

# Obtención de estireno a partir de residuos de poliestireno expandido mediante pirolisis catalítica

Pérez Bravo Gerardo<sup>1\*</sup>, Contreras Larios José Luis<sup>1</sup>, Rodríguez González Jorge F.<sup>2</sup>, Estrada Pérez Jesús Eduardo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía, División de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Alcaldía Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

<sup>2</sup>Biomex Solutions S. de R. L. de C. V., Calle Mexicali 12, Col. Hipódromo, Alcaldía Cuauhtémoc, Ciudad de México, C. P. 06100, México.

\*Autor para correspondencia: gpbravo@yahoo.com

## Recibido:

8/junio/2021

## Aceptado:

23/octubre/2021

## Palabras clave:

Pirolisis catalítica,  
residuos de poliestireno  
expandido,  
estireno

## Keywords:

Catalytic pyrolysis,  
waste expanded  
polystyrene,  
styrene

## RESUMEN

En este trabajo se estudió un proceso de pirolisis catalítica que permite transformar los residuos de poliestireno expandido a su monómero de estireno, con la finalidad de ser reutilizado en la industria del poliestireno para la fabricación de nuevos productos y, de esta manera, efectuar su reciclaje. El poliestireno, a diferencia de otros polímeros, tiene un gran potencial para producir su monómero a través de un proceso de pirolisis y es posible aumentar su rendimiento utilizando un catalizador adecuado. Debido a la baja densidad del poliestireno expandido (0.012 g/mL) es necesario reducir su volumen, disolviéndolo en un solvente apropiado. Los criterios para seleccionar el solvente fueron: buena solubilidad del poliestireno, no estar clasificado como tóxico, tener bajo costo y disponibilidad en el mercado. Se realizaron pruebas con diferentes catalizadores básicos para determinar cuál es el que proporciona el mejor rendimiento. Se determinó la cinética de la reacción de pirolisis del poliestireno expandido.

## ABSTRACT

In this work it was studied a catalytic pyrolysis process that allows to transform waste expanded polystyrene to its styrene monomer, in order to be reused in the polystyrene industry for the manufacture of new products and, in this way, to carry out its recycling. Polystyrene, unlike other polymers, has great potential to produce its monomer through a pyrolysis process and it is possible to increase its yield using a suitable catalyst. Due to the low density of expanded polystyrene (0.012 g/mL) it is necessary to reduce its volume, dissolving it into an appropriate solvent. The criteria for selecting the solvent were: polystyrene good solubility, not being classified as toxic, having low cost and availability in the market. Tests were performed with different basic catalysts to determine which one provides the best yield. The kinetics of expanded polystyrene pyrolysis reaction were determined.

## Introducción

En el Inventario de Residuos Sólidos 2019 que elaboró la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA) del Gobierno de la Ciudad de México se reporta que durante este año se generaron 13,149 toneladas diarias de residuos sólidos urbanos. Por otra parte, en el Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos Sólidos 2020 que publicó la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) del Gobierno de México se especifica que el porcentaje en peso promedio de los residuos de poliestireno expandido es del 1.55 % del total de residuos sólidos generados en México, por lo tanto se estima que en la Ciudad de México se originaron alrededor de 203.8 toneladas diarias de residuos de poliestireno expandido en el año 2019, de las cuales únicamente se reciclaron 1.95 toneladas/año, como se informa en el Inventario de Residuos Sólidos 2019, mencionado anteriormente.

El poliestireno es abundante en los residuos que flotan en los océanos. Como la mayoría de los polímeros sintéticos, el poliestireno se degrada muy lentamente, principalmente por el efecto de la radiación UV del sol, produciendo partículas cada vez más y más pequeñas, hasta fragmentos del polímero de tamaño micro o nanométrico, que pueden ser ingeridos fácilmente por la vida silvestre marina, tales como mejillones, peces, aves marinas y ballenas. La ingestión de micropartículas de plástico puede dañar a los animales por la vía de la liberación de los monómeros del plástico y aditivos químicos tóxicos, como los ftalatos. La presencia de partículas microscópicas de plástico en peces y la vida marina silvestre es masiva y está bien documentada (Lebreton et al., 2018).

El objetivo de este proyecto de investigación es el de proponer un método para aprovechar los residuos de poliestireno expandido mediante la producción del monómero de estireno a través de una pirolisis catalítica, con lo cual se evitaría que su disposición final se realice en rellenos sanitarios, vertederos al aire libre o en los océanos.

## Metodología

En primer lugar, se efectuó un acopio de residuos de poliestireno expandido. Posteriormente, se realizó una reducción de tamaño de los residuos de poliestireno expandido para obtener pequeños fragmentos de los mismos. Se efectuaron experimentos de solubilidad del poliestireno en tolueno, en aceite esencial de naranja y una mezcla de 50% tolueno-50% aceite de naranja. En 100 mL de solvente se le añadió el poliestireno expandido, previamente pesado, hasta que ya no se disolviera más poliestireno expandido y por diferencia

del peso remanente del poliestireno expandido se determinó el peso disuelto. Como se observó que la viscosidad de la solución poliestireno-tolueno se incrementaba con la concentración del poliestireno, se midió la viscosidad en función del porcentaje peso del poliestireno con un viscosímetro de Brookfield, modelo RVF.

Se efectuaron experimentos de pirolisis catalítica de poliestireno expandido sin catalizador, con MgO y dolomita como catalizadores, se mantuvieron constantes las variables: temperatura externa a 400°C, temperatura interna a 250°C (Park et al., 2003), relación poliestireno: catalizador de 10:1 en peso y flujo de N<sub>2</sub> como gas de arrastre de 0.1 L/min. En todos los experimentos se utilizaron 25 gramos de poliestireno expandido disueltos en 100 mL de tolueno. Se utilizó el arreglo del equipo experimental como se puede observar en la Figura 1, el número 1 corresponde a la entrada del N<sub>2</sub> como gas de arrastre, se midió el flujo con el rotámetro marcado como No. 2, (Cole Parmer, escala de 0.1 a 0.5 L/min), el número 3 corresponde al reactor de vidrio con capacidad de 1 L, provisto de una tapa con cuatro bocas (número 5), entre el reactor y la tapa se colocó un empaque de neopreno y cinta de teflón para evitar fugas. Tanto el cuerpo como la tapa del reactor de vidrio se unieron con bridas de aluminio y tornillos, en una de las bocas de la tapa se colocó un manómetro (Metron), con escala de 0 a 2 kg/cm<sup>2</sup>. Otra de las bocas de la tapa correspondió a la entrada del gas de arrastre al reactor (color rojo), en otra de las bocas de la tapa se colocó un termopozo que es la entrada para introducir el termopar que indica la temperatura en el interior del reactor, la última boca es la salida de los productos gaseosos de la reacción, en la cual se instaló un codo de vidrio con junta 24/40.

El reactor se calentó con la parrilla eléctrica (número 4), a fin de mantener su temperatura en el valor establecido, se conectó un termopar a la resistencia eléctrica con los controles de temperatura (número 6) que consistieron en un reóstato, para controlar la intensidad de la corriente (Hidra, modelo RH-4, 50/60 Hz, 2000 W máx.), un pirómetro electrónico digital (Yuyao, modelo XMTG818, 50/60 Hz), que tiene la función de indicar y controlar la temperatura de la parrilla, el cual está conectado a un relevador (Ceiv, modelo JQX-62, 30A, 50/60 Hz), que abre y cierra el circuito eléctrico con la señal del pirómetro.

Los productos gaseosos se condensaron mediante tres refrigerantes (números 7). Los productos líquidos se recuperaron en el colector de condensados (embudo de separación, número 8), en donde fue posible tomar fracciones de los productos líquidos a un determinado tiempo por medio de una válvula en la parte inferior, estos productos líquidos consistieron principalmente en

estireno, tolueno y etilbenceno. Los gases incondensables (hidrocarburos ligeros como metano, etano, etileno, propano, propileno) junto con el gas de arrastre salían del sistema por medio de una manguera hacia la atmósfera (número 10, color verde).

El sistema de enfriamiento (número 9) consistió en un recipiente que contenía una mezcla de agua y metanol (50%), a la cual se le iba añadiendo hielo seco y, de esta manera, se logró que la temperatura del fluido refrigerante descendiera hasta  $-5^{\circ}\text{C}$ . Se instaló una bomba sumergible para recircular el fluido refrigerante.

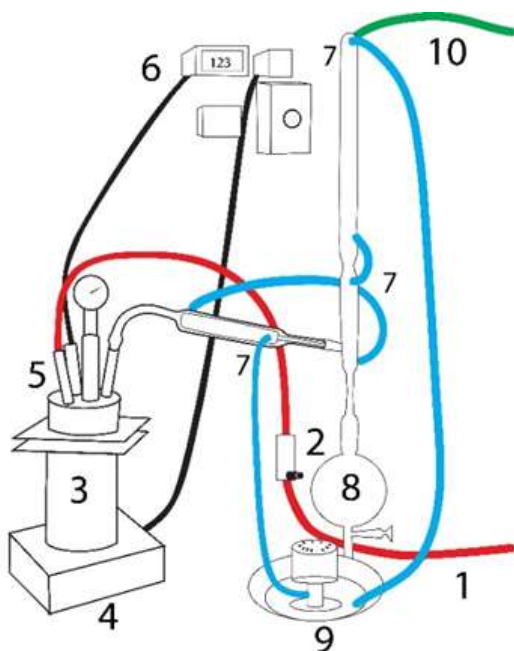


Figura 1. Diagrama del reactor de pirólisis

Se analizaron los productos líquidos de la pirólisis del poliestireno expandido del experimento en el que se utilizó MgO como catalizador con un espectrofotómetro IR Perkin Elmer, modelo Frontier. Se determinó la composición de los productos líquidos en cada prueba con un Cromatógrafo de Gases Varian CP-3380, se usaron las condiciones de operación recomendadas en el método ASTM D5135-16 (detector de ionización de flama y una columna capilar de 30 m x 0.25 mm ID x 0.25  $\mu\text{m}$  de polietilenglicol en fase estacionaria). Se realizó un experimento a  $400^{\circ}\text{C}$  con el MgO como catalizador, ya que fue el que proporcionó mayor rendimiento de estireno. Finalmente, se determinó la cinética de la reacción de pirólisis del poliestireno expandido mediante el siguiente procedimiento:

- 1) En la instalación mostrada en la Figura 1 se llevaron a cabo los experimentos evaluando el peso de los productos líquidos en función del tiempo.

- 2) Se removió el solvente calentando hasta  $117^{\circ}\text{C}$  (el punto de ebullición del tolueno es de  $111^{\circ}\text{C}$ ), lo cual claramente se observó que no formó parte de los productos de reacción. La pirólisis empezó aproximadamente a  $180^{\circ}\text{C}$ , al alcanzar esta temperatura se considera  $t = 0$  min, para efectos de la determinación de la cinética.
- 3) Una vez que se agotó la mayor parte del solvente, lo cual fue posible visualmente, se extrajo el tolueno del colector de condensados No. 8 y se inició el tiempo propiamente de reacción y los vapores debidos a la pirólisis térmica o catalítica, se empezaron a formar y a condensar en el recipiente 8.
- 4) La toma de muestras se llevó a cabo cada 10 min tomando el acumulado de producto líquido en cada tiempo en el embudo de separación No. 8.
- 5) Cada muestra se pesó y se analizó por cromatografía de gases.

Con estos datos experimentales y de acuerdo con Imani Moqadam et al. (2015) se desarrolló la siguiente ecuación cinética en base al peso o masa:

$$- dm/dt = km^n \quad (1)$$

Dónde:  $m$  = masa de poliestireno (en g),  $t$  = tiempo de reacción (en min),  $k$  = constante específica de reacción,  $n$  = orden de reacción.

En dicha referencia llegaron a la conclusión que la cinética de la pirólisis del poliestireno es de primer orden, es decir, si  $n = 1$  se puede integrar la ecuación (1) de la siguiente manera:

$$-\int_{m_0}^m dm/m = k \int_0^t dt \quad (2)$$

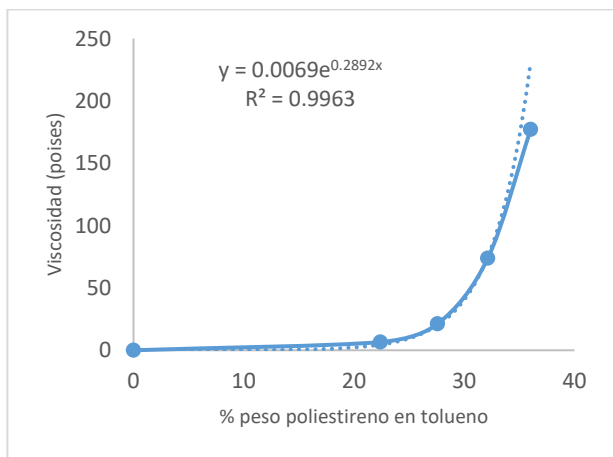
Resolviendo la integral se llega a la ecuación (3), la cual fue la ecuación cinética utilizada con los datos arrojados en los experimentos realizados:

$$\ln(m_0/m) = kt \quad (3)$$

## Resultados y discusión

Los experimentos de solubilidad del poliestireno expandido en tolueno, aceite de naranja y una mezcla de 50% tolueno-50% aceite de naranja resultaron de 0.6018, 0.4163 y 0.5633 g/mL de solvente, respectivamente. Se determinó que el tolueno es el solvente más adecuado para disolver el poliestireno, en virtud de que fue el que ofreció la más alta solubilidad de los solventes analizados, a que en la hoja de seguridad del tolueno se menciona que no hay evidencia de que sea cancerígeno y a que el tolueno tiene un costo relativamente bajo y buena disponibilidad en el mercado.

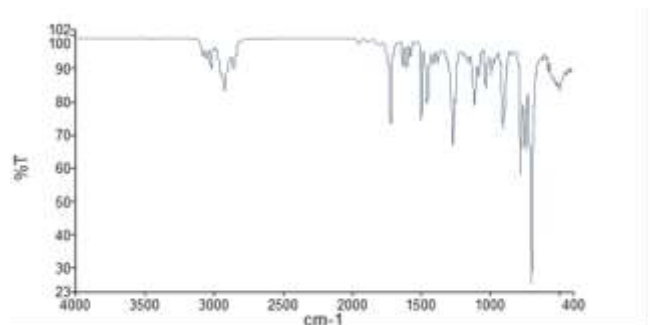
En la Figura 2 se muestran los resultados de la medición de la viscosidad a 22°C y 4 rpm, se observa que la viscosidad aumenta exponencialmente con la concentración del poliestireno en el tolueno.



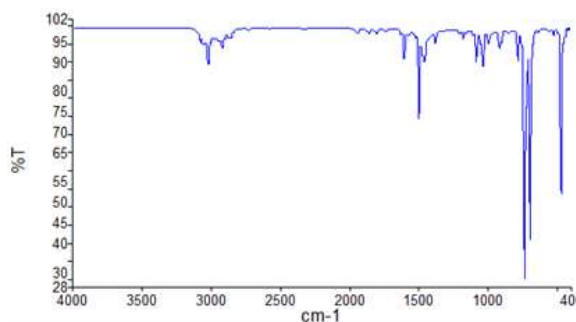
**Figura 2.** Viscosidad en función del % peso del poliestireno en tolueno

En la Figura 3 se observa el espectro IR obtenido de los productos de la pirólisis. La interpretación de este espectro es el siguiente:

- a) Las bandas entre 3030-3080 y 910-990 representan el grupo vinilo, característico del estireno.
- b) La banda en 1631 sugiere la presencia de C=C.
- c) Las bandas entre 730-770 y las pequeñas bandas entre 1700 y 1900 indican la presencia de benceno monosustituido.
- d) Las bandas entre 1450-1500 señalan la presencia de grupos aromáticos.
- e) Las bandas entre 2930-2980 caracterizan los grupos C-H.
- d) La banda en 1580 revela la sustitución en el anillo bencénico.



**Figura 3.** Espectro IR de productos de la pirólisis del poliestireno expandido



**Figura 4.** Espectro IR del tolueno.

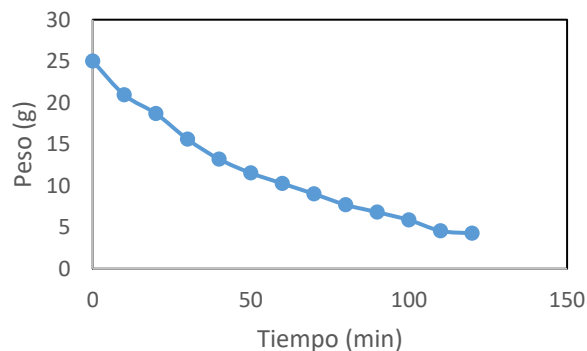
En la Figura 4 se presenta el espectro IR del tolueno, donde se advierte la ausencia de las bandas descritas en los incisos a) y b), que corresponden al grupo vinilo y al doble enlace, respectivamente.

El rendimiento de estireno que se obtuvo sin catalizador, con MgO y dolomita como catalizadores, a 250 °C, se detallan en la Tabla 1, se comparan con los resultados reportados por Zhang et al. (1995). Se efectuó un experimento a mayor temperatura con MgO como catalizador, ya que fue el que proporcionó el mejor rendimiento en los experimentos realizados a 250°C, a una temperatura de 400°C, logrando un rendimiento de estireno de 66.42 % en peso.

**Tabla 1.** Rendimientos obtenidos.

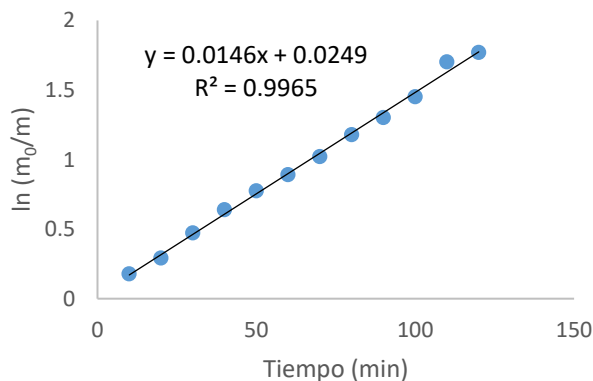
Catalizador	Rendimiento de Estireno (% peso)	Rendimiento de Estireno Zhang et al. (1995)	Residuo (% peso)
Sin catalizador	23.27	56.07	5.43
MgO	56.29	62.9	6.13
Dolomita	50.69	No se ha reportado	7.37

Se tienen los datos de la pérdida de peso con el tiempo del experimento sin catalizador que se muestran en la Figura 5.

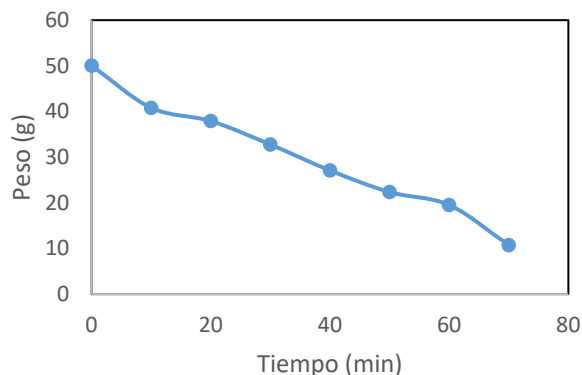


**Figura 5.** Datos experimentales de la prueba sin catalizador, pérdida de peso del poliestireno con el tiempo t.

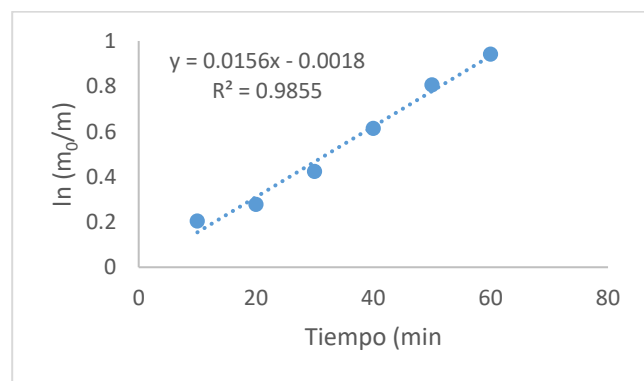
Si se grafica  $\ln(m_0/m)$  contra el tiempo  $t$ , de acuerdo con la ecuación (3), resulta la Figura 6, donde se observa que se aproxima muy bien a una línea recta. Realizando el ajuste a una línea recta por medio del método de mínimos cuadrados, da como resultado la pendiente  $k = 0.0146 \text{ min}^{-1}$ , con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.9965$ .



**Figura 6.** Datos experimentales de la prueba sin catalizador,  $\ln(m_0/m)$  contra el tiempo  $t$



**Figura 7.** Datos experimentales de la prueba con catalizador MgO, pérdida de peso del poliestireno con el tiempo  $t$ .



**Figura 8.** Datos experimentales de la prueba con catalizador MgO,  $\ln(m_0/m)$  contra el tiempo  $t$

Efectuando el mismo procedimiento anterior con los datos del experimento utilizando MgO como catalizador, que se muestran en la Figura 7, resulta la gráfica de la Figura 8 realizando el ajuste por medio del método de mínimos cuadrados da:  $k = 0.0156 \text{ min}^{-1}$ , con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.9855$ , por lo cual, se comprueba que la reacción de pirolisis del poliestireno expandido sigue una cinética de primer orden.

### Conclusiones

En virtud de que se identificaron los grupos vinilo y aromático en los espectros IR obtenidos y los resultados de la cromatografía de gases, se puede afirmar que el producto líquido de la pirolisis del poliestireno es principalmente estireno. El mayor rendimiento de estireno obtenido fue de 66.42 % en peso con MgO como catalizador, a una temperatura de 400°C, por lo que es factible la producción de estireno a partir de residuos de poliestireno expandido mediante un proceso de pirolisis catalítica. La pirolisis del poliestireno expandido sigue una cinética de primer orden.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto de investigación.

### Referencias

Lebreton L., Slat B., Ferrari F., Sainte-Rose B., Aitken J., Marthouse R., Hajbane S., Cunsolo S., Schwarz A., Levivier A., Noble K., Debeljak P., Maral H., Schoeneich-Argent R., Brambini R., Reisser J. (2018). Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Scientific Reports*, 8:4666, DOI: 10.1038/s41598-018-22939-w.

Moqadam I.S., Mirdrikvand M., Roozbehani B., Kharaghani A., Shishehsaz M.R. (2015). Polystyrene pyrolysis using silica-alumina catalyst in fluidized bed reactor. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17:7, 1847.

Park J.J., Park K., Kim J.S., Maken S., Song H., Shin H., Park J.W., Choi M.J. (2003). Characterization of Styrene Recovery from the Pyrolysis of Waste Expandable Polystyrene. *Energy & Fuels*, 17:6, 1576-1582.

Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA), Gobierno de la Ciudad de México (2019). Inventario de Residuos Sólidos 2019. México, 20.

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), (2020). Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos 2020. México, 23.

Zhang Z., Hirose T., Nishio S., Morioka Y., Azuma N., Ueno A. (1995). Chemical Recycling of Waste Polystyrene into Styrene over Solid Acids and Bases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 12, 4514-4519.