,110,664.

BREMS, A.; et al. "Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene: A critical assessment of kinetics modelling". *Resources, Conservation and Recycling* [en línea], 2011, 55(8), pp. 772-781. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISSN 09213449. DOI 10.1016/j.resconrec.2011.03.003. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.03.003>

BREMS, A., et al. "Polymeric cracking of waste polyethylene terephthalate to chemicals and energy". *Journal of the Air and Waste Management Association* [en línea], 2011, 61(7), pp. 721-731. [Consulta: 20 julio 2020]. ISSN 21622906. Disponible en: 10.3155/1047-3289.61.7.721

BUEKENS, A. *Introduction to Feedstock Recycling of Plastics*. 2006. S.l.: s.n. ISBN 9780470021545

CASTRO, D.; et al. Determinación de parámetros cinéticos en la combustión de raquis de banano y tallos de rosas [en línea]. (Trabajo de titulación). (Pregrado). Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador. 2017. pp. 1-126. [Consulta: 20 julio 2020]. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/11535>

ÇEPELIOĞULLAR, Ö. & PÜTÜN, A. "Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis". *Energy Conversion and Management* [en línea], 2013, 75, pp. 263-270. [Consulta: 20 julio 2020]. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2013.06.036

CHOWDHURY, Z.; et al. "Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste". *Intech* [en línea], 2017, pp. 13. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISSN 18734359. DOI 10.1016/j.colsurfa.2011.12.014. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA00172J%0>

DHAHAK, A.; et al. "Slow pyrolysis of polyethylene terephthalate: Online monitoring of gas production and quantitative analysis of waxy products". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [en línea], 2019, 142,(6), pp. 104664. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISSN 01652370. DOI 10.1016/j.jaap.2019.104664. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104664>

DIMITROV, N.; et al. "Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography". *Polymer Degradation and Stability* [en línea], 2013, 98 (5), pp. 972-979. [Consulta: 8 febrero 2021]. ISSN 01413910. Disponible en: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013

DONOSO QUIMBITA, Caterine Isabel. Evaluación De La Reacción De Descomposición Térmica De Plásticos De Polipropileno Reciclado Como Fuente Alternativa De Combustibles [en línea]. (Trabajo de titulación). (Maestría). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador, 2019. pp.1-120. [Consulta: 28 mayo 2020]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/12387/1/20T01232.pdf>

ENCINAR, J., & GONZÁLEZ, J. "Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study". *Fuel Processing Technology* [en línea], 2008, 89(7), pp. 678-686. [Consulta: 21 mayo 2021]. ISSN 03783820. Disponible en: 10.1016/j.fuproc.2007.12.011

FREUND, H. *Modeling of reaction kinetics. Institute of Chemical Reaction Engineering* [Blog], 2019, [Consulta: 16 mayo 2021]. Disponible en: <https://www.crt.tf.fau.eu/forschung/arbeitsgruppen/katalytische-reaktoren-und-prozesstechnik/kinetische-modellierung/>

GAGLIANO, A., et al. "Kinetic of the pyrolysis process of peach and apricot pits by TGA and DTGA Analysis". *International Journal of Heat and Technology* [en línea], 2016, 34(2), pp. 553-560. [Consulta: 20 julio 2020]. ISSN 03928764. Disponible en: 10.18280/ijht.34S250

GARCÍA, J. *Plásticos, ¿amigos O Enemigos?* [Blog]. 2019, [Consulta: 29 mayo 2020]. Disponible en: <https://es.scribd.com/article/450382384/Plasticos-Amigos-O-Enemigos>

GOOCH, J. "Activation Energy", *Encyclopedic Dictionary of Polymers* [en línea], 2011a, New York, NY: Springer New York, pp. 17. [Consulta: 20 mayo 2021]. ISBN 978-1-4419-6247-8. Disponible en: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_221

GOOCH, J. "Polyethylene Terephthalate". *Encyclopedic Dictionary of Polymers* [en línea], 2011b. New York, NY: Springer New York, pp. 560-561. [Consulta: 21 mayo 2021]. ISBN 978-1-4419-6247-8. Disponible en: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_9084

GOONEIE, A.; et al. "Enhanced PET processing with organophosphorus additive: Flame retardant products with added-value for recycling". *Polymer Degradation and Stability* [en línea], 2019, 160, pp. 218-228. [Consulta: 20 agosto 2020]. ISSN 01413910. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.028. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.028>

GULLÓN, I. "Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET)". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [en línea], 2001, 58(2), pp. 635-650. [Consulta: 21 mayo 2021]. ISSN 01652370. Disponible en: [10.1016/S0165-2370\(00\)00141-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00141-8)

HAHLADAKIS, J.; et al. "An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling". *Journal of Hazardous Materials* [en línea], 2018, 344, pp. 179-199. [Consulta: 20 agosto 2020]. ISSN 18733336. DOI 10.1016/j.jhazmat.2017.10.014. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>

HAMIDI, N. "Kinetics Study of the Thermal Decomposition of Post-consumer Poly(Ethylene Terephthalate) in an Argon Atmosphere". *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* [en línea], 2019, 58 (2), pp. 219-247. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISSN 1525609X. DOI 10.1080/00222348.2019.1576102. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1576102>

HAN, M. *Depolymerization of PET Bottle via Methanolysis and Hydrolysis* [en línea]. S.I.: Elsevier Inc. 2019. [Consulta: 30 mayo 2020]. ISBN 9780128113615. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00005-5>

INEN-ISO 15528. *Pinturas, barnices y materias Primas para pinturas y barnices - Muestreo. Servicio Ecuatoriano de Normalización* [en línea], 2016, pp. 1-7. [Consulta: 20 agosto 2020]. Disponible en: https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/nte_inen_iso_15528.pdf

INEN 2634. *Disposición De Desechos Plásticos Post-Consumo. Requisitos-2634. Norma Técnica Ecuatoriana* [en línea], 2012. pp. 14. [Consulta: 28 junio 2020]. Disponible en: <http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2014/05/NTE-INENE-2634-Plasticos-post-consumo.pdf>

ITSKOS, G.; et al. *Environment and Development: Basic Principles, Human Activities, and Environmental Implications* [en línea]. S.I.: Elsevier B, 2016. [Consulta: 30 mayo 2020]. ISBN 9780444627438. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-62733-9.00006-X>

JENEKHE, S.; et al. "Kinetics of the thermal degradation of polyethylene terephthalate". *Thermochimica Acta* [en línea], 1983, 61 (3), pp. 287-299. [Consulta: 28 junio 2020]. ISSN 00406031. Disponible en: [10.1016/0040-6031\(83\)80283-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80283-4)

KERLINGER, F. *Investigacion del comportamiento: Técnicas y Metodología* [en línea]. México: McGraw-Hill. 2002. [Consulta: 20 abril 2021]. ISBN 9789701030707. Disponible en: <http://books.google.com.mx/books?id=6Y3gOwAACAAJ>

KIM, H.; et al. "Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content". *Thermochimica Acta* [en línea], 2006, 451(2), pp. 181-188. ISSN 00406031. DOI 10.1016/j.tca.2006.09.013

KODAL, M.; et al. *Thermal properties (DSC, TMA, TGA, DTA) of rubber nanocomposites containing carbon nanofillers* [en línea]. S.l.: Elsevier Inc. 2019. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISBN 9780128173428. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-817342-8.00011-1>

LARRAÍN, J. Relación entre estructura y reactividad en la pirólisis de plásticos: una comparación con polímeros naturales [en línea]. (Trabajo de titulación). (Pregrado). Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2017. pp. 1-219. [Consulta: 15 mayo 2021]. Disponible en: http://repositorio.udec.cl/bitstream/11594/2576/3/Tesis_Relacion_entre_estructura_reactividad.pdf

LEE, J.; et al. "Enhanced energy recovery from polyethylene terephthalate via pyrolysis in CO₂ atmosphere while suppressing acidic chemical species". *Energy Conversion and Management* [en línea], 2017, 148, pp. 456-460. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2017.06.026. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.026>

LIM, S. & KIM, Y. "Catalytic Pyrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate over Waste Concrete". *Applied Chemistry for Engineering* [en línea], 30, no. 6, pp. 707-711. [Consulta: 30 mayo 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.14478/ACE.2019.1084>

LIN, J.F., HO, C.F. & HUANG, S. "Thermal characterization of the phosphorus-containing sulfone-modified epoxy resins by thermogravimetric analysis and direct pyrolysis-GC/MS measurement on the thermally degradative volatiles". *Polymer Degradation and Stability* [en línea], 2015, 67(1), pp. 137-147. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISSN 01413910. Disponible en: [10.1016/S0141-3910\(99\)00103-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00103-2)

MALDONADO, F. "Producción de plásticos: Un pilar para el encadenamiento productivo". *Ekosnegocios* [en línea]. 2018. [Consulta: 13 mayo 2020]. Disponible en: <https://www.ekosnegocios.com/articulo/produccion-de-plasticos-un-pilar-para-el-encadenamiento-productivo>

MANCHENO, M.; et al. "Aprovechamiento energético de residuos plásticos obteniendo combustibles líquidos, por medio del proceso de pirólisis". *La Granja* [en línea], 2016, 23(1), pp. 53-59. [Consulta: 13 mayo 2020]. ISSN 1390-3799. Disponible en: 10.17163/lgr.n23.2016.06

MECOZZI, M. & NISINI, L. "The differentiation of biodegradable and non-biodegradable polyethylene terephthalate (PET) samples by FTIR spectroscopy: A potential support for the structural differentiation of PET in environmental analysis". *Infrared Physics and Technology* [en línea], 2019, 101 (5), pp. 119-126. [Consulta: 25 agosto 2020]. ISSN 13504495. DOI 10.1016/j.infrared.2019.06.008. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2019.06.008>

MIANDAD, R., et al. "Catalytic pyrolysis of plastic waste: Moving toward pyrolysis based biorefineries". *Frontiers in Energy Research* [en línea], 2019, 7, pp. 1-35. [Consulta: 15 agosto 2020]. ISSN 2296598X. Disponible en: 10.3389/fenrg.2019.00027

MISHRA, R.K., SAHOO, A. & MOHANTY, K. "Pyrolysis kinetics and synergistic effect in co-pyrolysis of Samanea saman seeds and polyethylene terephthalate using thermogravimetric analyser". *Bioresource Technology* [en línea], 2019, 289 (3), pp. 121608. [Consulta: 13 mayo 2020]. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2019.121608. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121608>

MOORE, J. *Pyrolysis*. [En línea], 2020. [Consulta: 20 mayo 2021]. DOI 10.1036/1097-8542.559500. Disponible en: <https://www.accessscience.com/content/pyrolysis/559500>

NIKSIAR, A.; et al. "Kinetic study of polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis in a spouted bed reactor". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [en línea], 2015, 113, pp. 419-425. [Consulta: 20 julio 2020]. ISSN 01652370. DOI 10.1016/j.jaap.2015.03.002. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.002>

OH, D.; et al. "Catalytic pyrolysis of polystyrene and polyethylene terephthalate over Al-MSU-F". *Energy Procedia* [en línea], 2018, 144, pp. 111-117. [Consulta: 29 mayo 2020]. ISSN 18766102. DOI 10.1016/j.egypro.2018.06.015. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.06.015>

ONU. *O nos divorciamos del plástico, o nos olvidamos del planeta.* [Blog]. 2018 .[Consulta: 28 mayo 2020]. Disponible en: <https://news.un.org/es/story/2018/06/1435111>

OSMAN, A.; et al. "Pyrolysis kinetic modelling of abundant plastic waste (PET) and in-situ emission monitoring". *Environmental Sciences Europe* [en línea], 2020, 32(1). [Consulta: 27 febrero 2021]. ISSN 21904715. DOI 10.1186/s12302-020-00390-x. Disponible en: <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00390-x>

PADILLA ALOMOTO, Alexandra Elizabeth. Diseño del proceso para la obtención de resina de poliéster insaturada mediante el reciclaje químico de desechos de polietilentereftalato (PET) [en línea]. (Trabajo de titulación). (Pregrado). Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador. pp. 1-208. 2014. [Consulta: 25 mayo 2020]. Disponible en: <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/7493/1/CD-5612.pdf>

PARK, Y. "Catalytic co-pyrolysis of yellow poplar wood and polyethylene terephthalate over two stage calcium oxide-ZSM-5". *Applied Energy* [en línea], 2019, 250 (10), pp. 1706-1718. [Consulta: 27 febrero 2021]. ISSN 03062619. DOI 10.1016/j.apenergy.2019.05.088. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.088>

PLASTICS EUROPE. "Plásticos – Situación en 2019. Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos plásticos en Europa". *Plastic Europe* [en línea], 2019. [Consulta: 31 mayo 2020]. Disponible en: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/2511-plasticos-situacion-en-2019>

RAGAERT, K.; et al. "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste". *Waste Management* [en línea], 2017, 9, pp. 24-58. [Consulta: 27 febrero 2021]. ISSN 18792456. DOI 10.1016/j.wasman.2017.07.044. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>

RAJISHA, K.; et al. "Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites". *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance* [en línea], 2011, pp. 241-274. [Consulta: 28 mayo 2020]. Disponible en: 10.1533/9780857092281.2.241

SAHA, B. & GHOSHAL, A. "Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles". *Chemical Engineering Journal* [en línea], 2005, 111(1), pp. 39-43. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISSN 13858947. Disponible en: 10.1016/j.cej.2005.04.018

SETIAWAN, A. "Kinetics of catalytic pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) plastic polymer with zeolite". *AIP Conference Proceedings* [en línea], 2020, 2262 (9), pp. 1-12. [Consulta: 28 mayo 2020]. ISSN 15517616. DOI 10.1063/5.0015814

SILVA, F.; et al. "Evaluation of the effect of additives on thermo-oxidative and hydrolytic stabilization of recycled post-consumer poly (ethylene terephthalate) using Design of Experiments". *Polymer Testing* [en línea], 2020, 81, pp. 106275. [Consulta: 20 marzo 2021]. ISSN 01429418. DOI 10.1016/j.polymertesting.2019.106275. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106275>

SUASNAVAS FLORES, Darwin Francisco. Degradación de materiales plásticos "PET" (polyethylene terephthalate), como alternativa para su gestión [en línea].(Trabajo de titulación) (Pregrado). Pontificia Universidad Católica del Ecuador. 2017. pp. 1-71 [Consulta: 30 mayo 2020]. Disponible en: <http://repositorio.puce.edu.ec/handle/22000/13224>

UMAT. *Espectroscopia de infrarrojo. Gobierno de México* [Blog]. 2019. [Consulta: 17 mayo 2020]. Disponible en: <https://www.cicy.mx/unidad-de-materiales/servicio/espectroscopia-de-infrarrojo>

VELANDIA, J. "Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja". *Revista Ontare* [en línea], 2018, 5, pp. 115-140. [Consulta: 7 agosto 2020]. ISSN 23823399. DOI 10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005. Disponible en: <https://journal.universidadean.edu.co/index.php/Revistao/article/view/2005>

ZHANG, Y.; et al. *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches* [en línea]. S.l.: Elsevier B. 2019. [Consulta: 27 febrero 2021]. ISBN 9780444642004. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00014-1>

ANEXOS

ANEXO A: Análisis termogravimétrico (TG y DTG) del polietileno tereftalato reciclado

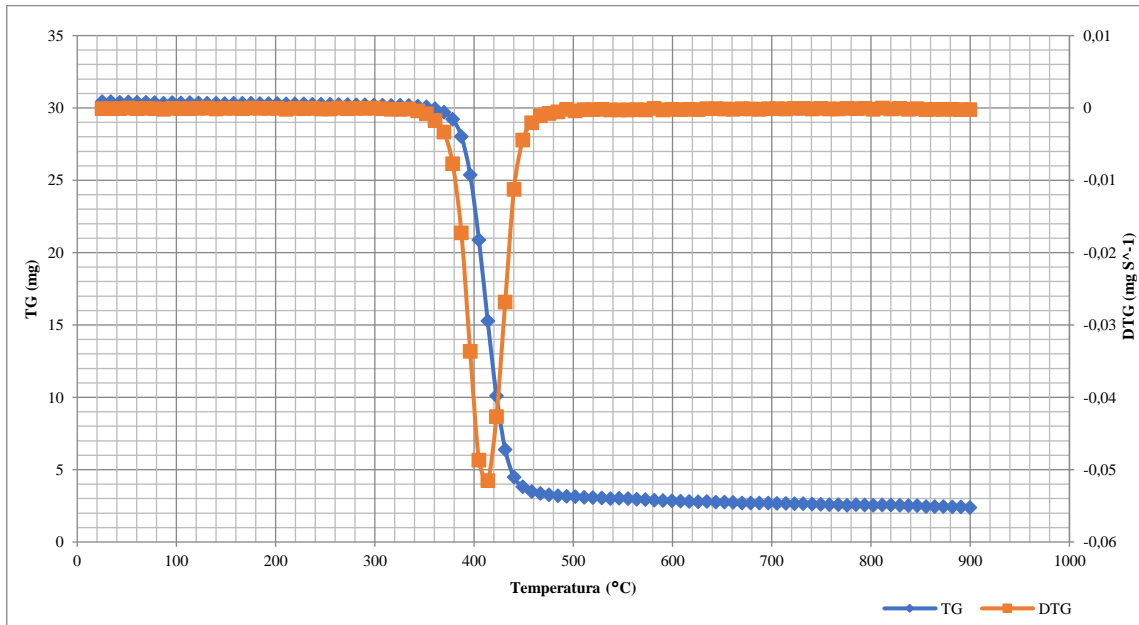


Figura 1-A: TG y DTG del polietileno tereftalato a 5 °C min⁻¹

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

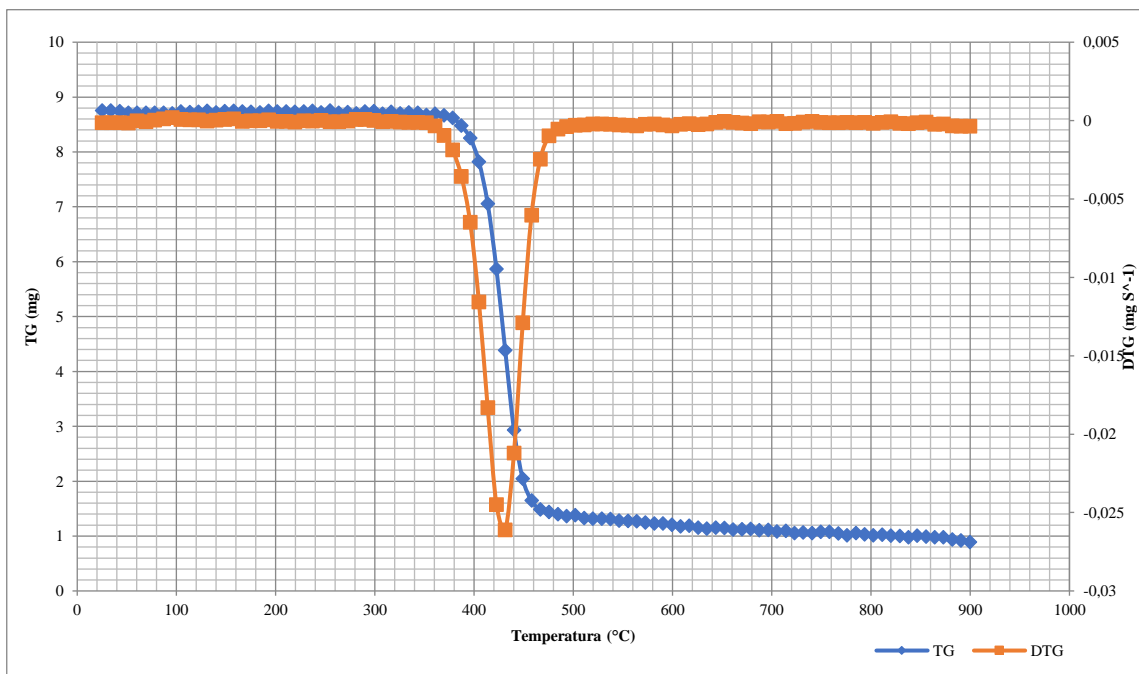


Figura 2-A: TG y DTG del polietileno tereftalato a 10 °C min⁻¹

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.

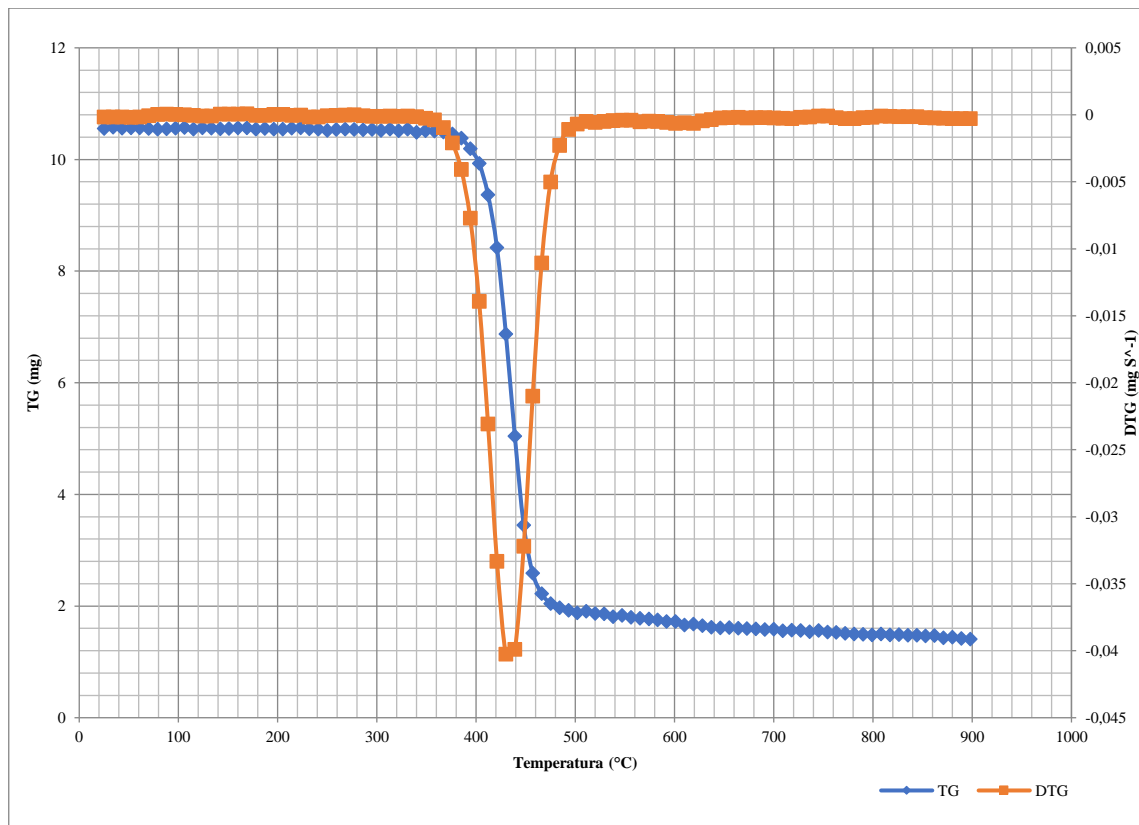


Figura 3-A: TG y DTG del polietileno tereftalato a 15 °C min⁻¹

Realizado por: Rivadeneira, Liz, 2020.