



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE POLÍMEROS
DE DESECHO NO CLORADOS PARA SU APLICACIÓN EN
LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS A TRAVÉS DE
LA GASIFICACIÓN SOLAR”**

**TESIS
QUE PRESENTA**

**ROSALBA CARRERA PERALTA
MATRÍCULA 2181800315**

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS
(ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)**

**DIRECTOR:
DR. HERNANDO ROMERO PAREDES RUBIO**

**JURADO:
DR. FEDERICO GONZÁLEZ GARCÍA
DRA. HEIDI ISABEL VILLAFÁN VIDALES
DR. HUMBERTO VÁZQUEZ TORRES**

Iztapalapa, Ciudad de México, febrero 2022

Agradecimientos

La Maestría en Ciencias (Energía y Medio Ambiente) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo con el convenio 003893; por lo que agradece la beca recibida, a través del convenio No. 885979 para el desarrollo de esta tesis.

Agradecimientos personales

A Dios, por todas las oportunidades que me ha dado en la vida.

A mi familia, por el apoyo incondicional en todas las decisiones que he tomado, especialmente a mi mamá y a mi hermana por ser mis modelos a seguir en la vida.

A mis abuelos, Epifania y Lázaro, por todo el apoyo y amor que me brindaron, sin ellos no habría conseguido llegar hasta este momento.

A mi abuelo Maximo, por todo el tiempo compartido y por que sus luchas para el beneficio de nuestra comunidad me inspiran a ser cada día mejor.

A Rubén, por su amor, comprensión, paciencia, apoyo incondicional y por acompañarme en este camino.

A la Sra. María de la Paz y a Caro, por su apoyo en todo momento.

A mis amigas Jimena y Rocío, por alentarme a seguir adelante, por sus consejos y sus aportes.

A mi querido Sensei, por creer en mí siempre y por alentarme a cumplir mis metas.

A mi asesor, Dr. Hernando, por sus valiosas aportaciones al presente trabajo.

A mis compañeros de laboratorio Adriana, Héctor y Don Eric, por todo el apoyo que me brindaron.

A mis compañeros del PEMA, por la buena actitud y compañerismo que siempre mostraron.

A mis sinodales, por sus comentarios, observaciones y sus valiosas aportaciones a este trabajo de investigación.

A la UAM-I, por ser mi casa de estudios y por facilitarme los recursos para el desarrollo de esta tesis.

A todos los que se han cruzado en mi camino y han enriquecido mi vida con su apoyo y amistad.

Comité tutorial

Director:

Dr. Hernando Romero Paredes Rubio. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana.

El jurado designado por la
Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente

de la Unidad Iztapalapa, aprobó la tesis que presentó

ROSALBA CARRERA PERALTA

El día **25** de **Febrero** del año **2022**

Miembros del Jurado

Dr. Federico González García

Presidente

Dr. Humberto Vázquez Torres

Secretario

Dra. Heidi Isabel Villafán Vidales

Vocal

ÍNDICE GENERAL

Glosario	XX
Nomenclatura	XXIII
Resumen	XXVI
Abstract	XXIX
1. Introducción	1
2. Antecedentes	6
2.1. Situación mundial en materia de residuos sólidos urbanos	6
2.2. Economía circular del plástico	10
2.3. Vías de valorización de los residuos plásticos	12
2.3.1. Reciclaje primario	13
2.3.2. Reciclaje secundario	14
2.3.3. Reciclaje terciario	14
2.3.4. Reciclaje cuaternario	16
2.4. Identificación de polímeros sintéticos de acuerdo a la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés).	16

2.5. Composición, clasificación y propiedades de los polímeros	18
2.5.1. Clasificación según la estructura de la cadena polimérica	20
2.5.2. Clasificación según su comportamiento térmico	21
2.5.3. Clasificación según el ordenamiento de la estructura polimérica	22
2.6. Propiedades	22
2.6.1. Masa molecular	23
2.6.2. Aditivos	23
2.7. Propiedades Térmicas	24
2.7.1. Temperatura de degradación (T_o)	24
2.7.2. Temperatura de transición vítrea (T_g)	24
2.7.3. Temperatura de fusión (T_f)	25
2.8. Degradación térmica de polímeros.	26
3. Pregunta de investigación y objetivos	31
3.1. Pregunta de Investigación	31
3.2. Objetivo general	31
3.3. Objetivos particulares	31
4. Materiales y Metodología	33
4.1. Selección y obtención de las materias primas	34
4.2. Propiedades de los plásticos seleccionados	36
4.2.1. Polipropileno (PP)	36
4.2.2. Degradación térmica del PP	38
4.2.3. Polietileno de baja densidad (LDPE)	38
4.2.4. Degradación térmica del LDPE	40
4.2.5. Poli (tereftalato de Etileno) (PET)	40
4.2.6. Degradación térmica del PET	43
4.3. Descripción de las Técnicas de Caracterización	45

4.3.1. Fundamento teórico de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	45
4.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)	48
4.3.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	49
4.3.4. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS)	50
4.4. Estado actual del conocimiento en la identificación de los productos de la degradación térmica de plásticos	53
4.5. Fundamento teórico cinética química	56
4.6. Modelos cinéticos para la degradación térmica de polímeros	60
4.6.1. Método Kissinger	60
4.6.2. Método de Friedman	62
4.6.3. Método de Ozawa Flynn Wall (OFW).	63
4.6.4. Método Kissinger-Akahira-Sunose, (KAS)	64
4.6.5. Método de Coats - Redfern para estimar los parámetros cinéticos.	64
4.6.6. Método de Criado (1977) para estimar el modelo de reacción.	65
4.7. Desarrollo de la metodología teórica para la estimación de los parámetros cinéticos	66
4.7.1. Método de Kissinger	66
4.7.2. Método de Friedman	66
4.7.3. Método de OFW	67
4.7.4. Método de KAS	68
4.7.5. Método Integral de Coats-Redfren	68
4.7.6. Método de Criado (1977)	69
5. Desarrollo Experimental	70
5.1. Preparación de las muestras	71
5.2. Identificación de las muestras de plástico seleccionadas como material de estudio (PP, LDPE y PET) por FTIR.	71
5.3. Análisis STA (TGA y DSC) de las muestras de plásticos (PP, LDPE y PET).	72

5.4. Análisis en TG-GC/MS de los productos obtenidos de la pirólisis de los plásticos seleccionados.	74
6. Resultados y discusión	78
6.1. Caracterización de las materias primas seleccionadas mediante la técnica de FTIR. .	79
6.2. Caracterización de los polímeros seleccionados mediante análisis termogravimétrico .	87
6.3. Análisis calorimétrico diferencial de barrido de la degradación térmica de los plásticos seleccionados.	91
6.4. Identificación de los productos obtenidos de la pirólisis de los polímeros mediante GC-MSD.	95
6.4.1. Identificación de componentes en la pirólisis de polipropileno	95
6.4.2. Identificación de componentes en la pirólisis del polietileno de baja densidad	103
6.4.3. Identificación de componentes en la pirólisis del Poli (tereftalato de etileno) .	107
6.5. Estimación de los parámetros cinéticos del modelo de reacción	111
6.5.1. Método de Kissinger	112
6.5.2. Método de Friedman	113
6.5.3. Método de OFW	117
6.5.4. Método de KAS	120
6.6. Estimación del modelo de reacción	127
6.6.1. Método Integral de Coats-Redfren (CR)	127
6.6.2. Método de Criado 1977	130
6.7. Selección del modelo de reacción y estimación del factor preexponencial (A)	132
7. Comentarios y Conclusiones	135
Referencias	139
A. Avances en la regulación estatal en materia de residuos plásticos	155
B. Propiedades del PP	159

C. Propiedades del LDPE	161
D. Propiedades del PET	163
E. Materia prima utilizada para la comparación de los análisis FTIR	165
F. Gráficos Obtenidos por el método de Coats-Redfren	167
G. Curvas maestras obtenidas a partir del Método de Criado 1977.	174

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Cantidades estimadas de residuos plásticos en el entorno marino. Tomado de PLASTIC ATLAS S — Appenzeller/Hecher/Sack CC-BY-4.0 (Lili Fuhr, 2020).	2
1.2. Composición de RSU en México, 2017. Elaboración propia, con datos de SEMARNAT (2018)	3
2.1. Composición global de los residuos por nivel de ingresos de la población que los genera. Elaboración propia con datos de Kaza <i>y col.</i> (2018)	8
2.2. Composición global de residuos. Elaboración propia con datos de Kaza <i>y col.</i> (2018)	8
2.3. Producción mundial de plástico por sector industrial. Tomado de ONU (2018b)	10
2.4. Enfoque de la circularidad del PNUMA utilizando el concepto de las 9-R. Tomado de (PNUMA, 2020).	11
2.5. Vías de valorización de los residuos plásticos. Adaptado de PlasticsEurope.	13
2.6. Polimerización de crecimiento en cadena.	19
2.7. Polimerización de crecimiento por etapas.	19
2.8. Representación esquemática de los arreglos lineal, ramificado y entrecruzado de polímeros. Elaboración propia.	21
2.9. Representación esquemática de la escisión β	27

2.10. Representación esquemática de los mecanismos de reacción; a) Transferencia intramolecular de átomos de hidrógeno; b) Transferencia intermolecular de átomos de hidrógeno; c) despolimerización. Adaptado de (Beyler y Hirschler, 2002).	29
4.1. Pasos a seguir en el desarrollo de la metodología.	34
4.2. Residuos plásticos utilizados para su caracterización.	35
4.3. Arreglos en la estructura polimérica del polipropileno. Adaptado de (Agboola <i>y col.</i> , 2017)	36
4.4. Formación del PP, donde M^* es un catalizador de tipo Ziegler-Natta.	37
4.5. Etapa de iniciación. Adaptado de (Posch, 2011).	39
4.6. Etapa de propagación de la cadena polimérica. Adaptado de (Posch, 2011).	39
4.7. Etapa de terminación. Adaptado de (Posch, 2011).	39
4.8. Proceso de polimerización del PET.	41
4.9. Formación del ácido tereftálico.	42
4.10. Formación del DMT.	42
4.11. Formación del etilenglicol.	43
4.12. Estructura química del PET.	44
4.13. Mecanismo de degradación térmica del PET. Adaptado de (Singh y Sharma, 2008)..	44
4.14. Tipos de vibraciones moleculares. El signo + indica un movimiento desde el plano de la página hacía el lector, en tanto que – indica un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector. Elaboración propia, adaptado de (Skoog <i>y col.</i> , 2008a).	47
4.15. A) Diagrama esquemático de los elementos que conforman un cromatógrafo de gases. B) Diagrama esquemático de los elementos de los cuales se compone un espectrómetro de masas. Adaptado de (Gushue, 2013).	51
5.1. Desarrollo experimental.	70
5.2. Muestras de PP, LDPE y PET, elaboración propia.	71
5.3. Espectrofotómetro infrarrojo Tensor II FTIR. Elaboración propia.	72
5.4. Analizador termogravimétrico STA449 F3, Jupiter. Elaboración propia.	73

5.5. Cromatógrafo de gases Agilent 7820A, acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5977E MSD. Elaboración propia.	75
6.1. Comparación de los espectros FTIR del PP; Elaboración propia: a) Obtenido de datos experimentales, b) Adaptado de la base de datos integrada al software Opus/Ident de Bruker, c) Primpke <i>y col.</i> (2018), adaptado de la base de datos de "OpenSpecy" de Cowger <i>y col.</i> (2020).	80
6.2. Comparación de los espectros FTIR del LDPE; Elaboración propia: a) Obtenido de datos experimentales, b) y c) Adaptados de la base de datos integrada al software Opus/Ident de Bruker, d) Primpke <i>y col.</i> (2018), adaptado de la base de datos de "OpenSpecy" de Cowger <i>y col.</i> (2020).	82
6.3. Comparación de los espectros FTIR del PET; Elaboración propia: a) Obtenido con datos experimentales, b) Adaptado de la base de datos integrada al software Opus/Ident de Bruker, c) Primpke <i>y col.</i> (2018) y d) Chabuka y Kalivas (2020), c) y d) adaptados de la base de datos de "OpenSpecy" de Cowger <i>y col.</i> (2020).	85
6.4. Efecto de la tasa de calentamiento en las curvas de pérdida de masa (TG) y cambio en el tiempo de la pérdida de masa (DTG), en la degradación térmica del PP.	88
6.5. Efecto de la tasa de calentamiento en las curvas de pérdida de masa (TG) y cambio en el tiempo de la pérdida de masa (DTG), en la degradación térmica del LDPE.	88
6.6. Efecto de la tasa de calentamiento en las curvas de pérdida de masa (TG) y cambio en el tiempo de la pérdida de masa (DTG), en la degradación térmica del PET.	89
6.7. Curvas TG y DSC, obtenidas a partir de la degradación térmica del PP utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico.	92
6.8. Curvas TG y DSC, obtenidas a partir de la degradación térmica del LDPE utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico.	93
6.9. Curvas TG y DSC, obtenidas a partir de la degradación térmica del PET utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico.	95

6.10. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PP utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el programa de temperaturas del TGA, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto.	96
6.11. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PP utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto.	97
6.12. Cromatograma obtenido a partir de la degradación térmica del PP a la máxima tasa de degradación con rampas de calentamiento en el TGA de a) 10 Kmin^{-1} y b) 40 Kmin^{-1}	101
6.13. a) Espectro de masas obtenido de forma experimental; b) Espectro de masas del C_9H_{18} (2,4-Dimetil-1-hepteno) de la base de datos NIST; c) Comparación de los espectros experimental y el de la base de datos. Extraído de NIST MS Search 2.2.	102
6.14. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del LDPE utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de dos minutos.	103
6.15. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del LDPE utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de dos minutos.	104
6.16. Cromatograma obtenido a partir de la degradación térmica del LDPE a la máxima tasa de degradación.	105
6.17. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PET utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto.	108
6.18. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PET utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto.	108
6.19. Cromatograma obtenido a partir de la degradación térmica del PET a la máxima tasa de degradación.	109

6.20. Diagrama de flujo del desarrollo teórico para estimar el modelo cinético de la pirólisis del PP, LDPE y PET. Elaboración propia	111
6.21. Método de Kissinger para la degradación térmica del de PP. Elaboración propia con datos calculados.	113
6.22. Método de Kissinger para la degradación térmica del de LDPE. Elaboración propia con datos calculados.	113
6.23. Aproximación lineal por el Método de Kissinger para la degradación térmica del de PET. Elaboración propia con datos calculados.	113
6.24. Conversión en función de la temperatura para el PP, LDPE y PET, a diferentes tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	114
6.25. Método de Friedman en la degradación de PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	116
6.26. Método de Friedman en la degradación de LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	116
6.27. Método de Friedman en la degradación de PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	117
6.28. Método de OFW en la degradación de PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	118
6.29. Método de OFW en la degradación de LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	119
6.30. Método de OFW en la degradación de PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	119
6.31. Método de KAS en la degradación de PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	120
6.32. Método de KAS en la degradación de LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	121
6.33. Método de KAS en la degradación de PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.	122

6.34. Energía de activación estimada por los métodos de Friedman, OFW y KAS, en la degradación de PP usando 5 tasas de calentamiento a diferentes grados de conversión. Elaboración propia con datos calculados. 123

6.35. Energía de activación estimada por los métodos de Friedman, OFW y KAS, en la degradación de LDPE usando 5 tasas de calentamiento a diferentes grados de conversión. Elaboración propia con datos calculados. 125

6.36. Energía de activación estimada por los métodos de Friedman, OFW y KAS, en la degradación de PET usando 5 tasas de calentamiento a diferentes grados de conversión. Elaboración propia con datos calculados. 126

F.1. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica de PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$ utilizando los modelos de reacción F1, F2, F3, D1, D2, D3. Elaboración propia con datos calculados. 168

F.2. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$ utilizando los modelos de reacción D4, A2, A3, R1, R2, R3. Elaboración propia con datos calculados. 169

F.3. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$ utilizando los modelos de reacción F1, F2, F3, D1, D2, D3. Elaboración propia con datos calculados. 170

F.4. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$ utilizando los modelos de reacción D4, A2, A3, R1, R2, R3. Elaboración propia con datos calculados. 171

F.5. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$ utilizando los modelos de reacción F1, F2, F3, D1, D2, D3. Elaboración propia con datos calculados.	172
F.6. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$ utilizando los modelos de reacción D4, A2, A3, R1, R2, R3. Elaboración propia con datos calculados.	173
G.1. Curvas Maestras obtenidas a partir del Método de Criado para la estimación del modelo de reacción de la degradación térmica del PP a diferentes rampas de calentamiento. Elaboración propia con datos calculados.	175
G.2. Curvas Maestras obtenidas a partir del Método de Criado para la estimación del modelo de reacción de la degradación térmica del LDPE a diferentes rampas de calentamiento. Elaboración propia con datos calculados.	176
G.3. Curvas Maestras obtenidas a partir del Método de Criado para la estimación del modelo de reacción de la degradación térmica del PET a diferentes rampas de calentamiento. Elaboración propia con datos calculados.	177

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Poder calorífico inferior (PCI) de diferentes polímeros. Adaptado de (Al-Salem <i>y col.</i> , 2009)	16
2.2. Código designado por la ASTM para los diferentes tipos de plásticos y algunas aplicaciones, adaptado de (Crawford y Quinn, 2017a)	17
2.3. Grado de cristalinidad y diferencias en la densidad de algunos plásticos. Adaptado de (McKeen, 2018)	23
4.1. Componentes obtenidos mediante la pirólisis de PP y PET a 973 K.	54
4.2. Componentes obtenidos mediante la pirólisis de PP, LDPE y PET a 973 K.	55
4.3. Modelos de reacción de mayor uso en la degradación térmica de sólidos.	58
4.4. Métodos para la estimación de parámetros cinéticos considerados para el estudio cinético.	60
5.1. Parámetros iniciales del análisis TGA para el PET, PP y LDPE (peso inicial, rampa de calentamiento, intervalo de temperaturas)	74
5.2. Método cromatográfico isotérmico, utilizado para la identificación de componentes en la degradación térmica del PP, LDPE y PET.	76
5.3. Método cromatográfico dinámico, utilizado para la identificación de componentes en la degradación térmica del PP, LDPE y PET.	76

6.1. Comparación de las bandas de absorción asociadas al análisis del PP mediante ATR-FTIR	81
6.2. Comparación de las bandas de absorción asociadas al análisis del LDPE mediante ATR-FTIR	83
6.3. Comparación de las bandas de absorción asociadas al análisis del PET mediante ATR-FTIR	86
6.4. Análisis TGA, rango de temperatura de degradación, inicio, final y temperatura de la máxima tasa de degradación del PP.	90
6.5. Análisis TGA, rango de temperatura de degradación, inicio, final y temperatura de la máxima tasa de degradación del LDPE.	90
6.6. Análisis TGA, rango de temperatura de degradación, inicio, final y temperatura de la máxima tasa de degradación del PET.	91
6.7. Componentes obtenidos mediante la pirólisis de PP, con rampas de calentamiento en el TGA de 10 Kmin^{-1} y 40 Kmin^{-1} , y una programación isotérmica en el GC. . . .	98
6.8. Componentes identificados en el espectro de masas de la degradación térmica del PP a 728.4 K, utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el TGA.	99
6.9. Componentes identificados en el espectro de masas de la degradación térmica del PP a 755.5 K, utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} en el TGA.	99
6.10. Componentes obtenidos mediante la pirólisis del LDPE a 10 Kmin^{-1} y 40 Kmin^{-1}	104
6.11. Componentes identificados en el espectro de masas de la degradación térmica del LDPE a 10 Kmin^{-1}	106
6.12. Componentes obtenidos mediante la pirólisis del PET a 10 Kmin^{-1} y 40 Kmin^{-1}	107
6.13. Componentes identificados en el espectro de masas de la degradación térmica del PET a 10 Kmin^{-1}	110
6.14. Energía de Activación E_a (kJ/mol) por el Método de Friedman, Método de Ozawa Flynn Wall y Kissinger-Akahira-Sunose a diferentes porcentajes de conversión α en la degradación térmica del PP.	122

6.15. Energía de Activación E_a (kJ/mol) por el Método de Friedman, Método de Ozawa Flynn Wall y Kissinger-Akahira-Sunose a diferentes porcentajes de conversión α en la degradación térmica del LDPE.	124
6.16. Energía de Activación E_a (kJ/mol) por el Método de Friedman, Método de Ozawa Flynn Wall y Kissinger-Akahira-Sunose a diferentes porcentajes de conversión α en la degradación térmica del PET.	126
6.17. Energía de activación y desviación estándar para la degradación térmica del PP a diferentes tasas de calentamiento por el método de Coats-Redfern utilizando diferentes modelos de reacción	128
6.18. Energía de activación y desviación estándar para la degradación térmica del LDPE a diferentes tasas de calentamiento por el método de Coats-Redfern utilizando diferentes modelos de reacción	129
6.19. Energía de activación y desviación estándar para la degradación térmica del PET a diferentes tasas de calentamiento por el método de Coats-Redfern utilizando diferentes modelos de reacción	130
6.20. Comparación de los parámetros cinéticos estimados, a través de los métodos de Kissinger, Friedman, OFW, KAS, Coats-Redfren con los reportados en la literatura.	133
A.1. Avances en la regulación estatal en materia de residuos plásticos.	155
B.1. Propiedades del Polipropileno (PP).	159
C.1. Propiedades del Polietileno de baja densidad (LDPE).	161
D.1. Propiedades del Politereftalato de etileno (PET).	163
E.1. Materia prima utilizada para la comparación de los análisis FTIR.	165

ABS Acrilonitrilo butadieno estireno, por sus siglas en inglés, Acrylonitrile Butadiene Styrene

ASTM Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, por sus siglas en inglés, American Society for Testing and Materials

ATR Reflectancia total atenuada, por sus siglas en inglés, Attenuated Total Reflection

CNGMD Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegacionales

CR Policloropreno, por sus siglas en inglés, Polychloroprene

DBGIR Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos

DOF Diario Oficial de la Federación

DSC Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido, por sus siglas en inglés, Differential Scanning Calorimetry

FIR Infrarrojo lejano, por sus siglas en inglés, Far Infrared

FR Método de Friedman

FTIR Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, por sus siglas en inglés, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

GC Cromatografía de gases, por sus siglas en inglés, Gas Chromatography

HDPE Polietileno de alta densidad, por sus siglas en inglés, High Density Polyethylene

ICTAC Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimétrico, por sus siglas en inglés, International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

INECC Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático

INSP Instituto Nacional de Salud Pública

IUPAC Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry

KAS Método de Kissinger – Akahira – Sunose

LDPE Polietileno de baja densidad, por sus siglas en inglés, Low Density Polyethylene

LGPGIR Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos

MIR Infrarrojo medio, por sus siglas en inglés, Mid Infrared

MS Espectrometría de masas, por sus siglas en inglés, Mass Spectrometry

NIR Infrarrojo cercano, por sus siglas en inglés, Near Infrared

NIST Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, por sus siglas en inglés, National Institute of Standards and Technology

OFW Método de Ozawa – Flynn – Wall

ONU Organización de las Naciones Unidas

PA Poliamida

PC Policarbonato, por sus siglas en inglés, Polycarbonate

PET Politereftalato de etileno, por sus siglas en inglés, Polyethylene Terephthalate

PMA Polimetil-metacrilato, por sus siglas en inglés, Poly(Methyl Acrylate)

PP Polipropileno, por sus siglas en inglés, Polypropylene

PS Poliestireno, por sus siglas en inglés, Polystyrene

PVC Policloruro de vinilo, por sus siglas en inglés, Polyvinyl Chloride

PNUMA Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente

RSU Residuos sólidos urbanos

SEMARNAT Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

STA Análisis térmico simultáneo, por sus siglas en inglés, Simultaneous Thermal Analysis

TGA Análisis termogravimétrico, por sus siglas en inglés, Thermogravimetric Analysis

TIC Cromatograma de iones totales, por sus siglas en inglés, Total Ion Chromatogram

A Factor preexponencial $[\frac{1}{min}]$

Al_2O_3 Alúmina

C Constante

C_2H_4 Monómero del polietileno de baja densidad

C_3H_6 Monómero del polipropileno

$C_{10}H_8O_4$ Monómero del politereftalato de etileno

CO Monóxido de Carbono

CO_2 Dióxido de Carbono

Ea Energía de activación aparente $[\frac{kJ}{mol}]$

$f(\alpha)$ Modelo de reacción empleado en métodos diferenciales

$g(\alpha)$ Modelo de reacción empleado en métodos integrales

H Hidrógeno

He Helio

NOMENCLATURA

$M^{+\bullet}$ Cación radical

m_0 Masa inicial [%] o [mg]

m_f Masa final [%] o [mg]

m_i Masa en un tiempo t [%] o [mg]

n Orden aparente de la reacción

P Presión

PM Peso molecular [$\frac{g}{Mol}$]

$Pt - Rh$ Platino-Rodio

R Constante universal de los gases [$8.31447 \frac{J}{molK}$]

R^2 Coeficiente de determinación

T Temperatura absoluta [K]

t Tiempo [min]

T_f Temperatura de fusión

T_g Temperatura de transición vítrea

T_o Temperatura de degradación

t_R Tiempo de retención [min]

T_{max} Temperatura a la máxima tasa de descomposición [K]

Ton/día Tonelada por día

Ton/hab/año Tonelada por habitante por año

u.a. Unidades de absorbancia

Letras griegas

ΔH_m Entalpía de fusión $\left[\frac{J}{g}\right]$

α Grado de conversión

β Velocidad de calentamiento $\left[\frac{K}{min}\right]$

$\frac{d\alpha}{dt}$ Tasa de reacción $\left[\frac{1}{min}\right]$

λ Longitud de onda $[\mu m]$

ρ Desviación estándar

$\tilde{\nu}$ Número de onda $[cm^{-1}]$

Los materiales plásticos son un tipo de material de los más versátiles, útiles y esenciales para la vida moderna. Sin embargo, los residuos plásticos generados son una cuestión de preocupación a nivel mundial, debido a su gran producción y consumo, además del hecho de que no existe un método que permita que se degraden fácilmente. Aunque no se conoce con exactitud la cantidad de residuos plásticos presentes en los entornos naturales, existe evidencia que indica que el destino final de los residuos plásticos son los océanos. Una de las principales razones de esta problemática se debe a que los métodos utilizados para su eliminación tienen impactos adversos sobre el ambiente.

Existen diferentes vías de valorización de los residuos plásticos, una de éstas es mediante el proceso de pirólisis. El proceso de pirólisis es un proceso termoquímico donde se rompen las cadenas poliméricas y se forman componentes de menor complejidad. El objetivo principal de este trabajo fue el estudio de la pirólisis como forma de valorización de los plásticos de desecho, que será un precursor para su futura aplicación en el proceso de gasificación solar para la obtención de productos de alto valor agregado. El uso de plásticos de desecho como materia prima para la producción sustentable de vectores energéticos a través de procesos termoquímicos, puede convertirse en una posible vía para afrontar la problemática que representan los plásticos de un solo uso.

Se seleccionaron tres tipos de plástico como materia prima: polipropileno (PP, por sus siglas en inglés), polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) y politereftalato de etileno

(PET, por sus siglas en inglés). Para la caracterización de las materias primas seleccionadas se realizaron diferentes análisis experimentales. Primero, se realizó la identificación de los plásticos a través de la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). Los resultados de estos análisis experimentales se compararon con lo reportado en la literatura. Después se realizó el análisis térmico mediante una técnica acoplada de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TG - DSC, por sus siglas en inglés). Finalmente, el análisis cualitativo de los productos gaseosos de la degradación térmica de plásticos, se llevó a cabo por medio de un acoplamiento de técnicas de termogravimetría, cromatografía de gases y espectrometría de masas (TG-GC/MS, por sus siglas en inglés).

En el análisis termogravimétrico se encontró que la magnitud de los parámetros de temperatura que involucran las reacciones de degradación térmica incrementaron cuando el valor de la tasa de calentamiento también aumentó. De los tres tipos de plástico que fueron estudiados para la identificación de sus productos de pirólisis, los experimentos de la degradación térmica del polipropileno fueron los que presentaron mejores resultados. De los cuatro experimentos realizados para identificación de componentes de los productos de pirólisis del PP, se encontró que el componente 2,4-dimetil-1-hepteno fue el de mayor abundancia en el intervalo de temperaturas donde se presenta la descomposición térmica. Para las cinco tasas de calentamiento evaluadas, el intervalo de temperaturas de la degradación térmica abarcó de 692.55 K como la mínima temperatura de inicio de la degradación hasta 776.3 K como máxima temperatura final de la degradación.

El estudio cinético de las reacciones es útil para conocer el comportamiento de la degradación térmica de plásticos. Con datos termogravimétricos se estimaron los principales parámetros cinéticos, como la energía de activación, el factor preexponencial y el modelo de reacción se obtiene mediante diferentes métodos empíricos isoconversionales y de ajuste. Se encontró que los valores de la energía de activación fueron similares para todos los métodos isoconversionales evaluados. Los valores aproximados del valor preexponencial fueron calculados usando los modelos de reacción de los mecanismos de reacción más comúnmente utilizados en reacciones de estado sólido.

Este trabajo es el preámbulo a la búsqueda de una forma sostenible de valorización de plásticos de desecho más abundantes en México y el planeta. El siguiente paso será la degradación de plásticos de desecho empleando un agente gasificante, esperando obtener moléculas más ligeras que puedan ser de utilidad en otros procesos de producción como materias primas o en vectores energéticos. La termodisociación deberá realizarse empleando una fuente de energía renovable, siendo una buena opción la energía solar concentrada, con la cual es posible obtener elevadas temperaturas.

Plastic materials are one of the most versatile, useful and essential materials for the contemporary life. However, plastic waste are a global issue because of their high production and consumption; besides, there is not an easy way to degrade it. It is unknown exactly how much plastic waste are in the natural environment; although, there are evidence that the final destiny of the plastic wastes are the oceans. One of the principal reasons of this issue is because the actual methods of waste disposal have negative environmental impacts.

There are different ways for valorization of plastic waste, one of them is through the pyrolysis process. Pyrolysis process is a thermochemical process where the polymeric chain is broken into less complex components. The principal aim of this work was the study of the pyrolysis as a way for valorisation of plastic wastes which will be a precursor for their future application in solar gasification process in order to obtain high value added products. The use of plastics waste as a feedstock for sustainable production of energy vectors through thermochemical processes could be a way to face the big issue related to the single use plastics.

It was selected three different plastics as raw material: Polyethylene terephthalate (PET), polypropylene (PP) and low density polyethylene (LDPE). For the characterization of the raw material different experimental analysis were carried out. First, it has been made the identification of the raw material by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results of this

experimental analysis were compared with the bibliography. Then, a thermal analysis was performed by a coupled technique of Thermogravimetric Analysis with Differential Scanning Calorimetry (TG-DSC). Finally, the qualitative analysis of gaseous products of the thermal degradation of plastics was made by means of a Thermogravimetric Analysis coupled with Gas Chromatography and Mass Spectrometry (TG-GC/MS).

In thermogravimetric analysis it was found that the temperature parameters that involve the thermal degradation reactions increased when the heating rate is increased. From the three plastics studied for the identification of their pyrolysis products, the thermal degradation of polypropylene was the one that presented the best results in the four experiments carried out. The 2,4-Dimethyl-1-heptene component was identified in all experiments of PP as the principal and the most abundant component in the temperatures range studied for their thermal decomposition. For the five heating rates evaluated, the range of temperatures for thermal degradation was about from 692.55 K as the lowest value of start of the degradation temperature to 776.3 K as the maximum value of the end of the degradation.

The kinetic study is useful to get knowledge about the behaviour of thermal degradation of plastics. With thermogravimetric data was estimated the principal kinetic parameters as activation energy, the preexponential factor and the reaction model was estimated by mean of different empirical isoconversional methods and fitting methods. It was found that the activation energy values were similar for all evaluated isoconversional methods. The approximated value of the preexponential factor was calculated using reaction models of most common reaction mechanism considered in solid-state reactions.

This work is a preliminary research towards to find a sustainable way for plastic waste valorisation in Mexico and the world. The next step will be the thermal degradation of plastic waste employing a gasifying agent, it is expected to obtain as a result of this gasification process less complex molecules that could be used as a raw material or as energy vectors. The thermal dissociation will be making through a renewable energy as the heat source. The solar concentrated

energy is a good option because using this kind of energy source it is possible to obtain high temperatures.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

A partir de la industrialización de los materiales plásticos en la década de 1950 se marcó la pauta en el inicio de una nueva era de materiales de uso cotidiano. Debido a las características que poseen los plásticos, su versatilidad, resistencia, su capacidad de ser moldeados y transformados de diversas maneras, resultan ser un material indispensable para el estilo de vida actual. Los plásticos son de gran utilidad en casi todos los sectores de la sociedad como el sector industrial, alimentario, agrícola, médico, etc. La gran desventaja que presenta la dependencia que se tiene hacia los productos plásticos para el confort humano es que la gran mayoría tiene una vida útil exageradamente corta, es decir, que generalmente están diseñados para ser materiales de un solo uso.

Actualmente uno de los problemas más grandes con los que se enfrenta el mundo es el relacionado a los desechos plásticos. De acuerdo con el informe *Plastics the facts 2020*, de la asociación manufacturera de plásticos *Plastics Europe*, en 2019 la producción mundial de plásticos alcanzó las 368 millones de toneladas, lo que significó un crecimiento del 5.74% con respecto a 2018. Las cifras regionales de producción de plásticos a nivel mundial se reportan en los siguientes porcentajes: Asia 51% (China alcanzó una producción de plásticos del 31% del total global), Europa 16%, Norteamérica (Canadá, EUA y México) 19%, Oriente Medio y África 7%, América Latina 4% y la Comunidad de Estados Independientes formados por las exrepúblicas soviéticas con 3%

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

(PlasticsEurope, 2020). En 2016, la producción mundial de residuos plásticos fue de 242 millones de toneladas, que representó el 12 % del total de los residuos sólidos urbanos (RSU) generados. De continuar con los patrones de consumo actual, se estima que para 2050 habrá cerca de 12 000 millones de toneladas de residuos plásticos en los vertederos y dispersos en el entorno natural (ONU, 2018a).

Los polímeros plásticos son un material que tiene múltiples usos en la vida moderna, se podría afirmar que el estilo de vida actual gira en torno a ellos. La disposición final de los plásticos se ha vuelto una preocupación de carácter mundial, ya que de no darles el trato adecuado se tiene evidencia clara que su destino final son los océanos, siendo un peligro latente para las especies marinas. Se desconoce con exactitud la cantidad de plástico que se encuentra en los océanos, pero se estima que la cantidad que flota en la superficie del océano es de al menos 93 mil toneladas (Axelsson y Sebille, 2017). En la figura 1.1 se muestra la cantidad aproximada de residuos plásticos contabilizadas por tamaño que se encuentran presentes en los océanos.

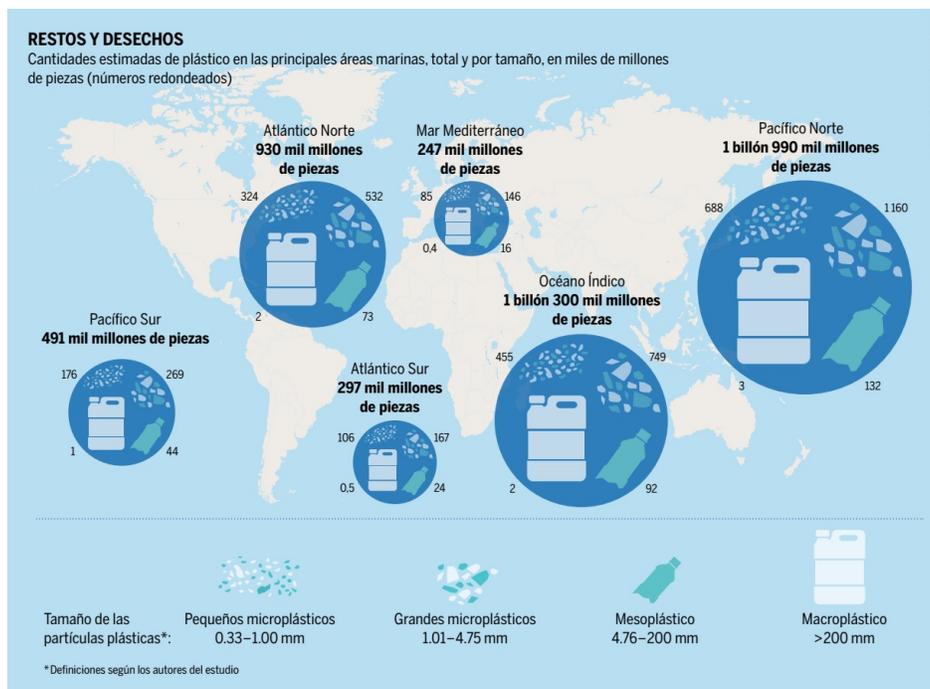


Figura 1.1. Cantidades estimadas de residuos plásticos en el entorno marino. Tomado de PLASTIC ATLAS S — Appenzeller/Hecher/Sack CC-BY-4.0 (Lili Fuhr, 2020).

En el caso particular de México, referente a los RSU, y de acuerdo con el Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos (DBGIR), publicado en Mayo 2020 por la SEMARNAT, se reporta que en México en el año 2017 la generación per cápita de RSU calculada fue de 0.944 kg/hab/día, de los cuales 0.653 kg/hab/día son de origen residencial y 0.291 kg/hab/día son de otros orígenes. La generación total de RSU en el país se estimó en 120, 128 Ton/día (SEMARNAT, 2020). Se tiene proyectado que para el 2030 se generarán 65 millones de toneladas de RSU (SEMARNAT, 2019).

De acuerdo con el Informe de la Situación del Medio Ambiente en México, en su edición 2018, publicado por la SEMARNAT (2018), en México en el año 2017 se estimó que la composición de los RSU estuvo conformada por el 11 % de residuos plásticos, el 14.2 % se componía de papel, cartón y otros productos derivados del papel, el 51.6 % correspondió a los residuos orgánicos y el resto lo conforman el vidrio, aluminio, metales, etc (SEMARNAT, 2018), en la figura 1.2, se tiene el gráfico de esta distribución.

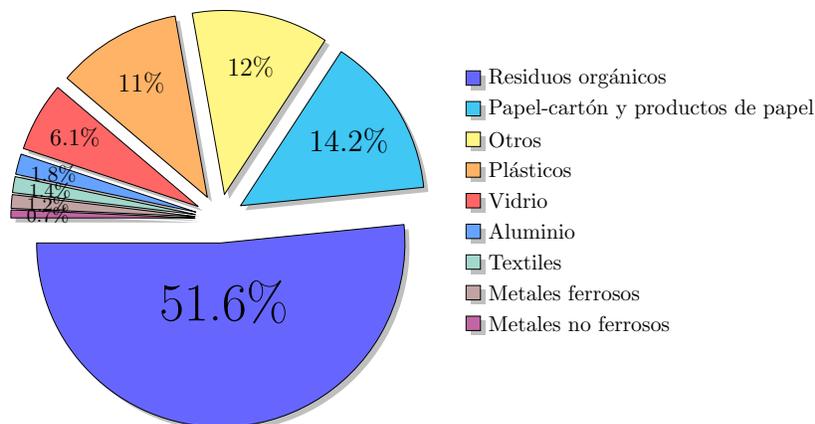


Figura 1.2. Composición de RSU en México, 2017. Elaboración propia, con datos de SEMARNAT (2018)

En el marco internacional para combatir la contaminación por el uso masivo de plásticos, la ONU en su programa para el medio ambiente, y en la resolución sobre el tratamiento de la contaminación por plásticos de un solo uso (UNEP/EA.4/Res.9), se insta tanto a los gobiernos como al sector privado a trabajar juntos para lograr un uso más eficaz en el diseño, la producción, la utilización y la gestión racional de los plásticos en todo su ciclo de vida. También invita a los estados miembros a

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

tomar acciones respecto a los plásticos de un solo uso, a través de estrategias como modificaciones en la legislación, provisión de infraestructura adecuada para el manejo de residuos, mejoramiento de las prácticas de manejo de residuos, educación ambiental, etc., (UNEP/EA.4/Res.9, 2019). Se propone que la nueva estrategia de economía de los plásticos debe migrar de la ya tradicional economía lineal a un nuevo enfoque de economía circular.

En cuanto a economía circular se refiere, en Noviembre del 2021 en México se aprobó el dictamen por el que se expide la Ley General de Economía Circular. Esta Ley tiene por objeto: “Promover la eficiencia en el uso de los productos, servicios, materiales, energía, agua, materias primas secundarias, subproductos a través de la producción, limpia, la reutilización, el reciclaje y el rediseño, o cualquier criterio de Economía Circular, así como la valorización energética para cumplir con las políticas de Cero Residuos”.

Estas acciones y estrategias están encaminadas al cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) a alcanzar para el año 2030, específicamente el objetivo 12 que alude a la Producción y consumo responsables. Una de las metas del objetivo 12 es la referente a los desechos, donde se señala que de forma progresiva se debe reducir de forma considerable la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización. Otra de las metas es que todo el mundo cuente con la información y conocimientos que les permitan llevar un estilo de vida en armonía con la naturaleza.

Si bien es cierto que cada país tiene sus propias regulaciones referentes a la disposición de los residuos, en el caso de México, 23 estados de la República Mexicana en sus esfuerzos por mitigar esta problemática han modificado sus leyes en materia de manejo de residuos, haciendo especial énfasis en la prohibición de objetos hechos de polímeros de un solo uso utilizados principalmente en el sector alimenticio como bolsas plásticas, popotes y recipientes de unicel. En la tabla A.1, que se encuentra en el apéndice A, se presentan algunos de los avances en las regulaciones estatales en materia de residuos plásticos.

Hoy en día, los tratamientos que se dan a los residuos plásticos provenientes en su mayoría de

materiales de un solo uso van desde el re-uso, el reciclado, la incineración, el vertido en rellenos sanitarios y en el peor de los casos en tiraderos a cielo abierto, entre otros. Aunque opciones como el re-uso y el reciclado ayudan a mantener los materiales plásticos dentro de la cadena de valor, únicamente el 9% de residuos plásticos es reciclado a nivel global. Por otro lado, la incineración dista mucho de ser amigable con el medio ambiente, lo que lleva a una búsqueda de soluciones mejoradas para su tratamiento. Actualmente se están estudiando otras técnicas termoquímicas de procesamiento, para la producción de vectores energéticos, a fin de reducir el uso de combustibles fósiles y mitigar el impacto de los residuos plásticos (Tavares *y col.*, 2018).

En los últimos años, se han venido estudiando las tecnologías de conversión termoquímica, como la pirólisis, la incineración y la gasificación, estas tecnologías han captado una gran atención para la gestión de residuos plásticos. La pirólisis ha demostrado ventajas significativas medioambientales sobre las otras técnicas, ya que hay una reducción en los contaminantes gaseosos, debido a la ausencia de O_2 en el proceso. Los principales productos que se obtienen al llevar a cabo los procesos de pirólisis son carbón, aceite en mayor proporción y gas de síntesis (Fivga y Dimitriou, 2018). Por otro lado se encuentra el proceso de gasificación, cuyos productos principalmente son CO , CO_2 , y H_2 (Lopez *y col.*, 2018).

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1. Situación mundial en materia de residuos sólidos urbanos

El incremento acelerado de la población ha provocado la sobre explotación de los recursos naturales y como consecuencia de este hecho en los últimos años se hace innegable el deterioro ambiental, el calentamiento global y el efecto invernadero. Una población en aumento demanda mayores necesidades de abastecimiento alimenticio, energético, bienes y servicios, etc., aunado a este cambio en los patrones de consumo se magnifica la generación de residuos.

Los residuos pueden clasificarse en: residuos de manejo especial, generados en los procesos productivos, o bien, los residuos que provienen de grandes generadores de residuos sólidos urbanos (RSU). Los residuos incompatibles, al entrar en contacto o al ser mezclados con agua u otros materiales o residuos orgánicos, reaccionan y producen calor, aumento en la presión, fuego, partículas, gases o vapores dañinos. Los residuos peligrosos son aquellos que poseen alguna característica de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, o que por su origen contienen agentes infecciosos.

Resulta conveniente definir el término RSU. La definición oficial tomada de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), en su artículo 5, fracción XXXIII, los

2.1. SITUACIÓN MUNDIAL EN MATERIA DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

define como:

Los generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que utilizan en sus actividades domésticas, de los productos que consumen y de sus envases, embalajes o empaques; los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos, siempre que no sean considerados por esta Ley como residuos de otra índole. (LGPGIR, 2003, pp. 6)

En el artículo 10 de la LGPGIR (2003), se señala que: “Los municipios tienen a su cargo las funciones de manejo integral de residuos sólidos urbanos, que consisten en la recolección, traslado, tratamiento y su disposición final”.

En el año 2016 con una población mundial de 7 400 millones de habitantes, la generación mundial de residuos sólidos urbanos (RSU) fue estimada en 2 010 millones de toneladas (0.2716 Ton/hab/año) procedentes de los hogares, el comercio, instituciones, áreas y vías públicas, oficinas y servicios, construcción y demolición. Para el 2050 se proyecta que la población llegará a 9 mil millones de personas con una generación de RSU de 3 400 millones de toneladas (0.377 Ton/hab/año) (Kaza *y col.*, 2018).

Uno de los factores determinantes que influyen en el tipo de residuos que se generan es el nivel de ingresos. En la figura 2.1, se observa que la población a nivel global que cuenta con un nivel alto de ingresos produce una mayor cantidad de residuos, representando un 34 % del total, no existe gran diferencia si se compara este porcentaje con el representado por la producción de residuos de la población cuyos ingresos se clasifican como medio alto y medio bajo con porcentajes del 32 % y 29 %, respectivamente. Sin embargo, existe una diferencia muy grande entre los residuos que produce la población con altos ingresos comparado con el porcentaje de producción de residuos de la población cuyo nivel de ingresos es bajo, que apenas representa un 5 % del total.

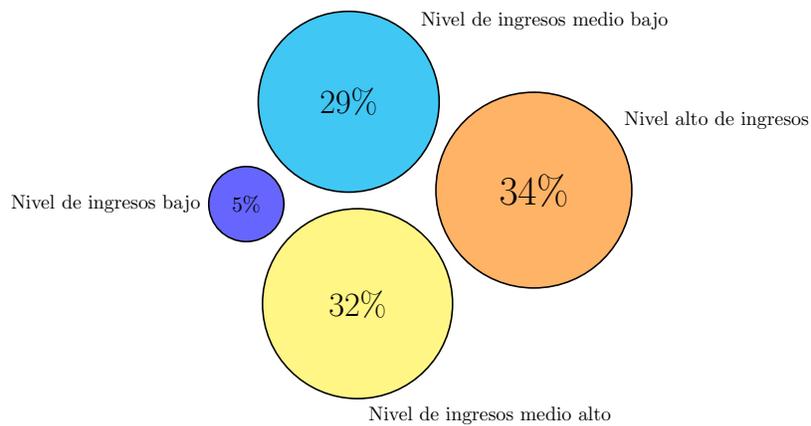


Figura 2.1. Composición global de los residuos por nivel de ingresos de la población que los genera. Elaboración propia con datos de Kaza *y col.* (2018)

La composición de los RSU se clasifica en diferentes tipos de materiales. En la figura 2.2 se muestran los porcentajes de los diferentes tipos de residuos generados a nivel mundial. El 44% del total de residuos generados a nivel mundial se compone de residuos orgánicos. El 38% de los residuos está compuesto por (vidrio, metal, papel y plástico), los cuales pueden ser aprovechados después de que su vida útil llega a su fin, siempre y cuando, la disposición sea la adecuada.

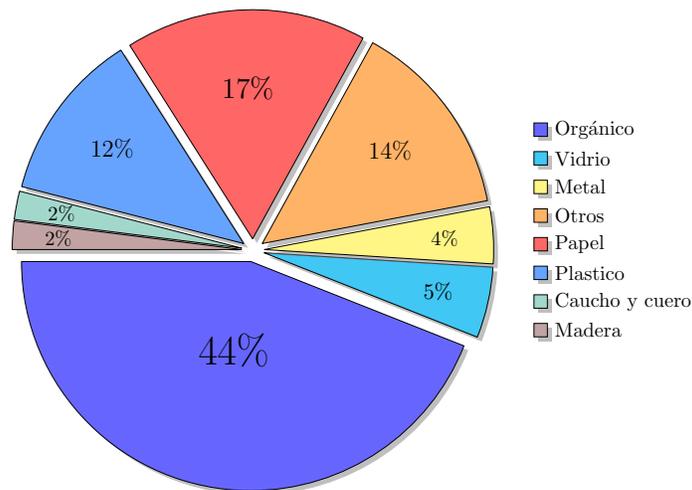


Figura 2.2. Composición global de residuos. Elaboración propia con datos de Kaza *y col.* (2018)

Dentro de los materiales que pueden ser valorizados al final de su vida útil se tiene a los materiales plásticos. Todos los plásticos tienen algo en común, están compuestos por grandes moléculas

2.1. SITUACIÓN MUNDIAL EN MATERIA DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

que forman grandes cadenas, denominadas macromoléculas. Y a su vez, estas macromoléculas se conforman de muchas moléculas pequeñas enlazadas en una secuencia. A esta secuencia que conforma esta cadena se le conoce como “polímero” (Crawford y Quinn, 2017a). De acuerdo con la definición dada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), un polímero es una sustancia compuesta de macromoléculas, que son moléculas con una masa molecular relativamente grande. Están compuestas de múltiples repeticiones de una unidad con una masa molecular relativamente baja; a esta unidad se le conoce como unidad monomérica.

Los productos plásticos son de gran importancia en diferentes sectores de la sociedad como el industrial, la construcción, medicina y conservación de alimentos. El plástico se ha convertido en un componente esencial para la fabricación de numerosos productos de uso cotidiano. Desde la década de 1950 la producción de materiales plásticos ha tenido un incremento exponencial. En concordancia con lo anterior, se podría decir que estamos viviendo en “la era del plástico”, donde la mayor parte de los productos de uso humano están fabricados a partir de este material. Al mismo tiempo, la gran producción de plásticos resulta en crecientes preocupaciones ambientales debido a que la mayoría de ellos están diseñados para tener una vida útil relativamente corta, por lo que su eliminación es inadecuada (Bonanno y Orlando-Bonaca, 2018).

De acuerdo con el documento titulado “Plásticos de un solo uso. Una hoja de ruta para la sostenibilidad”, publicado por la ONU en su programa para el medio ambiente, en la producción mundial de plásticos por sector industrial en el año 2015, predominaron los envases plásticos que generalmente son plásticos de un solo uso, como se muestra en la figura 2.3. La producción de plásticos en las últimas seis décadas ha incrementado de forma drástica en todo el mundo hasta el punto extremo de representar una grave amenaza para el medio ambiente y especialmente al medio marino. Una vez que el plástico entra en contacto con el medio marino, los organismos lo confunden con una fuente de alimentación, lo acumulan en su interior y al ser consumidos por los seres humanos como parte de su alimentación, incide en la salud humana y al mismo tiempo que se cierra la cadena alimenticia (Avio *y col.*, 2017).

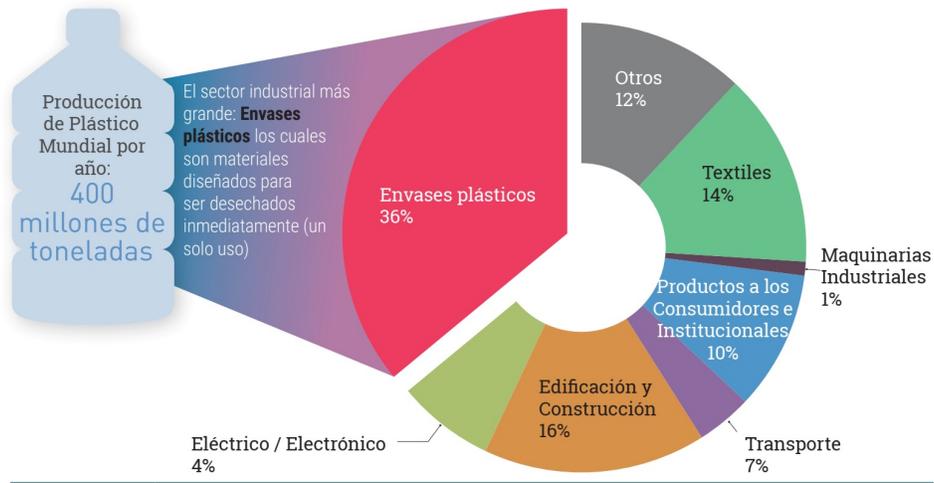


Figura 2.3. Producción mundial de plástico por sector industrial. Tomado de ONU (2018b)

2.2. Economía circular del plástico

El modelo económico con el que se cuenta actualmente que involucra tanto a los productos plásticos como a la gran gama de productos necesarios para la vida humana, consiste en: «extraer → fabricar → consumir → tirar», mejor conocido como modelo económico lineal. Este modelo económico está diseñado sobre la premisa de hacer uso de los recursos como si estos fueran inagotables, teniendo como prioridad el beneficio económico, donde se extrae materia prima para fabricar productos de forma tal que su vida útil sea corta para luego ser desechados. Las consecuencias de esta manera de producción han salido a flote desde hace ya algunos años, mismas que se ven reflejadas en los problemas ambientales que actualmente resultan ser de preocupación global (Cerdá, 2016).

Para hacer frente a la alarmante situación que representan los residuos plásticos a nivel mundial, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente en colaboración con la fundación Ellen MacArthur, está impulsando tanto a los gobiernos como al sector privado a adoptar un sistema de economía circular. Aunque existen muchas definiciones para el término economía circular, el objetivo central es que desde la etapa de diseño se piense en materiales que puedan alargar la vida útil de los productos y estos puedan ser reutilizados, reparados, desmontados, remanufacturados

o reciclados buscando evitar la extracción de nuevas materias primas (Durán-Romero, 2019). La economía circular busca imitar a la naturaleza, donde nada se desperdicia, todo se aprovecha y todo se renueva.

De acuerdo con el PNUMA, el término de circularidad puede ser explicado mediante los “comportamientos R” mismos que promueven la transición hacia una economía circular. En un principio estos comportamientos consistían en las 3-R (reducir, reutilizar, reciclar), para después transformarse en el concepto 6-R (implementando las acciones de recuperar, rediseñar y refabricar). Ahora se cuenta con el concepto de las 9-R (con la adición de reacondicionar, reparar y rechazar). El esquema de los comportamientos 9-R se muestra en la figura 2.4 (PNUMA, 2020).

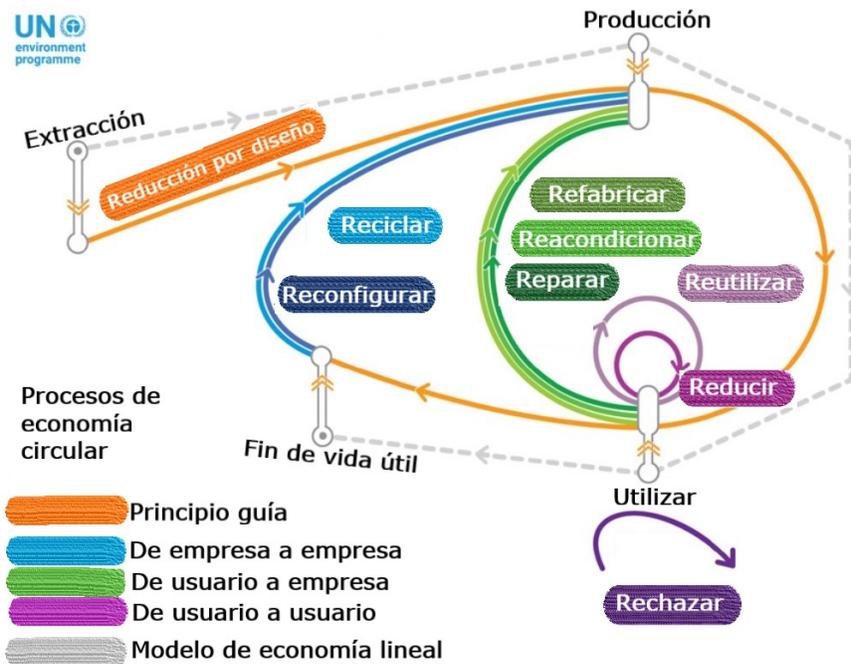


Figura 2.4. Enfoque de la circularidad del PNUMA utilizando el concepto de las 9-R. Tomado de (PNUMA, 2020).

La implementación de una economía circular aplicada a los plásticos tiene más implicaciones que solamente reciclar, reutilizar y reducir, puesto que son materiales que tienen un ciclo finito de reprocesamiento y no siempre es posible transformarlos para darles el uso original. Además de los precursores utilizados para la síntesis de los polímeros, durante su manufactura se les incorporan sustancias químicas para potenciar su funcionalidad ante los requerimientos de los

procesos de producción, por lo que al ser reciclados y utilizarlos como materia prima para formar nuevos productos, los químicos que contienen pueden transferirse a los nuevos productos como contaminantes.

En el contexto de la economía circular aplicada a los plásticos, uno de los principales retos es lograr el seguimiento de los flujos de sustancias químicas para evitar el reprocesamiento de los plásticos que contienen sustancias peligrosas (Aurisano *y col.*, 2021); sin embargo, existen otras vías para la recuperación de las materias primas con las que fueron construidos, o bien, pueden ser transformados en productos de alto valor añadido mediante procesos como los termoquímicos. A continuación se presentan las diferentes vías de valorización de los residuos plásticos.

2.3. Vías de valorización de los residuos plásticos

Existen diferentes vías de valorización de los residuos plásticos. Los residuos plásticos pueden ser valorizados mediante reciclaje primario, reciclaje secundario, reciclaje terciario y reciclaje cuaternario. En el marco de la economía circular la valorización de los residuos plásticos se muestra en el esquema de la figura 2.5. La reutilización del plástico se considera una de las opciones más viables para el reciclaje, pues demanda menor energía y en general menores recursos, ya que la producción de plástico virgen utiliza el 8% de la producción mundial de petróleo, 4% como materia prima y 4% durante la conversión (Al-Salem, 2019).

El abastecimiento de la demanda del material plástico reciclado puede verse afectado en calidad y cantidad por diferentes cuestiones, que pueden ser: cuestiones técnicas que dificultan la obtención de un material con la misma calidad que el original; sociales, por la falta de difusión de la información que ayude a concienciar a la población en temas relacionados a los desechos plásticos; políticas, por la falta de políticas públicas que regulen el uso de plásticos de un solo uso; cuestiones económicas, ya que en ocasiones resulta más rentable adquirir materias primas vírgenes que materiales reciclados.

Las diferentes vías de valorización de los residuos en general son técnicas bien conocidas que serán un instrumento esencial en el proceso de migración hacia una economía circular, en tanto se tenga

una visión clara y un compromiso de la sociedad en general, empresas y gobierno. Las diferentes vías de valorización que pueden aplicarse a los residuos plásticos se explican a continuación.

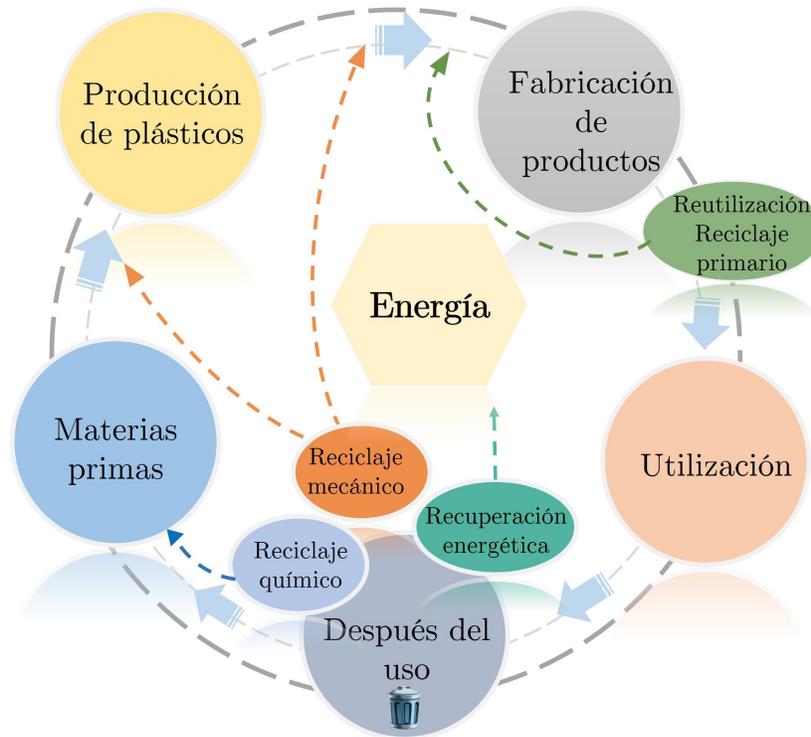


Figura 2.5. Vías de valorización de los residuos plásticos. Adaptado de PlasticsEurope.

2.3.1. Reciclaje primario

El reciclaje primario o re-extrusión se lleva a cabo antes de que los productos lleguen al consumidor y consiste en la reutilización y mezcla de virutas de plástico no contaminado (de origen post-industrial) con materia prima virgen cuyos productos son de una calidad comparable a aquellos de los que provienen. El principal problema que se encuentra en el reciclado primario es la degradación de los materiales plásticos debida a su repetido procesamiento. Esta degradación se ve directamente reflejada en la pérdida de sus propiedades como apariencia, resistencia química, procesabilidad y características mecánicas (Al-Sabagh *y col.*, 2016), por lo que se debe tener en cuenta la proporción de las mezclas de plástico reciclado y plástico virgen para las propiedades del producto final no se vean afectadas (INECC, 2020).

2.3.2. Reciclaje secundario

El reciclaje secundario o reciclaje mecánico de plásticos es una de las opciones más adecuadas pues se encarga de los materiales cuyo reprocesamiento no puede darse de forma directa, puede llevarse a cabo a partir de residuos post-industriales o post-consumo. El tratamiento de los plásticos contaminados incluye una serie de métodos como la reducción de tamaño mediante el triturado, lavado, secado, extrusión, proceso de pelletizado para después poder ser almacenado para su posterior uso. Para que este proceso sea económicamente viable se debe tener una producción masiva (Kartalis *y col.*, 2000).

2.3.3. Reciclaje terciario

El reciclaje terciario se refiere al reciclaje químico de los desechos plásticos. Éste se logra con tecnología que permite la descomposición química de polímeros a compuestos químicos básicos y combustibles. Los productos del reciclado químico son de alto valor agregado que pueden ser líquidos como aceites, sólidos o fracciones gaseosas (Lopez *y col.*, 2015). Dos de las técnicas que se encuentran en creciente investigación, clasificadas dentro de este tipo de reciclaje, son la gasificación u oxidación parcial y la pirólisis.

La gasificación u oxidación parcial es el proceso termoquímico donde las condiciones de operación comúnmente se llevan a cabo a altas temperaturas ($> 873 \text{ K} - 1673 \text{ K}$). Los productos resultantes del proceso de gasificación generan una mezcla de hidrocarburos y gas de síntesis, cuya composición es CO , CO_2 y H_2 . La gasificación tiene la principal ventaja de que se pueden utilizar plásticos de diferentes composiciones o pueden ser mezclados con otras materias primas como biomasa o carbón (Lopez *y col.*, 2015).

El cracking térmico o pirólisis, es el proceso termoquímico que involucra la degradación de materiales poliméricos por calentamiento en ausencia de oxígeno. Se lleva a cabo a temperaturas entre 773 K y 973 K . Los productos que se forman son carbón, una fracción volátil que puede ser separada en hidrocarburos condensables que forman aceites o no condensables que forman gas de síntesis con un alto poder calorífico (Fivga y Dimitriou, 2018). La pirólisis de polímeros, se define

como la degradación térmica de la cadena polimérica en atmósfera inerte, de la cuál se forman pequeñas cadenas y de menor complejidad que la materia prima de la que provienen (Xu *y col.*, 2018).

La pirólisis como técnica de degradación térmica, se puede dividir en pirólisis lenta o pirólisis rápida, dependiendo de la rampa de calentamiento a la cuál se lleva a cabo el incremento de la temperatura. La pirólisis rápida es aquella en la que las tasas de calentamiento son altas, mayores a $10\ 000\ Ks^{-1}$, usualmente se utilizan estas rampas de calentamiento cuando lo que interesa es la producción de productos líquidos, mientras que la pirólisis lenta, se utiliza predominantemente para productos sólidos (Supriyanto *y col.*, 2021).

Dependiendo del intervalo de temperaturas utilizado para la degradación térmica de la estructura polimérica, los procesos de pirólisis generalmente se clasifican en baja temperatura que comprende temperaturas menores a 873 K, temperatura media que se encuentra en un rango de 873 K a 1 073 K y alta temperatura comprendiendo temperaturas mayores a 1 073 K. Los procesos de pirólisis con bajas temperaturas favorecen la producción de líquidos, en tanto que los que se llevan a cabo a altas temperaturas favorecen la producción de productos gaseosos (Çit *y col.*, 2010).

Los residuos plásticos representan una problemática a escala mundial al ser materiales difíciles de degradar; sin embargo, al ser productos derivados del petróleo se puede recurrir a su valorización por medio de técnicas termoquímicas. Los procesos como la pirólisis y gasificación, además de reducir el volumen de los residuos plásticos, evitan la contaminación de entornos naturales, representan un medio para la recuperación energética o química, a través de su transformación en subproductos como gas de síntesis, o productos líquidos que pueden ser utilizados como combustible u otras materias primas para la síntesis de nuevos productos.

Hoy en día se ha retomado el interés por esta tecnología, derivado de los elevados costos de los energéticos convencionales y, aunque hay un auge en la generación de energía a través de fuentes renovables, éstas al ser de naturaleza intermitente, imposibilitan aprovecharlas al máximo cuando el recurso se encuentra disponible.

2.3.4. Reciclaje cuaternario

El reciclado cuaternario es la recuperación de energía a partir de la incineración de residuos. Consiste en calentar los plásticos a fin de utilizar la energía térmica que se obtiene de su combustión como fuente de calor para otros procesos, actualmente la técnica más utilizada para la recuperación de energía y la reducción del volumen de los residuos es la incineración (David, 2017). Los residuos plásticos al ser derivados del petróleo poseen un alto poder calorífico comparable con la gasolina y el diesel como se muestra en la tabla 2.1. El principal problema asociado con la incineración es la producción de una gran cantidad de sustancias contaminantes como dioxinas (metales pesados o polímeros que contienen cloro).

Tabla 2.1. Poder calorífico inferior (PCI) de diferentes polímeros. Adaptado de (Al-Salem *y col.*, 2009)

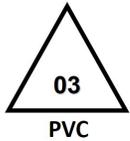
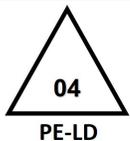
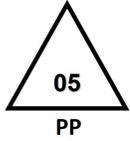
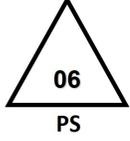
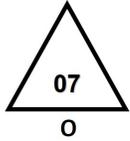
Polímero	PCI ($MJ\ kg^{-1}$)
Polietileno	43.3-46.5
Polipropileno	46.50
Poli(tereftalato de etileno)	28.2
Poliestireno	41.90
Petróleo	42.3
Gasolina	42.5
Diesel	43.0
Mezcla de RSU	31.8

2.4. Identificación de polímeros sintéticos de acuerdo a la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés).

La ASTM, en su norma ASTM D7611, establece los códigos de identificación para los seis diferentes tipos de plásticos más comunes, y una séptima categoría creada para todos los demás tipos. Este código de identificación provee información sobre el tipo de resina con la cual se elaboró el material plástico, así como la posibilidad y facilidad de manejo si se desea reciclar el material para formar un producto nuevo. En la tabla 2.2 se muestra esta clasificación junto con algunos ejemplos de su aplicación.

2.4. IDENTIFICACIÓN DE POLÍMEROS SINTÉTICOS DE ACUERDO A LA SOCIEDAD AMERICANA PARA PRUEBAS Y MATERIALES (ASTM, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).

Tabla 2.2. Código designado por la ASTM para los diferentes tipos de plásticos y algunas aplicaciones, adaptado de (Crawford y Quinn, 2017a)

Código ASTM	Resina	Abreviatura	Algunas aplicaciones
	Poli (tereftalato de etileno)	PET	Botellas de bebidas Contenedores de alimentos Material de relleno Fibras sintéticas
	Poli(etileno de alta densidad)	HDPE	Contenedores para productos químicos Contenedores de alimentos Botellas de bebidas Cajas Tubería Juguetes
	Poli (cloruro de vinilo)	PVC	Aislante para cable Mangueras de jardín Calzado Pisos Tubería
	Poli(etileno de baja densidad)	LDPE	Bolsas plásticas Botellas exprimibles Recubrimientos de cartón Envolturas Contenedores de residuos
	Polipropileno	PP	Tapas de botellas y tapas de contenedores Contenedores de alimentos Cinta de embalaje Tubería Muebles para exteriores
	Poliestireno	PS	Cubiertos desechables y vajilla Contenedores de comida Desechable rígido Espuma de embalaje Aislamiento térmico
	Policarbonato Poli(metacrilato de metilo) Acrilonitrilo butadieno estireno Poliamida Policloropreno (neopreno)	PC PMMA ABS PA CR	Discos duros Escudos antidisturbios Faros de vehículos Lentes de contacto Equipamento eléctrico y electrónico Aplicaciones en la industria automotriz Fibra sintética Guantes Calzado Vendajes médicos Aislante eléctrico

2.5. Composición, clasificación y propiedades de los polímeros

En esta sección se dará a conocer la clasificación de los polímeros y algunas de sus propiedades como grado de cristalinidad, propiedades térmicas: temperatura de degradación (T_o), temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_f), y la relación que guardan con la estructura de la cadena polimérica. Asimismo se dará una breve descripción del papel que juegan los aditivos en las propiedades del producto final.

Existen diferentes formas de clasificar a los polímeros, una de ellas es por su origen. Esta clasificación divide a los polímeros en polímeros naturales y polímeros sintéticos. Los polímeros naturales también llamados biopolímeros son materiales que pueden ser extraídos de plantas o animales. Algunos ejemplos de polímeros naturales son las proteínas y ácidos nucleicos que se encuentran en el cuerpo humano, la celulosa, el caucho natural, el cuál es extraído del árbol de caucho. La miel es otro claro ejemplo de polímero natural (Shrivastava, 2018a).

Los polímeros sintéticos son aquellos que han sido sintetizados artificialmente en un laboratorio mediante el proceso de polimerización. La polimerización es el proceso en el cual pequeñas moléculas llamadas monómeros, se combinan mediante una reacción para producir una cadena larga o una macromolécula, dicha cadena es a la que se conoce como polímero (Shrivastava, 2018b). Los polímeros sintéticos son obtenidos a través del procesamiento de la síntesis de materias primas como el petróleo, gas natural o carbón. Actualmente existe una gran cantidad de aplicaciones para las cuales los polímeros sintéticos han sido diseñados.

Los dos métodos más comunes de llevar a cabo este proceso son la polimerización por crecimiento de cadena y la polimerización de crecimiento por pasos o de condensación, los cuales se describen a continuación.

La polimerización de crecimiento en cadena o por adición, ver figura 2.6, consiste en que los monómeros de forma individual se adhieren unos a otros en una secuencia para formar una cadena. En muchos plásticos se usan monómeros de alcanos y su polimerización es iniciada aplicando calor y

por medio de catálisis donde se utiliza algún peróxido orgánico. La polimerización por crecimiento de cadena se caracteriza principalmente por que los intermediarios del proceso, que pueden ser radicales libres, iones o complejos metálicos, son transitorios y no es posible aislarlos.

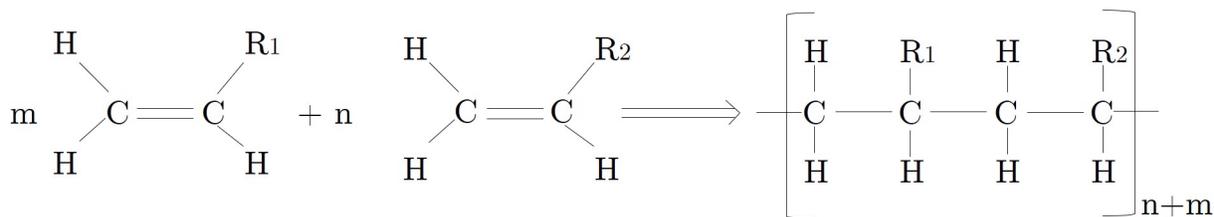


Figura 2.6. Polimerización de crecimiento en cadena.

Por otro lado, la polimerización de crecimiento por pasos, ver figura 2.7, se lleva a cabo mediante reacciones entre moléculas que tienen grupos funcionales. En este tipo de reacción existen compuestos intermedios de peso molecular bajo conocidos como oligómeros, a los que es posible aislar.

Además, las unidades de monómeros y la cadena polimérica en crecimiento terminan en una pequeña molécula, regularmente se trata de una molécula de agua. En este caso los monómeros tienen dos grupos de reactivos. Esta reacción reversible puede llevar al equilibrio y después detenerse a menos que esta pequeña molécula sea removida. Los plásticos sintetizados por esta vía en la cuál la molécula de agua se encuentra libre, puede ser degradado cuando se expone al agua a alta temperatura (McKeen, 2018).

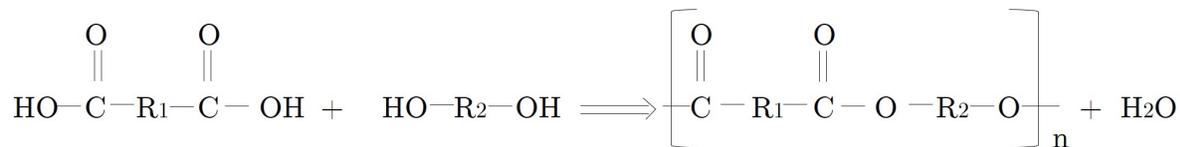


Figura 2.7. Polimerización de crecimiento por etapas.

A su vez, los polímeros sintéticos se dividen en dos categorías, debidas a su comportamiento al ser calentados: termoplásticos y termoestables. Los denominados termoplásticos, son aquellos que al calentarse se ablandan o pueden fundirse, moldearse y formar un nuevo objeto de forma repetida.

Los termoestables, por otro lado, después de ser formados, sus enlaces químicos son irreversibles entre polímeros, es decir, al fundirse no se puede formar un nuevo objeto y por lo tanto no son tan fácilmente reciclables (Corcoran *y col.*, 2018).

2.5.1. Clasificación según la estructura de la cadena polimérica

La morfología de las cadenas moleculares de los polímeros están gobernadas por el arreglo a escala atómica de las unidades que lo conforman, este arreglo es determinante en todas las propiedades de los productos plásticos. Esta microestructura se da en función de diferentes propiedades como son: la naturaleza de la unidad que la conforma, es decir el monómero, el grupo funcional al que pertenece, las ramificaciones que presenta y los enlaces entrecruzados.

En la macroescala, el arreglo de los enlaces poliméricos pueden ser lineales, pueden existir ramificaciones, o bien entrecruzamiento entre los enlaces. Las cadenas poliméricas de tipo lineal son aquellas en las que las unidades repetidas se unen unas tras otras formando una sola cadena flexible. En este tipo de arreglo los polímeros se unen por enlaces de Vander Waals manteniendo las cadenas juntas. Algunos ejemplos comunes de este tipo de arreglo lineal son el polietileno, PVC, poliestireno y poliamidas.

Los polímeros con uniones que tienen un arreglo de tipo ramificado, tienen ramas creciendo fuera de la cadena principal como se puede observar en la figura 2.8. Las ramificaciones están formadas por la misma unidad que se repite en la cadena principal. Esta característica de los polímeros tiene como consecuencia afectaciones en las propiedades mecánicas y térmicas de un material plástico.

Las ramificaciones largas pueden incrementar la resistencia, tenacidad y también la temperatura de transición vítrea. Las ramificaciones cortas y aleatorias, pueden tener efectos sobre los polímeros como una reducción en su resistencia, que se debe principalmente a la manera en la que las ramificaciones están organizadas. El polietileno de baja densidad (LDPE), es un ejemplo claro de polímero con este tipo de arreglo, el cuál en algunas ocasiones es llamado polietileno ramificado. Las ramificaciones reducen la compresibilidad del polímero, y en consecuencia, se tienen grandes

espacios entre las cadenas. Los espacios que se forman entre las cadenas reducen la densidad mientras que por otra parte incrementan la flexibilidad.

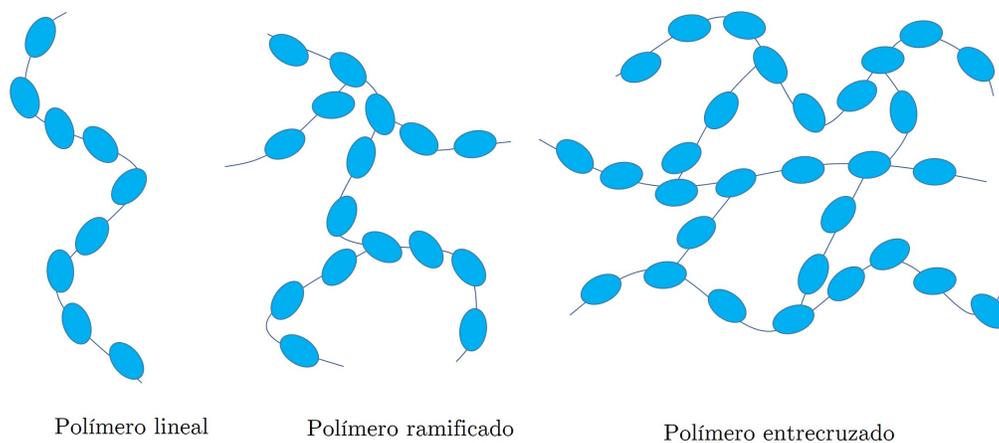


Figura 2.8. Representación esquemática de los arreglos lineal, ramificado y entrecruzado de polímeros. Elaboración propia.

Los polímeros cuyas uniones se encuentran entrecruzadas son polímeros en los cuales las cadenas se encuentran conectadas en una estructura de red tridimensional. Los enlaces cruzados pueden ser una consecuencia de los enlaces covalentes entre las cadenas o ramificaciones. Los polímeros cuyas cadenas se encuentran conectadas de manera cruzada tienden a permanecer en la naturaleza. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros incluyen compuestos de moldeo a granel, caucho y algunos adhesivos. Los entrecruzamientos hacen que propiedades como la vítrea, la resistencia a la tensión y la tenacidad en algunos polímeros se vea incrementada.

2.5.2. Clasificación según su comportamiento térmico

Los polímeros sintéticos suelen clasificarse en termoplásticos o termoestables, dependiendo de su comportamiento al momento de ser calentados. Los termoplásticos suelen ablandarse y fundirse al ser calentados y son rígidos al ser enfriados. Debido a este comportamiento, las resinas pueden ser moldeadas por inyección, extruídas o se les puede dar forma mediante otras técnicas de moldeo. Este comportamiento permite la producción de virutas que pueden ser reusadas; por eso, los termoplásticos pueden ser reciclados. A diferencia de éstos, los polímeros termoestables cuya estructura polimérica presenta entrecruzamientos no pueden ser reusados porque

los entrecruzamientos químicos entre las cadenas les impiden reblandecerse por aumento de su temperatura (McKeen, 2018).

2.5.3. Clasificación según el ordenamiento de la estructura polimérica

El grado de cristalinidad es una de las características más importantes de un polímero puesto que esta propiedad influye en las propiedades mecánicas, ópticas, químicas y térmicas del polímero (Kong y Hay, 2002). Los polímeros que pertenecen al grupo de los termoplásticos se clasifican en función del grado de cristalinidad. Se dice que un polímero tiende a ser semicristalino cuando las cadenas poliméricas que lo conforman se encuentran agrupadas de forma ordenada, por lo que tienen regiones cristalinas inmersas en la matriz amorfa. Por otro lado, los polímeros amorfos tienen cadenas poliméricas que se encuentran completamente desordenadas (Coreño-Alonso y Méndez-Bautista, 2010).

Usualmente, en la especificación de los plásticos se reporta el porcentaje de cristalinidad, como se muestra en la tabla 2.3. El grado de cristalinidad depende principalmente de la regularidad estructural del polímero y la intensidad en la fuerza de atracción entre las cadenas, así como de la técnica de procesamiento. Polímeros como el polietileno tienden a cristalizar rápidamente y tienen altos grados de cristalinidad. Por otro lado, el PET requiere ser enfriado lentamente para poder tener una estructura cristalina, de lo contrario el producto final será un polímero con estructura amorfa. La densidad de los polímeros con estructura cristalina es mayor que cuando las estructuras que los conforman son amorfas (McKeen, 2018).

2.6. Propiedades

Las propiedades que le dan a cada plástico sus características como la rigidez, resistencia y la temperatura de transición vítrea se atribuyen al arreglo de átomos que lo forman. Además, características como el grado de orden estructural de átomos y moléculas en el material, es decir, su cristalinidad tiene una influencia significativa en las propiedades como la densidad, transparencia y dureza.

Tabla 2.3. Grado de cristalinidad y diferencias en la densidad de algunos plásticos. Adaptado de (McKeen, 2018)

Plástico	Grado de cristalinidad (%)	Cristalino Densidad (g/cm^3)	Amorfo Densidad (g/cm^3)
1. Nylon	35-45	1.24	1.08
2. Polioximetileno	70-80	1.54	1.28
3. Poli (tereftalato de etileno) (PET)	30-40	1.50	1.33
4. Poli (butileno tereftalato) (PBT)	40-50		
5. Politetrafluoroetileno (PTFE)	60-80	2.35	2.0
6. Polipropileno Isostático (iPP)	70-80	0.95	0.85
7. Polietileno de alta densidad (HDPE)	70-80	1.0	0.85
8. Polietileno de baja densidad (LDPE)	45-55	1.0	0.85

2.6.1. Masa molecular

El número de unidades que se repiten en un polímero sintético, guarda una estrecha relación con su masa molecular y con sus propiedades físicas. La masa molecular es la masa promedio de las moléculas que forman al polímero, lo que da una idea de la longitud de la cadena polimérica. La longitud de las cadenas de los polímeros sintéticos comerciales es optimizada durante la síntesis dependiendo de la aplicación para la cual han sido destinados (McKeen, 2018).

En los materiales poliméricos la masa molecular influye en forma significativa en sus propiedades físicas, independientemente de su estructura química. Cuando el peso molecular del polímero es alto, al fundirse su viscosidad aumenta, en tanto que la solubilidad disminuye, previniendo de esta manera la volatilización. Un peso molecular alto también supone un alto punto de fusión, si el polímero es cristalino. Otras propiedades sobre las que influye la masa molecular son; alta resistencia a la disolución, en polímeros cristalinos, alta flexibilidad y ductilidad (excepto cuando la estructura polimérica tiene un alto grado de entrecruzamiento) (Witkowski *y col.*, 2016).

2.6.2. Aditivos

Además de las propiedades que los polímeros sintéticos poseen al momento de ser sintetizados, existen otras sustancias o aditivos que ayudan a mejorar sus características, las cuales les ayudan a

cumplir de una mejor manera el propósito para el cual fueron hechos. Algunos de estos aditivos son pigmentos, que dan color a los plásticos y pinturas. También se utilizan estabilizantes que tienen la función de impedir el deterioro del polímero. Agentes antiestáticos, ya que los polímeros son malos conductores de la electricidad, los agentes antiestáticos atraen humedad del aire hacia la superficie del polímero, mejorando su conductividad en la superficie, reduciendo de esta manera la posibilidad de una descarga eléctrica.

También se emplean aditivos retardantes de la combustión los cuales contienen cloruros, bromuros, fósforos o sales metálicas, que evitan que ocurra la combustión. Se emplean lubricantes para reducir la viscosidad del plástico fundido y mejorar sus características al momento de ser deformados para luego ser procesados. Los plastificantes que son moléculas de bajo peso molecular ayudan a reducir la temperatura de transición vítrea, mejorando las propiedades y características para su fácil manipulación.

2.7. Propiedades Térmicas

2.7.1. Temperatura de degradación (T_o)

A altas temperaturas los enlaces covalentes de la estructura polimérica pueden destruirse. La temperatura a la cual se presenta este comportamiento se conoce como temperatura de degradación T_o , esta temperatura es la que limita la utilidad del polímero.

2.7.2. Temperatura de transición vítrea (T_g)

La temperatura de transición vítrea es la temperatura en la que los dominios amorfos de un polímero toman las características de un vidrio, es decir, brillo, fragilidad y rigidez. Cuando un polímero es enfriado por debajo de su T_g éste se vuelve rígido y quebradizo. A temperaturas superiores de la T_g , el material pasa a un estado gomoso por lo que se vuelve deformable a causa de la flexibilidad parcial de sus moléculas (Schebor, 2000).

Los principales factores que tienen algún efecto sobre la T_g son aquellos que afectan el movimiento

de las cadenas poliméricas como:

La estructura de las unidades monoméricas ya que entre más rígida es una cadena polimérica mayor es la resistencia al movimiento y se necesita una T_g mayor para tal movimiento; La intensidad de las fuerzas intermoleculares entre los sustituyentes de las cadenas influye en el movimiento y por lo tanto en su T_g . La separación entre las cadenas pues entre mayor es la distancia entre sus cadenas, la T_g será más baja debido a la facilidad de movimiento (Coreño-Alonso y Méndez-Bautista, 2010)

La relación de co-monómeros ya que la secuencia en la distribución de unidades monoméricas a lo largo de la cadena polimérica también es importante en la determinación de T_g , un copolímero cuya estructura es -A-B-A-B-A-B- es diferente de uno con estructura -A-A-A-...-B-B-B-; el porcentaje de cristalinidad del polímero ya que al incrementar el volumen de los dominios cristalinos las regiones que contienen dominios amorfos decrecen y las moléculas pueden experimentar incremento en la tensión por lo que decrece la movilidad e incrementa la T_g ; la cantidad de entrecruzamientos restringe la movilidad de los polímeros en las regiones amorfas, al incrementar los entrecruzamientos decrece el volumen libre e incrementa la T_g (Beck *y col.*, 1984).

Otros factores que intervienen en el valor de la T_g son: el empaquetamiento de grupos sustituyentes que rodean a la cadena principal, enlaces secundarios entre las cadenas poliméricas, longitud de las cadenas laterales, copolimerización, el peso molecular y la concentración de plastificantes (Gilbert, 2017).

2.7.3. Temperatura de fusión (T_f)

La temperatura de fusión es la temperatura en la que los dominios cristalinos de un polímero se funden. Cuando un material se encuentra por debajo de la temperatura de fusión, la fase cristalina permanece en estado sólido, en tanto que por encima de la temperatura de fusión la fase cristalina pasa a estado líquido. Por otro lado, el punto de fusión se encuentra relacionado con el orden en el que se encuentran las cadenas poliméricas o las moléculas. Cuando la estructura polimérica contiene un alto número de dominios ordenados se tiene un polímero semicristalino con altos porcentajes de cristalinidad y cuando el ordenamiento es bajo éste contribuye a un bajo porcentaje de cristalinidad

(Campo, 2008).

2.8. Degradación térmica de polímeros.

Los polímeros al ser de diferente naturaleza, se descomponen de formas distintas. Cuando un polímero es calentado sus enlaces empiezan a romperse, lo que tiene como resultado la formación de moléculas volátiles combustibles. Durante la degradación térmica de polímeros, tienen lugar principalmente cuatro tipos de mecanismos de reacción: escisión aleatoria de la cadena; escisión al final de la cadena; descomposición de grupos colgantes o eliminación de los mismos. Aunque se puede presentar el caso de un proceso de recombinación, lo que lleva a un entrecruzamiento de las cadenas o una ciclación durante el proceso de degradación. Generalmente, en el proceso de degradación térmica se lleva a cabo más de un mecanismo de degradación de manera simultánea (Król-Morkisz y Pielichowska, 2019).

El mecanismo de degradación, donde la cadena se rompe de forma aleatoria en diferentes lugares a lo largo de la cadena, se conoce como fragmentación aleatoria de la cadena. Este mecanismo se lleva a cabo cuando las energías de enlace son similares a lo largo de la cadena. Tanto el rompimiento aleatorio, como la fragmentación de los enlaces al final de la cadena polimérica se llevan a cabo en polímeros que han sido sintetizados a partir del proceso de radicales libres. La escisión aleatoria de la cadena polimérica es un mecanismo de degradación típico en las poliolefinas. Este mecanismo de degradación se lleva a cabo en la degradación térmica de plásticos como el polietileno, PET, poliestireno, polipropileno; esta fragmentación origina la formación principalmente de oligómeros; sin embargo, es posible la formación de monómeros, aunque en menor número (Witkowski *y col.*, 2016).

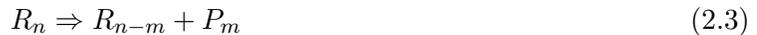
El mecanismo por el cual la cadena libera grupos de sus extremos con mayor facilidad, se le conoce como escisión al final de la cadena principal. A este tipo de degradación, también se le conoce como reacción de despolimerización, que consiste en el desprendimiento sucesivo de monómeros desde el final de la cadena. En este tipo de degradación, el peso molecular del polímero decrece lentamente en tanto que una gran cantidad de monómeros son liberados simultáneamente (Singh

En la etapa de iniciación se forman los radicales libres debido al rompimiento de la cadena polimérica principal en pequeñas moléculas. Esto puede ocurrir de forma aleatoria, y se da principalmente donde los enlaces son débiles. Aunque la etapa de iniciación de la reacción también puede darse mediante el mecanismo de fragmentación al final de la cadena principal y como resultado se da la formación de una gran cantidad de monómeros, a este proceso se le conoce como depolimerización. Tanto la iniciación de la reacción que se lleva a cabo de manera aleatoria, como en la que la fragmentación se da al final de la cadena polimérica, se pueden representar de forma general mediante las siguientes reacciones. Ecuaciones 2.1 y 2.2, respectivamente:



Donde, P_n es cualquier polímero con n monómeros, y R_r es un radical que contiene r unidades monoméricas. R_E se refiere a un radical al final de la cadena.

Por otro lado, en la etapa de propagación, las reacciones de degradación térmica de polímeros que se llevan a cabo se pueden presentar diferentes tipos de descomposición de manera simultánea. Existe la posibilidad de que se produzcan entrecruzamientos, insaturaciones en la cadena polimérica principal, y transferencias intramoleculares e intermoleculares de átomos de hidrógeno. Durante este proceso, las cadenas adyacentes pueden interactuar entre sí de tal forma que se pueden formar entrecruzamientos lo que lleva a la producción de carbón y formación de productos volátiles (Ray y Cooney, 2018). Estos mecanismos de reacción se pueden representar mediante las siguientes ecuaciones:



La ecuación 2.3, representa a la transferencia intramolécula de los átomos de H en una sola

cadena polimérica o bien un rompimiento aleatorio de la cadena. El valor de m generalmente toma los valores de 1 y 4 debido a que las moléculas del polímero se encuentran orientadas de forma tal que el átomo de hidrógeno disponible más cercano a la cadena va de uno a 4 monómeros alejados del sitio del radical. La reacción representada por la ecuación 2.4, involucra la transferencia de átomos de hidrógeno entre las diferentes cadenas que conforman el polímero. R_n representa al radical original, que proviene del polímero, P_m , el nuevo radical formado da lugar a la formación de un polímero insaturado, P_{m-j} y un radical, R_j (Beyler y Hirschler, 2002). En el esquema de la figura 2.10, se representan las reacciones de transferencia intermolecular e intramolecular de átomos de hidrógeno, así como el mecanismo de depolimerización.

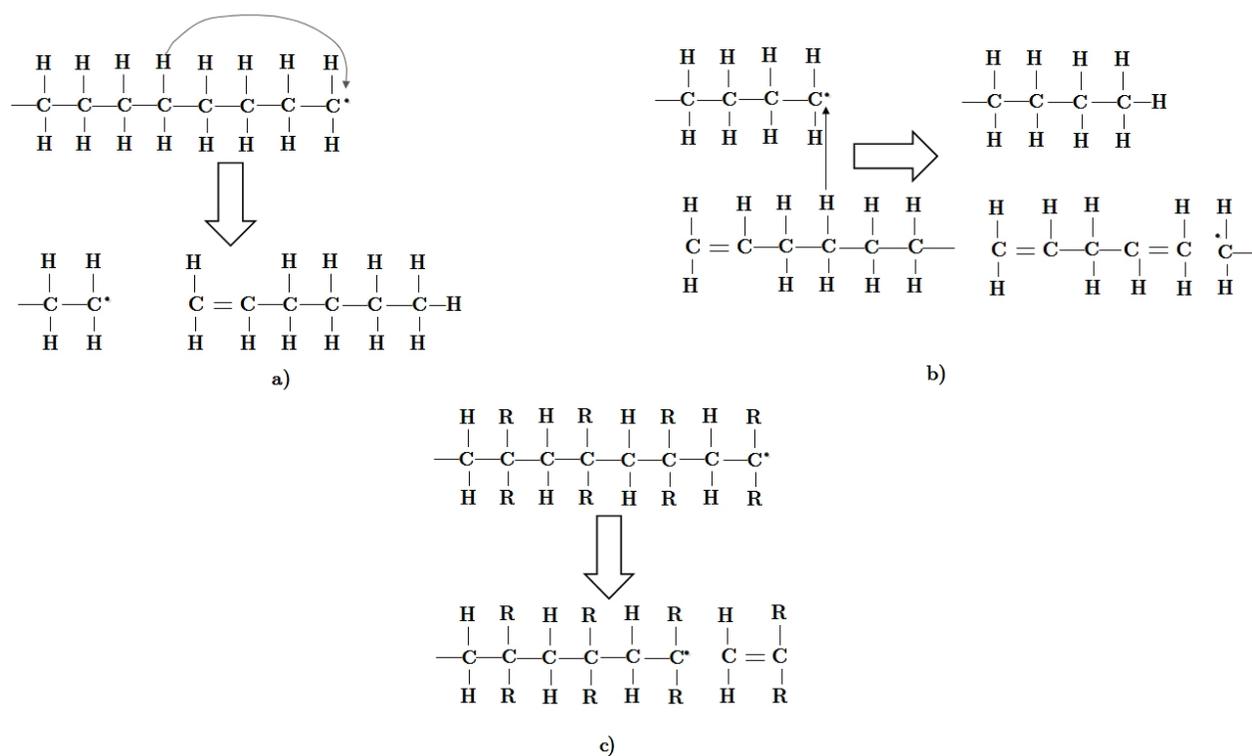


Figura 2.10. Representación esquemática de los mecanismos de reacción; a) Transferencia intramolecular de átomos de hidrógeno; b) Transferencia intermolecular de átomos de hidrógeno; c) depolimerización. Adaptado de (Beyler y Hirschler, 2002).

La etapa de terminación es la última etapa en el proceso de escisión de la cadena polimérica; las reacciones se dan a través del acoplamiento de radicales, y es posible que se dé una descompensación debido a la transferencia de átomos de hidrógeno de un radical a otro. Este proceso es inverso al

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

proceso de polimerización, por lo que es también llamado, depropagación, o despolimerización, esta etapa se puede representar mediante la ecuación 2.5.

CAPÍTULO 3

PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN Y OBJETIVOS

3.1. Pregunta de Investigación

¿Es técnicamente viable la utilización de polímeros plásticos de desecho como materia prima para la producción sustentable de productos de alto valor agregado?

3.2. Objetivo general

Determinar la viabilidad técnica del uso de polímeros plásticos de desecho de mayor impacto en México como materia prima para la obtención sustentable de productos de alto valor agregado.

3.3. Objetivos particulares

1. Identificar el tipo de plástico más abundante y de mayor impacto en México.
2. Caracterizar los plásticos seleccionados mediante las técnicas analíticas FTIR, TG-DSC, TG-CG/MS.
3. Identificar la composición química de los productos que se obtienen durante la pirólisis de los plásticos seleccionados.

4. Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones estudiadas.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y METODOLOGÍA

En este capítulo, se presenta tanto la metodología experimental como la metodología teórica, llevadas a cabo en el estudio de la pirólisis de plásticos de desecho. Como primer paso, se seleccionan los polímeros de desecho utilizados como materia prima en el presente estudio. Además, se presentan las propiedades de los plásticos seleccionados como material de estudio. Adicionalmente, se describe el fundamento teórico de las técnicas analíticas utilizadas como técnicas de caracterización, que en este caso serán: Análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés); análisis térmico simultáneo (STA, por sus siglas en inglés), que comprende el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) y el análisis calorimétrico diferencial de barrido, (DSC, por sus siglas en inglés). Para finalizar con la metodología experimental, se realizó un análisis cualitativo de los productos de pirólisis de plásticos, donde se acoplaron las técnicas de termogravimetría, cromatografía de gases y espectrometría de masas (TG-GC/MS, por sus siglas en inglés).

La metodología teórica abarca los conceptos teóricos relacionados a la cinética química. Finalmente se describen cuatro métodos empíricos utilizados como métodos de cálculo para la estimación de los parámetros cinéticos y dos más para aproximar el modelo de reacción.

En la figura 4.1, se presentan los pasos seguidos a partir de la metodología propuesta.

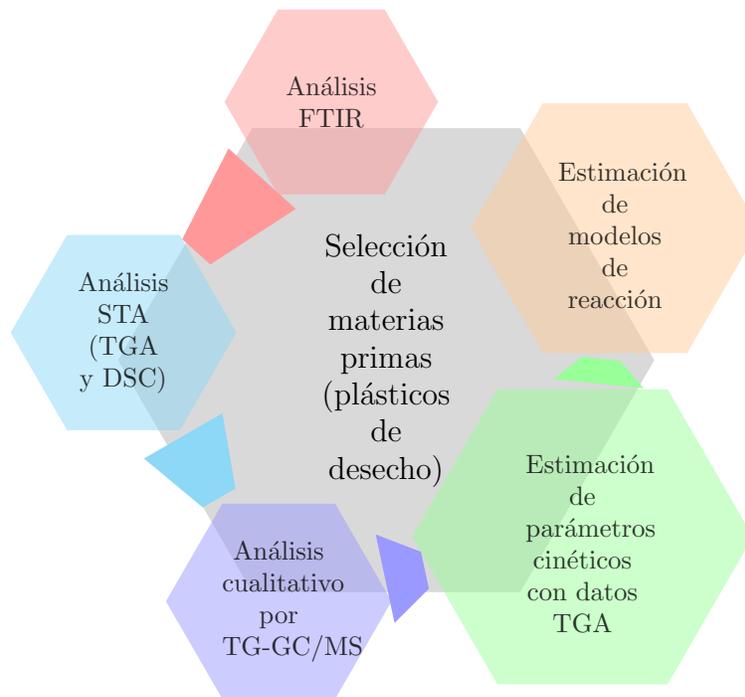


Figura 4.1. Pasos a seguir en el desarrollo de la metodología.

4.1. Selección y obtención de las materias primas

De acuerdo con el Informe de la Situación del Medio Ambiente en México, realizado por la SEMARNAT (2018), la composición porcentual de los RSU susceptibles a ser valorizados recolectados en el año 2016 es la siguiente: en primer lugar se encuentran los residuos de papel y cartón representando un 28.3 %, en segundo lugar se encuentran los plásticos de PET con un 22.17 %, los residuos de vidrio recolectados representan un 18.46 % y los plásticos compuestos principalmente por plástico rígido y de película representan un 10.25 % de los residuos recolectados.

El documento titulado “Atlas del plástico. Datos y cifras sobre el mundo de los polímeros sintéticos 2020” (Lili Fuhr, 2020), reporta que en año 2017 se produjeron 6.72 millones de toneladas de productos plásticos, y se consumieron 8.4 millones de toneladas, demostrando de esta manera que existe una gran dependencia de las importaciones para satisfacer la demanda del mercado interno. En México no existen estimaciones oficiales de la cantidad total de los residuos plásticos que son acopiados a nivel nacional a partir de todas las fuentes. Tan solo en la Ciudad de México

4.1. SELECCIÓN Y OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

la generación diaria de residuos plásticos es de aproximadamente 123 Ton (INECC, 2020).

En la Ciudad de México, antes de que entrara en vigor la prohibición de las bolsas plásticas, se desechaban cerca de 350 millones de bolsas de plástico que generalmente están hechas a base de polietileno de baja densidad al año. En el 2020 la generación per cápita de residuos plásticos fue de aproximadamente 122 g diarios, los cuales incluyen principalmente envases rígidos, bolsas y películas. Aunque no se puede determinar con exactitud la cantidad de residuos plásticos por tipo producidos en México, se identificó que los tres tipos de plástico de mayor consumo son: los polietilenos (PE), polipropileno (PP) y poli (tereftalato de etileno) (PET) (Lili Fuhr, 2020). México se encuentra entre los países de mayor consumo de bebidas azucaradas a nivel mundial (consumo per cápita promedio de 163 l/año) (INSP, 2020). Lo que implica una elevada producción de desecho de PET, el cual es escasamente reciclado.

Para este estudio se seleccionaron tres tipos de plástico, Polipropileno (PP), se obtuvo de un recipiente utilizado en los supermercados para el envasado de comida. Polietileno de baja densidad (LDPE), proveniente de los residuos de bolsas plásticas transparentes de los mercados populares, utilizadas para embolsar frutas y verduras para su venta. Finalmente, politereftalato de etileno (PET transparente) que se obtuvo de los residuos de botellas de refresco de alto consumo en México. En la figura 4.2 se muestra el material utilizado como materia prima para su caracterización.



Figura 4.2. Residuos plásticos utilizados para su caracterización.

4.2. Propiedades de los plásticos seleccionados

4.2.1. Polipropileno (PP)

El polipropileno (C_3H_6)_n es un polímero termoplástico, semicristalino, perteneciente a la familia de las poliolefinas. Las poliolefinas son polímeros producidos a partir de la síntesis de monómeros de olefinas o alquenos. Una olefina es una molécula química insaturada que contiene al menos un doble enlace en su estructura (Posch, 2011).

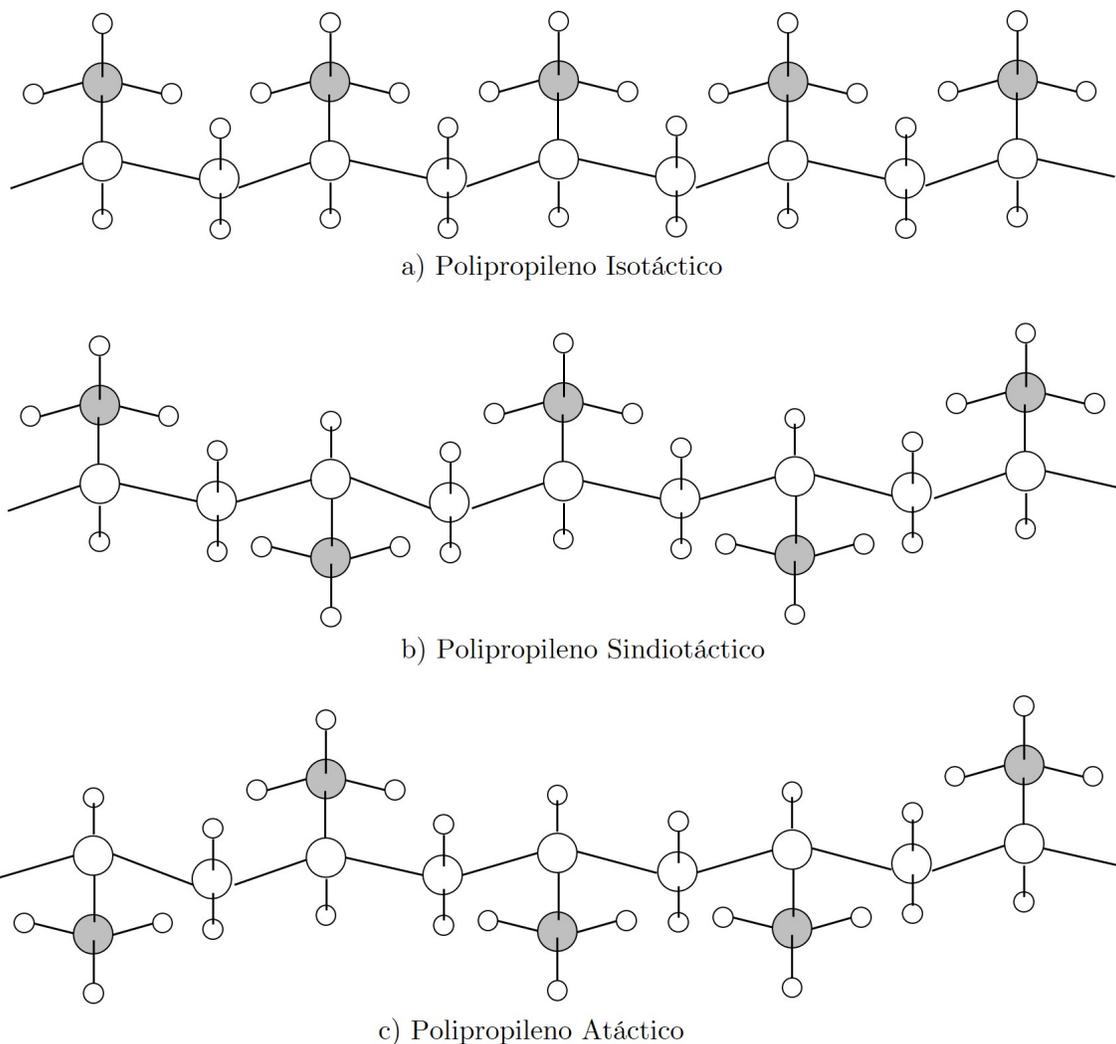


Figura 4.3. Arreglos en la estructura polimérica del polipropileno. Adaptado de (Agboola *y col.*, 2017)

El PP puede tener tres diferentes arreglos en su estructura, como se muestra en el diagrama de

la figura 4.3, por lo que puede ser isotáctico, sindiotáctico o atáctico. El polipropileno es isotáctico cuando todos los grupos metilo están localizados en un mismo lado de la cadena principal. Es atáctico cuando los grupos metilo se encuentran distribuidos de manera aleatoria a lo largo de la cadena principal y el sindiotáctico hace referencia al PP donde los grupos metilo se encuentran acomodados de forma alternada a lo largo de la cadena principal (O dian, 2004).

La síntesis del PP se lleva a cabo mediante la polimerización por adición o de crecimiento en cadena del propileno (C_3H_6) que es un subproducto gaseoso de la refinación del petróleo. El proceso de síntesis se realiza en presencia de un catalizador bajo estrictas condiciones de presión y temperatura (Maier y Calafut, 1998).

En la reacción de polimerización el propileno se hace reaccionar con un organometálico, como se representa en la figura 4.4. Se utiliza un metal de transición como catalizador y las moléculas de propileno se adhieren secuencialmente a través de una reacción entre el grupo funcional metálico (M^*) en la cadena de crecimiento polimérica y el enlace insaturado del monómero de propileno; a este tipo de polimerización se le conoce como catálisis mediante catalizadores Ziegler-Natta (ZN). Los catalizadores utilizados para este tipo de polimerización son el cloruro de titanio III ($TiCl_3$) y un trialquilaluminio, generalmente, trietilaluminio ($Al(C_2H_5)_3$). Como resultado del uso de la tecnología de catalizadores Ziegler-Natta se obtienen de manera predominante polipropileno de tipo isotáctico.

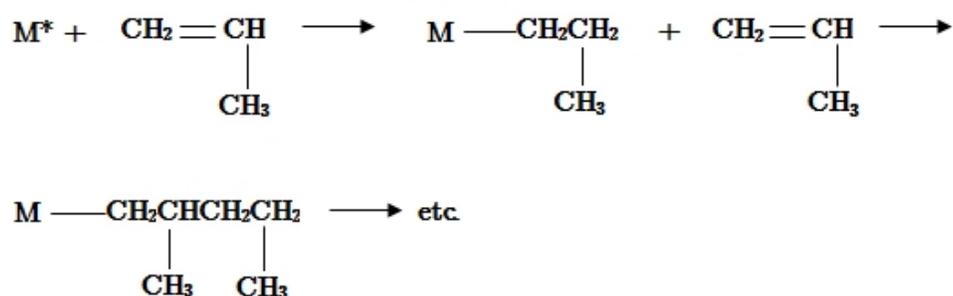


Figura 4.4. Formación del PP, donde M^* es un catalizador de tipo Ziegler-Natta.

El polipropileno es uno de los polímeros más ligeros y versátiles que existen. Una de las aplicaciones más importantes del PP es su procesamiento para la elaboración de empaques y

contenedores de comida. Esto se debe a las características que ofrece, como la resistencia ante la biodegradación, degradación enzimática o degradación microbiana. Estas características a su vez representan una amenaza al medio ambiente (Zaferani, 2018).

4.2.2. Degradación térmica del PP

La pirólisis de las poliolefinas se da mediante un mecanismo de escisión aleatoria de la cadena polimérica. A partir del rompimiento de los enlaces en la estructura polimérica se forman radicales libres, los cuales llevan a una escisión β que produce monómeros estabilizados por reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares. Además, debido a reacciones secundarias durante la escisión β se da lugar a la formación de olefinas y dienos, mientras que las reacciones inter- e intramoleculares de hidrógeno conducen a la formación de parafinas (Singh *y col.*, 2019). Por otro lado, la presencia de un grupo metilo en todos los átomos de carbono de la cadena principal de la que se compone el PP permite la formación de radicales libres inestables, lo que favorece reacciones de transferencia intramolecular de átomos de hidrógeno (Ray y Cooney, 2018).

4.2.3. Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno es un polímero termoplástico y se encuentra en el grupo de las poliolefinas, aunque se considera semi-cristalino su estructura tiende más a ser amorfa. La síntesis del LDPE $(C_2H_4)_n$ se lleva a cabo por el método de polimerización por radicales libres, que a su vez es un método de crecimiento en cadena (Edmondson y Gilbert, 2017). No obstante, los polímeros con estructura lineal con fórmula $(CH_2)_n$ también pueden ser sintetizados mediante reacciones de condensación y al ser sintetizados pueden estar formados por una cantidad variable de ramificaciones. (Ronca, 2017)

El mecanismo de polimerización por radicales libres se lleva a cabo mediante tres etapas; iniciación, propagación de la cadena y terminación, mismas que se describen a continuación:

Iniciación: en la iniciación se dan una serie de reacciones mediante descomposición térmica,

con el objetivo de formar un radical libre a partir de la descomposición de un peróxido, el cual provee de radicales libres que además son reactivos de corta duración con electrones desapareados, como se muestra en la figura 4.5. La reacción empieza cuando el radical libre reacciona con una molécula de etileno formando una nueva molécula. Esta etapa culmina con la adición del doble enlace carbono-carbono de la estructura monomérica para formar un radical iniciador (Moad y Solomon, 2005).

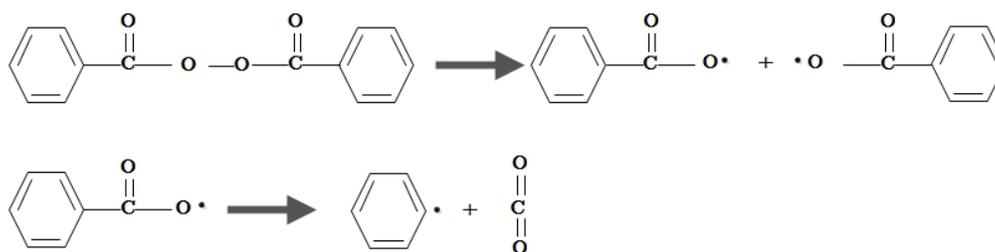


Figura 4.5. Etapa de iniciación. Adaptado de (Posch, 2011).

Propagación de la cadena: en la figura 4.6, se muestra la etapa de propagación del radical de polimerización, la cual consiste en añadir de manera secuencial el radical libre al doble enlace $C = C$ que en este caso corresponde al etileno.

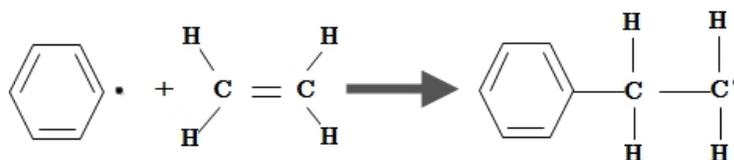


Figura 4.6. Etapa de propagación de la cadena polimérica. Adaptado de (Posch, 2011).

Terminación: en esta etapa, como se muestra en la figura 4.7, los radicales libres son destruidos mediante combinación o acoplamiento. El acoplamiento consiste en que dos cadenas poliméricas pueden reaccionar juntas para formar una cadena polimérica larga, o bien puede hacerse un crecimiento desproporcionado hasta obtener dos cadenas inertes.

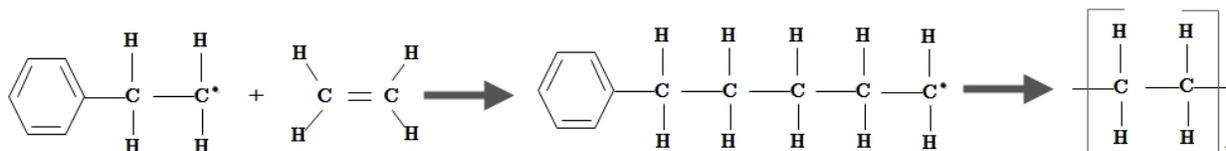


Figura 4.7. Etapa de terminación. Adaptado de (Posch, 2011).

El proceso de polimerización por radicales libres permite la obtención de la estructura única del LDPE, es decir, abundantes y largas cadenas ramificadas. El LDPE es sintetizado a altas presiones (81 MPa - 276 MPa) y altas temperaturas (403.15 K - 603.15 K) con un radical libre como iniciador, por ejemplo, peróxido y oxígeno. El mecanismo de polimerización es una reacción por radicales libres que permite la formación de largas cadenas ramificadas, que puede ser tan larga como la cadena principal del polímero (Maraschin, 2001).

El LDPE tiene la característica de ser un material flexible, ligeramente traslúcido, que provee una fuerte barrera al vapor de agua pero débil ante los gases. Los principales usos que tiene el LDPE a escala industrial son: bolsas plásticas para basura, películas para envolver alimentos, también se emplean en forma de películas en la industria de la construcción, en la agricultura y para embalaje en general. Adicionalmente el LDPE ha sido extensamente utilizado como material dieléctrico y como aislante eléctrico debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y de proceso (Robertson, 2014).

4.2.4. Degradación térmica del LDPE

La degradación térmica del PE, al igual que el PP, se da a través del mecanismo de reacción por escisión aleatoria de la cadena polimérica, que lleva a la formación de radicales libres. Después, se presentan reacciones de transferencia de hidrógeno, donde los fragmentos de radicales libres son convertidos en moléculas saturadas e insaturadas como alcanos y alquenos. A altas temperaturas se presentan otras reacciones, por ejemplo, la ciclización y dehidrogenación de naftalenos y la pirólisis de hidrocarburos que llevan a la producción de benceno y etileno, butadieno y con la posibilidad de que en los productos también haya hidrógeno (Çit y col., 2010).

4.2.5. Poli (tereftalato de Etileno) (PET)

El PET ($C_{10}H_8O_4$)_n, es un termoplástico semicristalino que proviene de la familia de los poliésteres. Los poliésteres son formados mediante la policondensación de ácidos dicarboxílicos con dioles. Dependiendo del reactante usado para la síntesis del poliéster que puede ser ácido dicarboxílico o éster dimetílico, se forma agua o metanol como subproducto, respectivamente. En el

proceso de policondensación los componentes que más se utilizan como catalizadores son antimonio, germanio, titanio y aluminio (Barot y Tirth M Panchal, 2019).

La síntesis del PET se lleva a cabo en dos pasos, primero se da la reacción por esterificación en la cual se forma un prepolímero que posee una cadena corta de oligómeros. El segundo paso es la policondensación, en la que tiene lugar una reacción de transesterificación en la fase de fusión (Pudack *y col.*, 2020). El PET es un polímero producido a partir de la esterificación del etilenglicol ($C_2H_6O_2$) (EG, por sus siglas en inglés) con ácido tereftálico ($C_8H_6O_4$) (TPA, por sus siglas en inglés), o tereftalato de dimetilo ($C_{10}H_{10}O_4$) (DMT, por sus siglas en inglés), (Robertson, 2014). La familia de poliésteres contiene enlaces carbono-oxígeno-carbono, donde uno de los carbonos es parte de un grupo carbonílico. El proceso de polimerización del PET se muestra en la figura 4.8.

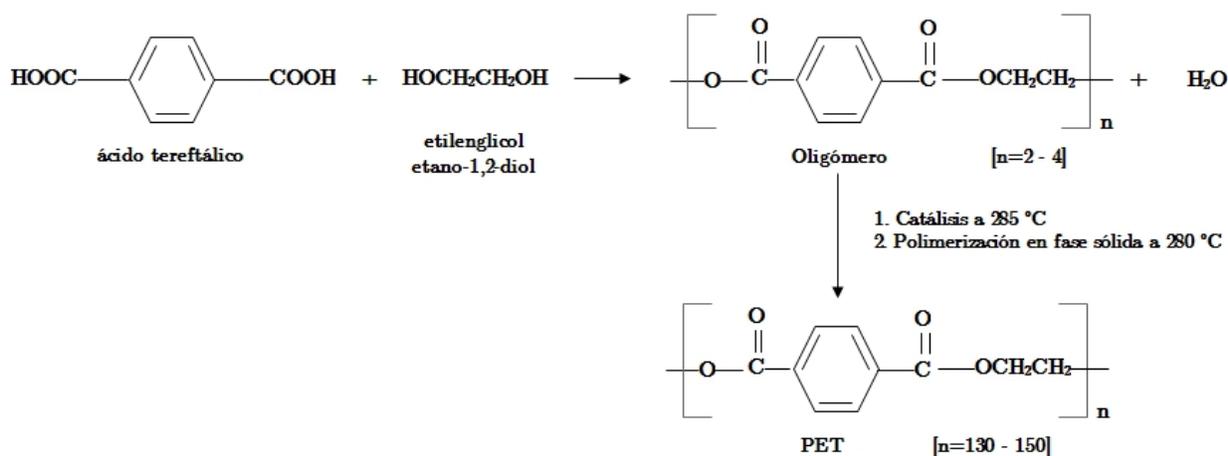


Figura 4.8. Proceso de polimerización del PET.

El ácido tereftálico (1,4-ácido bencenodicarboxílico) es un monómero ampliamente usado para la producción de poliésteres. El ácido tereftálico es producido a partir de *p*-xileno mediante oxidación catalítica, como se muestra en la figura 4.9. La reacción es llevada a cabo en ácido acético y los catalizadores utilizados son acetato de cobalto (o manganeso) y bromuro de hidrógeno. En la reacción se producen dos moles de agua por mol de ácido tereftálico (Van Leeuwen, 2016).

se forma el monometil tereftalato. En la última etapa, mediante la esterificación del monometil tereftalato se forma el dimetil tereftalato, la secuencia se puede apreciar en la figura 4.10 (J. Sheehan, 2011).

Por otra parte, el etilenglicol representado en la figura 4.11, cuyo nombre significa “glicol hecho de etileno”, también conocido como etano-1-2-diol, pertenece a la familia de los dioles. Un glicol es un alcohol con dos grupos hidroxilos que comparten átomos de carbono (a 1,2-diol) (Wade, 2018).

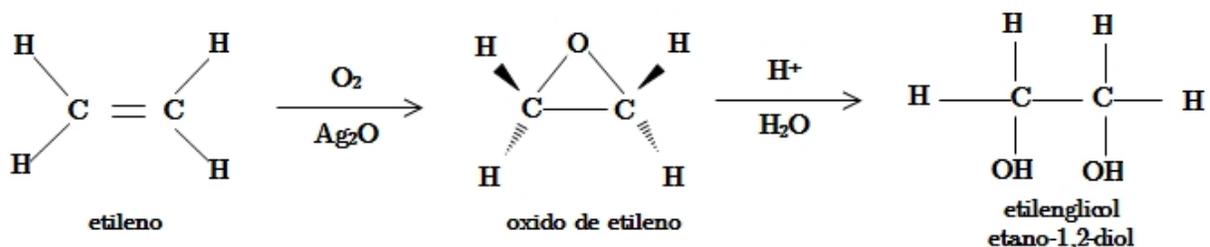


Figura 4.11. Formación del etilenglicol.

El etilenglicol es de gran importancia como producto químico orgánico, es utilizado como materia prima en diferentes procesos industriales, de los que destacan la producción de poliésteres, anticongelantes, plastificantes, etc. El etilenglicol tiene una importancia relevante en la industria del tabaco, textil, y la industria cosmética. Actualmente el etilenglicol es producido principalmente a partir de la hidratación del oxido de etileno, éste a su vez se produce a partir de la oxidación directa del etileno utilizando catalizadores de plata (Song *y col.*, 2013).

4.2.6. Degradación térmica del PET

De acuerdo con Jenekhe *y col.* (1983), el proceso de descomposición térmica del PET en atmósfera inerte puede ser representado mediante el siguiente esquema de reacción:



Donde A_1 es el polímero en estado sólido o líquido con la estructura química mostrada en la figura 4.12:

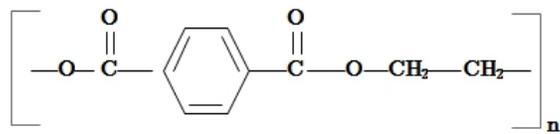


Figura 4.12. Estructura química del PET.

El proceso de degradación primaria se atribuye a una escisión aleatoria en los enlaces del éster en la cadena, que da como resultado A_2 , el cual se muestra como una mezcla de monómeros de ácido tereftálico y oligómeros de vinil éster. Además, se da el desprendimiento de fragmentos volátiles con bajo peso molecular, lo que trae como consecuencia una pérdida de masa. Los volátiles A_3 parecen ser más $COOH$, acetaldehídos, CO , CO_2 , C_2H_4 , H_2O y CH_4 , como se puede observar en la figura 4.13.

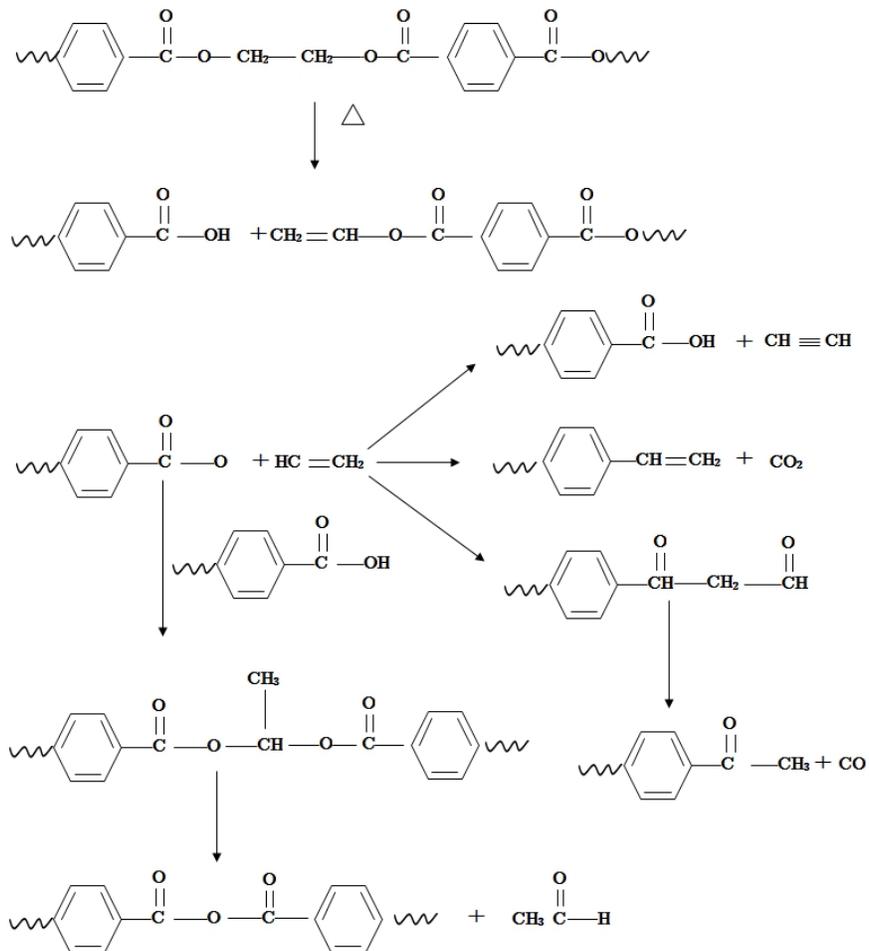


Figura 4.13. Mecanismo de degradación térmica del PET. Adaptado de (Singh y Sharma, 2008).

La degradación térmica del PET ocurre mediante una escisión aleatoria de la cadena polimérica; como primer paso y como resultado de la escisión de la cadena polimérica se da lugar a la formación de grupos carboxilos y vinilos. Los productos de ácido carboxílico pueden someterse a descarboxilación que lleva a la producción de grupos fenilos al final de la cadena, finalmente se forman ácido benzoico y benzoato vinílico debido a la escisión de los grupos fenilos que se encuentran al final de la cadena (Singh y Sharma, 2008).

Generalmente, la iniciación de la reacción de degradación ocurre por medio de un rompimiento de la cadena de forma aleatoria o también puede llevarse a cabo por rompimiento gradual desde el extremo terminal de una cadena. Como segundo paso, se lleva a cabo la despropagación del polímero donde se forman monómeros. La terminación de la reacción tiene lugar a través de un acoplamiento de radicales (Singh y Sharma, 2008). En la figura 4.13 se representa un posible mecanismo de degradación térmica del PET.

4.3. Descripción de las Técnicas de Caracterización

4.3.1. Fundamento teórico de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una de las técnicas más utilizadas para la identificación de los diferentes tipos de plástico. Para caracterizar la materia prima se utilizó esta técnica, ya que permite identificar todos los grupos funcionales presentes en los polímeros plásticos (Mecozzi *y col.*, 2016). La espectroscopía es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La espectroscopía infrarroja es el estudio de la interacción de la radiación infrarroja con la materia. La radiación infrarroja es el tipo de radiación electromagnética cuya energía se encuentra comprendida entre longitudes de onda (λ) 0.77 y 1000 μm (Cortéz, 2017).

La región que comprende la radiación infrarroja a su vez se divide en tres subregiones: Infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés), que comprende una longitud de onda de 0.77 a 2.5 μm , cuyo equivalente en número de onda ($\tilde{\nu}$) es 13 000 - 4000 cm^{-1} . Infrarrojo Medio (MIR, por sus siglas

en inglés), cuya longitud de onda abarca de 2.5 a 25 μm ó de 4000 a 400 cm^{-1} . La tercer subregión del infrarrojo es el infrarrojo lejano (FIR, por sus siglas en inglés), cuya longitud de onda parte de 25 hasta 1000 μm ó de 400 a 10 cm^{-1} . La ecuación 4.2 permite convertir longitud de onda [μm] a número de onda [cm^{-1}]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \times 10^4 \quad (4.2)$$

Al irradiar una muestra con luz infrarroja de una longitud de onda específica, es posible medir cuánta de ésta se absorbe en las moléculas que la constituyen. Al barrer con todo un conjunto de longitudes de onda, se obtiene un espectro a partir del cual es posible la identificación de grupos de enlaces. La radiación infrarroja se absorbe siempre y cuando su energía concuerde con la correspondiente a la de un modo normal de vibración de una molécula (Crawford y Quinn, 2017b).

Para que se produzca una vibración en una molécula al ser irradiada por un haz de luz infrarroja es estrictamente necesaria la presencia de momentos dipolares. Cuando los átomos comparten electrones desiguales en una molécula, y un átomo es más electronegativo que otro, se crea un momento dipolar. Se produce un dipolo cuando cargas de igual magnitud y signos opuestos se encuentran separados a una determinada distancia. El momento dipolar es la medida de la polaridad de la molécula. El momento dipolar se mide en unidades de Debye, el cual es el resultado de la suma vectorial del producto de la magnitud de la carga por la distancia que separa los centros de carga (Brown *y col.*, 2004).

La radiación electromagnética que ha sido absorbida por las moléculas de la muestra puede manifestarse de diferentes maneras: electrónica rotacional, vibracional o con orientación. Debido a que las posiciones relativas de los átomos en una molécula no se encuentran fijas, se producen fluctuaciones de manera continua como consecuencia de la gran cantidad de tipos de vibraciones y rotaciones alrededor de los enlaces en la molécula.

Los movimientos vibracionales se caracterizan por el tipo de desplazamiento generado en los enlaces, conociéndose como vibraciones de estiramiento y de flexión. En una vibración de estiramiento se da un cambio continuo en la distancia entre átomos a lo largo del eje del enlace

4.3. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

entre los dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan principalmente por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y éstas pueden ser de cuatro tipos: de tijereo, balanceo, aleteo y torsión.

Los diferentes tipos de vibraciones se representan en la figura 4.14.

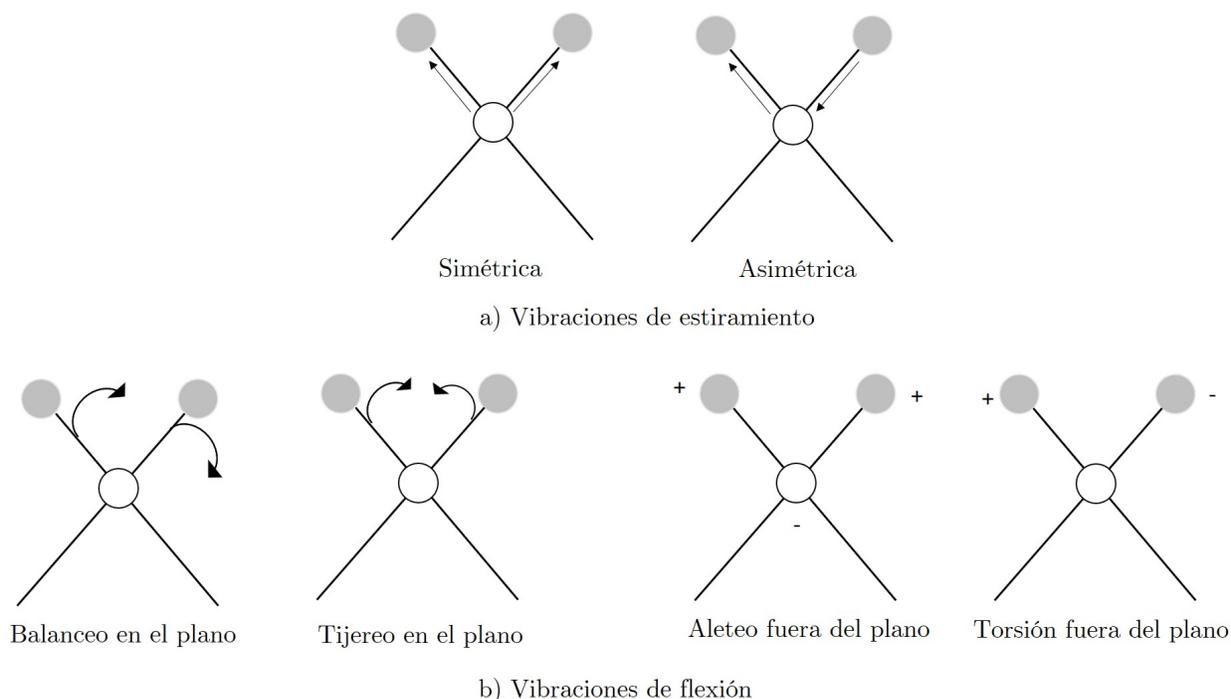


Figura 4.14. Tipos de vibraciones moleculares. El signo + indica un movimiento desde el plano de la página hacia el lector, en tanto que - indica un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector. Elaboración propia, adaptado de (Skoog *y col.*, 2008a).

El análisis de una muestra por la técnica FTIR proporciona un espectro de absorción de infrarrojo que brinda información de la estructura molecular. Todas las moléculas manifiestan una serie de bandas de absorción y cada banda corresponde con algún tipo de movimiento vibracional de un enlace específico dentro de la molécula, a este conjunto de señales producidas se le conoce como la “huella dactilar” del compuesto (Wenzel, 2020).

En la bibliografía se pueden encontrar tablas de asignación de bandas o picos que facilitan la explicación de un espectro infrarrojo. Otra opción es comparar las bandas de absorción resultantes del espectro con lo que ya se encuentra reportado en la literatura.

4.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica utilizada para el continuo registro de la pérdida o ganancia de masa en función del tiempo o de la temperatura de la sustancia en estudio, en una atmósfera controlada (Bellon Hernandez y Munoz, 2017). El programa de temperaturas puede incluir calentamiento, enfriamiento, isoterma o una combinación de los tres. Se hace fluir un gas de purga a través de la balanza, que permite tener una atmósfera que puede ser: inerte, cuando el gas utilizado es nitrógeno, argón o helio; oxidante, si se utiliza aire u oxígeno como gas de arrastre; o bien, se puede tener una atmósfera reductora, aunque para el estudio de polímeros el uso de atmósferas reductoras es raramente utilizado (Prime *y col.*, 2009).

El componente más importante de un analizador termogravimétrico es la termobalanza. La termobalanza lleva a cabo las mediciones del cambio de masa de la muestra en función de la temperatura y el tiempo. Entre los requerimientos que debe cumplir una termobalanza son: alta precisión, alta sensibilidad, resistencia a la corrosión, debe ser insensible a los cambios de la temperatura ambiente. Además debe tener un alto grado de estabilidad mecánica y electrónica, ser capaz de responder con una alta sensibilidad a los cambios de masa y las mediciones no deben verse afectadas fácilmente por la vibración (Wendlandt y Gallagher, 1981).

Aunque la balanza termogravimétrica es un instrumento de alta precisión, existen factores que pueden afectar las mediciones experimentales realizadas con el analizador termogravimétrico. Cuando se producen disturbios en las mediciones por un incremento de masa, se puede atribuir a efectos debidos a la atmósfera o a reacciones secundarias.

En el análisis termogravimétrico, en algunas ocasiones se produce el efecto de flotabilidad, que es la fuerza que empuja a la muestra hacia arriba, registrándose como un incremento de masa en el termograma. Sin embargo, este efecto de flotabilidad se debe a la atmósfera que rodea a la muestra. Este fenómeno ocurre cuando la densidad del gas de arrastre en la balanza decrece con el incremento de la temperatura, dando como resultado una aparente ganancia de masa. Los efectos de flotabilidad, pueden presentarse al inicio de la etapa de calentamiento, o cuando se hace un cambio

de atmósfera en la medición, por ejemplo, si se cambia de una atmósfera inerte a una oxidante, debido a la diferencia de las propiedades del gas como la densidad y el flujo.

Otro de los problemas que se puede presentar es la expansión térmica de los componentes de la termobalanza y se debe al cambio de temperatura. Es importante que la muestra, cualquier especie volátil, y cualquier atmósfera reactiva no reaccione con el crisol que contiene a la muestra o con cualquier otro componente con el cual la muestra pueda estar en contacto.

La curva resultante del análisis termogravimétrico o termograma es la representación gráfica del cambio de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. Un termograma es único para cada muestra, por medio de éste se puede conocer la estabilidad térmica del material, cinética de descomposición, contenido de humedad y productos volátiles (Saadatkhah *y col.*, 2020).

4.3.3. Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

De acuerdo con la Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimétrico (ICTAC, por sus siglas en inglés), el análisis por calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se basa en la medición del flujo de calor de la muestra en función del tiempo o la temperatura (Groenewoud, 2001). El análisis DSC es usado para detectar y cuantificar los efectos térmicos sobre un material. Estos eventos incluyen temperatura de transición vítrea, fusiones, cristalizaciones y reacciones químicas. Además indica la medida de los cambios de energía, por lo que gracias a estos análisis se puede identificar si una reacción es endotérmica o exotérmica (Wendlandt y Gallagher, 1981).

Por otro lado, la ASTM en su norma, ASTM E473, define a la DSC, como una técnica en la cual se mide la diferencia del flujo de calor en función de la temperatura entre una muestra y una referencia, mientras que la muestra se sujeta bajo un programa de temperatura controlado (Menczel *y col.*, 2009).

Un calorímetro diferencial de barrido por principio de flujo de calor consiste en un horno integrado con un sensor, que cuenta con un portamuestras con un área designada para el crisol

donde se coloca la muestra y otra parte donde se coloca el crisol de referencia. El sensor está conectado a un termopar o bien éste puede ser parte del termopar. El sensor permite registrar la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia.

Los resultados que se obtienen del análisis DSC se reportan como un diferencial, el gráfico resultante muestra si los procesos son endotérmicos (para que la reacción pueda llevarse a cabo se requiere aplicar algún tipo de energía) o exotérmicos (se libera energía de la reacción). Debido a que en los equipos de medición no existe una forma estandarizada de expresar la dirección de los picos tanto endotérmicos como exotérmicos, por convención se debe indicar con una flecha con la leyenda “exo”, para dar a conocer la manera en la que se han de reportar los resultados (Witkowski *y col.*, 2016).

4.3.4. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS)

La cromatografía de gases es un método destructivo de separación de componentes volátiles y semivolátiles de mezclas complejas, en la figura 4.15 A) se presenta el diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases. La técnica fue utilizada y denominada así por primera vez por el botánico ruso, Mikhail Tswett a principios del siglo XX. No obstante, fue hasta mediados del siglo XX cuando las técnicas cromatográficas tuvieron una gran influencia en la ciencia para la caracterización de mezclas, gracias a las grandes aportaciones del químico inglés Archer John Porter Martin y el bioquímico Richard Laurence Millington Synge, motivo por el cual se les otorgó el Premio Nobel de Química de 1952 (Skoog *y col.*, 2008b).

La técnica de cromatografía de gases es una técnica analítica que involucra la inyección de una muestra en la entrada del equipo para después ser vaporizada; como siguiente paso se da la introducción de la muestra vaporizada a través de la columna capilar mediante un gas de arrastre de alta pureza e inerte (por ejemplo helio). Debido a que la muestra fluye a través de la columna capilar, ésta interactúa con una fase estacionaria. Los diferentes componentes de la muestra interactúan con la fase estacionaria, lo que produce tiempos de retención únicos. Esto da como resultado la separación cromatográfica de la muestra. Cabe señalar que existen ciertos factores que pueden

4.3. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

afectar la eficiencia cromatográfica así como los tiempos de retención, algunos de ellos son: el tipo de gas de acarreo, la velocidad de flujo en la columna, la fase estacionaria y la programación de la temperatura (Gushue, 2013).

El acoplamiento de un equipo de cromatografía de gases a un espectrómetro de masas, resulta ser una herramienta fundamental en el análisis de los componentes de una muestra. La espectrometría de masas es la técnica analítica usada para identificar y cuantificar analitos usando la relación masa carga (m/z) de iones generados por una muestra (Rockwood *y col.*, 2018).

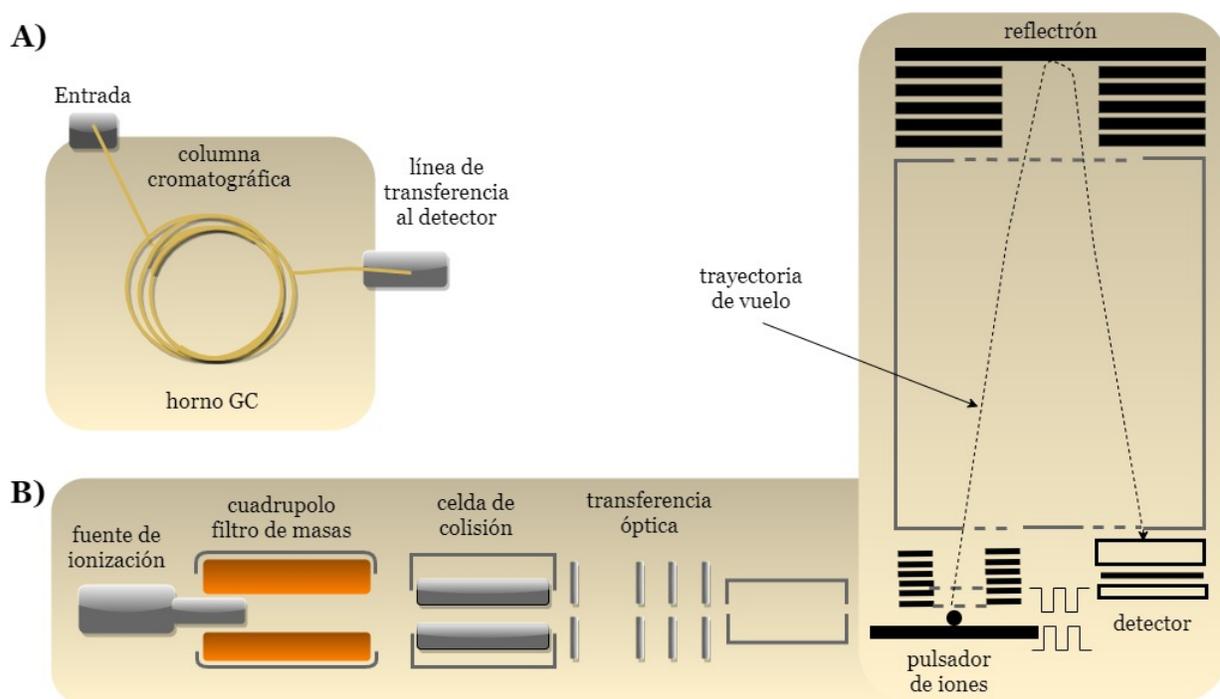


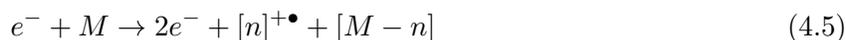
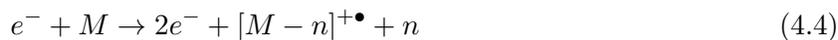
Figura 4.15. A) Diagrama esquemático de los elementos que conforman un cromatógrafo de gases. B) Diagrama esquemático de los elementos de los cuales se compone un espectrómetro de masas. Adaptado de (Gushue, 2013).

El instrumento que se utiliza para medir las masas de las moléculas que han sido convertidas en iones es un espectrómetro de masas. En la figura 4.15 B) se presenta el diagrama esquemático de los elementos que conforman un espectrómetro de masas. Aunque existen diferentes formas de llevar a cabo la ionización en un sistema acoplado GC/MS, en el presente estudio se abordará con mayor detalle la ionización por impacto de electrones (EI, por sus siglas en inglés).

Ionización Electrónica

Conforme la separación cromatográfica avanza, los componentes salen de la columna y son introducidos en la fuente de iones, donde se lleva a cabo la ionización de los componentes. La ionización electrónica (EI, por sus siglas en inglés) consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra bajo estudio (en fase gas). El espectrómetro de masas regularmente es operado con un haz de electrones con una energía de 70 eV, bajo estas condiciones y al ser una técnica destructiva se rompen los enlaces de la muestra, por lo que el resultado es un espectro de fragmentos de iones positivos y su respectiva abundancia (Silverstein y Bassler, 1962).

El EI forma un catión radical ($M^{+\bullet}$) al remover un electrón. Esta ionización se puede representar mediante la ecuación 4.3, que representa una reacción de un electrón que incide sobre una masa neutra (M) que se encuentra en fase gaseosa. Sin embargo, este tipo de ionización puede desencadenar otros tipos de fragmentación, donde el catión radical ($M^{+\bullet}$) reacciona con otros electrones para formar otros cationes radicales, como se muestra en las ecuaciones 4.4 y 4.5 (Gushue, 2013). Se forma un ion molecular debido a la interacción con el haz de electrones utilizado.



El espectro de masas que se obtiene mediante ionización electrónica, provee información útil que permite verificar e identificar los componentes de una muestra. El uso estandarizado de una fuente de ionización de 70 eV ha permitido que los espectros de fragmentación sean altamente reproducibles, lo cual ha permitido la creación de bases de datos y la conformación de librerías, que son muy utilizadas para la identificación y confirmación de los componentes resultantes en el uso de técnicas de GC/MS.

4.4. Estado actual del conocimiento en la identificación de los productos de la degradación térmica de plásticos

Actualmente existen diversos estudios que tratan sobre la degradación térmica de plásticos, y también se reporta la identificación de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis utilizando plásticos de desecho como materia prima. En el estudio realizado por Kusch (2017), se analizaron los productos de la pirólisis de diferentes tipos de plástico, incluidos el PP y el PET. Para los análisis llevados a cabo por este autor se utilizó un pirolizador conectado a un GC 7890A, conectado en serie con un espectrómetro de masas Agilent 5975C.

Las características del equipo utilizado por Kusch (2017) para los análisis experimentales son las siguientes: un horno cromatográfico con una columna capilar de sílice, de 60 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno. Para la fase móvil se utilizó un flujo constante de helio de $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. En el pirolizador se utilizó He como gas de acarreo. La programación de la temperatura en el horno cromatográfico que se utilizó fue la siguiente:

1. La temperatura de inicio fue de 348.15 K manteniendo la temperatura por 1 min.
2. Se incrementó la temperatura hasta 553.15 K utilizando una rampa de calentamiento de 7 K min^{-1}
3. Se mantuvo la temperatura de 553.15 K hasta el final del análisis

Los espectros de masas resultantes de esos experimentos fueron procesados con el software *ChemStation* y la librería de espectros de masas NIST 05. Se reporta que los componentes más abundantes resultantes de la pirólisis de PP a 973.15 K son alquenos C_6 y C_9 . Además se encontró que la pirólisis a temperaturas menores, por ejemplo a 823.15 K , lleva a la producción de 2,4,6-trimetil-1-noneno (tetrámero del propileno) y 2,4,6,8-tetrametil-1-undeceno (pentámero del propileno). Los componentes, productos de la pirólisis del PP y PET a una temperatura de 973 K , reportados por Kusch (2017) se presentan en la tabla 4.1 con sus respectivos tiempos de retención.

Tabla 4.1. Componentes obtenidos mediante la pirólisis de PP y PET a 973 K.

Nombre del componente	t_R	
	PP	PET
propileno	5.61	
2-metil-1-penteno (dímero del propileno)	6.15	
2,4-dimetil-1-hepteno (trímero del propileno)	8.46	
dioxido de carbono		4.71
benceno		5.70
tolueno		6.64
p-xileno		8.10
acetofenona		11.97
ácido benzoico		14.27
bifenil		18.59
p-diacetilbenzeno		19.79
benzofenona		23.12
fluorenona		25.17

Elaboración propia con datos de Kusch (2017)

Por otro lado, Supriyanto *y col.* (2021) realizaron un estudio de la pirólisis rápida del PP y LDPE, donde utilizaron un equipo micropiroizador conectado a un cromatógrafo de gases, que a su vez se encontraba acoplado a un espectrómetro de masas y a un detector de ionización de llama (GC/MS/FID). Se utilizó He como fase móvil en el GC, con un flujo de $1.5 \text{ mL}/\text{min}$, la fase estacionaria consistió en una columna capilar de $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$.

El programa de temperaturas del horno cromatográfico que utilizaron fue el siguiente:

1. Al inicio se programó a 313.15 K , manteniendo una isoterma de 5 min.
2. Se incrementó la temperatura hasta 523.15 K , utilizando una rampa de calentamiento de 5 Kmin^{-1} .

Para la identificación de los productos gaseosos, los análisis se llevaron a cabo a una temperatura de $847.15 \pm 22 \text{ K}$. De los análisis se encontró que para la degradación térmica del PP, los productos gaseosos predominantes fueron 2,4-dimetil-1-hepteno, propeno y pentano. En la degradación térmica del LDPE se encontró que los productos estaban conformados por butano, 1-hexeno y 1-penteno.

4.4. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO EN LA IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE PLÁSTICOS

Derivado de los análisis de los resultados obtenidos llegaron a la conclusión de que el mecanismo de descomposición térmica del PE y el PP, es similar, lo que sugiere que este mecanismo se trata de la escisión aleatoria de la cadena de donde se forman componentes alifáticos (alcanos, alquenos, alcadienos y alquil-alcanos).

Otro de los estudios que trata de la degradación térmica del PP, LDPE y PET, fue el realizado por Çit *y col.* (2010), donde se estudiaron los efectos de la temperatura en la producción y composición de los productos derivados de la pirólisis. En este proceso, se utilizó un reactor tubular, donde se empleó nitrógeno como gas de arrastre con un flujo constante de 30mL min^{-1} , se manejó una rampa de calentamiento de 10K min^{-1} . Las temperaturas a las que se sometió cada polímero fueron 673 K, 773 K, 873 K y 973 K. Los productos derivados de la degradación térmica fueron analizados mediante diferentes técnicas de espectroscopía, una de ellas fue cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. En la tabla 4.2, se muestran los principales productos identificados en la pirólisis de PP, LDPE y PET a 973 K.

Tabla 4.2. Componentes obtenidos mediante la pirólisis de PP, LDPE y PET a 973 K.

Nombre del componente	Área relativa (%)		
	PP	LDPE	PET
2,4-Dietil-1-metil-cyclohexano	15.78		
1,2-Dietil-3-metil-cyclohexano	9.16		
2,4-Dimetil-1-hepteno	3.95		
2-Undeceno, 4-metil-	2.95		
Z-5-nonadeceno		8.15	
Eicosano		4.86	
1,19-Eicosadieno		4.19	
1-Octadeceno		3.36	
ácido benzoico			23.707
Bifenil			17.127
ácido 4-acetilbenzoico			10.29

Elaboración propia con datos de Çit *y col.* (2010)

En el estudio realizado por Çit *y col.* (2010), se encontró que para la pirólisis del PP la mayor producción de hidrocarburos líquidos (alquitrán) se obtuvo a 773 K, y con el incremento de la

temperatura, la producción de alquitrán se vio disminuida. Por otro lado, los productos sólidos obtenidos a partir de la pirólisis del LDPE disminuyeron a una temperatura de 873 K, en tanto que, la producción de alquitrán se vio favorecida a esta temperatura. En el caso del PET, que al ser degradado vía descarboxilación contiene oxígeno y grupos aromáticos y al haber una combinación de radicales, lleva a la formación de productos con alto peso molecular y productos gaseosos como CO y CO_2 . Los hidrocarburos líquidos, producto de la degradación térmica del PP y LDPE a 973 K, se componen de una gran cantidad de alifáticos alcanos y alquenos.

4.5. Fundamento teórico cinética química

El estudio cinético de la degradación térmica de polímeros es crucial para entender el proceso de degradación a detalle y también es de gran utilidad para predecir la estabilidad térmica. El análisis termogravimétrico (TGA) es la técnica analítica de mayor uso para el estudio de la cinética de la degradación de polímeros, con la cual se puede estimar los valores de la energía de activación, el factor preexponencial y orden de reacción de la degradación térmica de polímeros (Ray y Ralph, 2018).

Los métodos cinéticos que se aplican a la degradación térmica de los materiales permiten obtener parámetros como la energía que se requiere para que la descomposición térmica pueda ocurrir, es decir, la energía de activación, el grado de conversión y el factor pre-exponencial (Arrieta *y col.*, 2013).

Algunas ventajas que provee el estudio de la degradación térmica de los plásticos es que se puede determinar la energía requerida para degradar el material y conocer las condiciones del proceso que pudieran afectar la reacción.

La ICTAC ha desarrollado y estandarizado protocolos dirigidos al estudio cinético de degradación de polímeros. El análisis térmico consiste en la estimulación térmica de procesos (Vyazovkin *y col.*, 2011). Generalmente la cinética de degradación de polímeros puede ser parametrizada en términos de tres variables: la temperatura, T , la conversión α , y la presión P , la cual se puede expresar de la

siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (4.6)$$

$d\alpha/dt$ es el cambio en el tiempo del grado de conversión o bien la tasa de reacción en (min^{-1}). $k(T)$ es una función de temperatura que expresa la temperatura de la que depende la tasa de pérdida de masa. $f(\alpha)$ una función matemática que describe la conversión, también llamada modelo de reacción. Aunque la mayoría de los métodos cinéticos usados en el área del análisis térmico consideran la tasa de conversión como una función únicamente de dos variables, T y α pues la variable correspondiente a la presión P es despreciada en la mayoría de los estudios cinéticos, ya que no parece tener algún efecto significativo sobre la cinética de degradación.

El grado de conversión α se expresa con la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (4.7)$$

Donde α , es el grado de conversión, m_0 es la masa registrada por el analizador termogravimétrico en un tiempo inicial, m_i es la masa registrada a cada instante y m_f es la masa al final del análisis.

$k(T)$ puede ser modelada de forma satisfactoria mediante la ecuación de Arrhenius (Aboullkas y col., 2010), de donde se tiene que:

$$k(T) = Ae^{-Ea/RT} \quad (4.8)$$

Donde A es el factor preexponencial o factor de frecuencia en (min^{-1}) y en concordancia con la teoría de colisiones, A indica la frecuencia de las colisiones que se dan entre las moléculas de los reactivos así como su orientación, la cual debe estar de forma correcta para que se produzca la reacción. Por otro lado, de acuerdo con esta misma teoría, $e^{-Ea/RT}$ corresponde a la fracción de colisiones que cuentan con la energía suficiente para que la reacción ocurra. Ea es la energía de activación aparente (kJ/mol), la energía de activación es la mínima energía que se requiere para que una reacción química ocurra. R es la constante universal de los gases ($8.31447J/molK$), T la temperatura absoluta en K .

En la tabla 4.3 se presentan los modelos de reacción utilizados con mayor frecuencia para la degradación térmica de sólidos. Modelos de nucleación (An), modelos de contracción geométrica (Rn), modelos de difusión (Dn) y modelos por orden de reacción (Fn).

Tabla 4.3. Modelos de reacción de mayor uso en la degradación térmica de sólidos.

Modelos de reacción	Código	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1. Primer orden.	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
2. Segundo orden.	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
3. Tercer orden.	F3	$(1 - \alpha)^3$	$[(1 - \alpha)^{-1} - 1]/2$
4. Difusión- una dimensión	D1	$\alpha^{-1}/2$	α^2
5. Difusión- dos dimensiones.	D2	$(-\ln(1 - \alpha))^{-1}$	$(1 - \alpha)\log(1 - \alpha) + \alpha$
6. Difusión- tres dimensiones (Jander).	D3	$3/2[(1 - \alpha)^{2/3}][1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
7. Difusión- tres dimensiones (J-B).	D4	$3/2[1 - ((1 - \alpha)^{-1/3})]^{-1}$	$(1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3}$
8. Nucleación - dos dimensiones.	A2	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
9. Nucleación - tres dimensiones .	A3	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
10. Fase en la frontera- una dimensión.	R1	1	α
11. Reacción con fase en la frontera (simetría esférica).	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
12. Reacción con fase en la frontera (simetría cilíndrica).	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

Adaptado de (Xu y col., 2018)

Combinando las ecuaciones 4.6 y 4.8, se tiene que, el cambio en el tiempo de la conversión de la degradación térmica de un sólido se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (4.9)$$

Existen diferentes formas de clasificar los métodos empíricos para estimar los parámetros cinéticos de una reacción; una de ellas los clasifica en método diferencial y método integral. Mediante el método diferencial se busca el ajuste de datos de $d\alpha/dt$ en función de T y α . El método integral usa datos de α , o una integral de α , en función de t o T , pero estos no son aplicables a muy bajos o muy altos grados de conversión (Ríos y col., 2013).

Otra clasificación aceptada para los métodos para estimar la cinética de la degradación térmica de polímeros consiste en la utilización de modelos matemáticos libres y modelos matemáticos de ajuste. Los métodos de modelos libres también son conocidos como métodos isoconversionales, todos los métodos isoconversionales tienen su origen en el principio isoconversional, que estipula que, a

un grado de conversión constante la tasa de reacción está en función únicamente de la temperatura (Vyazovkin *y col.*, 2011).

Los métodos isoconversionales son empleados para el estudio cinético usando análisis DSC o datos termograviméticos. Estos métodos utilizan una conversión constante (α_i), por lo que la tasa de reacción $(d\alpha/dt)_i$ sólo cambia con el cambio de la tasa de calentamiento (β_j). Los modelos isoconversionales libres permiten la evaluación de la distribución de la energía de activación sin que algún mecanismo de reacción sea considerado.

Otra característica de los métodos isoconversionales es que describen la tasa de reacción bajo condiciones no isotérmicas, por lo que se expresan de la siguiente forma:

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i = \frac{A_i}{\beta_j} e^{-Ea_i/RT_i} f(\alpha_i) \quad (4.10)$$

Donde $(d\alpha/dT)_i [K^{-1}]$ es la tasa de reacción bajo condiciones no isotérmicas a una conversión constante y α_i, β_j son las diferentes tasas de calentamiento ($\frac{^{\circ}C}{min}$) o ($\frac{K}{min}$), reagrupando términos e integrando se tiene que:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha_i)} = \frac{A_i}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-Ea_i/RT_i} dT \quad (4.11)$$

Para la degradación térmica de sólidos se conocen diferentes métodos isoconversionales que fueron desarrollados a partir de datos experimentales por diferentes autores. La diferencia que hay entre un método isoconversional y otro, radica en las aproximaciones matemáticas utilizadas para resolver la integral del lado derecho de la ecuación, ya que no existe una solución analítica directa. Los métodos utilizados en el presente estudio son el método de Kissinger, método de Friedman, Ozawa Flynn Wall y el método de Kissinger-Akahira-Sunose, descritos en la tabla 4.4. Es importante mencionar que los métodos son válidos para descomposiciones en las que se de un proceso simple y generalmente implican velocidades de calentamiento "programadas".

Se puede generalizar una ecuación lineal a partir de las aproximaciones de los diferentes métodos

para la estimación de los coeficientes cinéticos, expresándola de la siguiente manera:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha_i}^2}\right) = Const - C\left(\frac{E_a}{RT_{\alpha_i}}\right) \quad (4.12)$$

Tabla 4.4. Métodos para la estimación de parámetros cinéticos considerados para el estudio cinético.

Método	Expresión	Descripción del método
Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{max}}$	Es un método basado en la suposición de que T_{max} está en función de β . Aplicable para múltiples tasas de calentamiento.
Diferencial		
Friedman (FR)	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln\left[\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}$	Es un método diferencial isoconversional aplicable para múltiples tasas de calentamiento.
Integral		
Ozawa-Flynn-Wall (OFW)	$\ln(\beta_i) = Const - 1.052\left(\frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}\right)$	Método isoconversional modificado por la aproximación de Doyle, donde B=0 y C=1.052.
Ozawa-Flynn-Wall (OFW)	$\log(\beta_i) = Const - 0.457\left(\frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}\right)$	Método isoconversional modificado por la aproximación de Doyle, donde B=0 y C=0.457.
Kissinger Akahira Sunose	$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = Const - \left(\frac{E_a}{RT_{\alpha_i}}\right)$	Método integral isoconversional que usa la aproximación de Murray y White donde B=2 y C=1.

Adaptado de (Das y Tiwari, 2017)

4.6. Modelos cinéticos para la degradación térmica de polímeros

4.6.1. Método Kissinger

El método de Kissinger es empleado para determinar los parámetros cinéticos de una manera simple, este método está basado en la suposición de que la temperatura a la máxima tasa de reacción cambia con la tasa de calentamiento (Singh *y col.*, 2020). Este método puede ser usado para calcular los parámetros cinéticos sin previo conocimiento del modelo y el orden de reacción.

Partiendo de la ecuación general de la tasa de reacción, ecuación 4.9, la cual combina la ecuación

que expresa la tasa de reacción y la ecuación de Arrhenius. Al diferenciar por partes la ecuación 4.9, se tiene que:

$$\frac{d[d\alpha/dt]}{dt} = Ae^{[-Ea/RT]} \frac{d[f(\alpha)]}{dt} + Af(\alpha) \frac{d[e^{[-Ea/RT]}]}{dt} \quad (4.13)$$

Donde β se define como la tasa de calentamiento constante;

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4.14)$$

y

$$\frac{d[e^{[-Ea/RT]}]}{dt} = \frac{Ea\beta}{RT^2 e^{[-Ea/RT]}} \quad (4.15)$$

En el máximo pico de reacción, $T = T_{max}$, $d[d\alpha/dt] = 0$, por lo que la ecuación 4.13 puede expresarse como:

$$0 = \frac{d[f(\alpha)]}{dt} + f(\alpha) \frac{Ea\beta}{RT_{max}^2} \quad (4.16)$$

Dada la identidad $f'(\alpha) = d[f(\alpha)]/d\alpha$, entonces $d[f(\alpha)]/dt = f'd\alpha/dt$. Sustituyendo en la ecuación 4.16, se tiene que:

$$0 = f'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} + f(\alpha) \frac{Ea\beta}{RT_{max}^2} \quad (4.17)$$

Sustituyendo $d\alpha/dt$;

$$0 = f'(\alpha) Ae^{-Ea/RT} + \frac{Ea\beta}{RT_{max}^2} \quad (4.18)$$

Despejando β/T_{max}^2 y obteniendo el \ln , se tiene;

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_{max}^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{Ea} \right] + \ln[-f'(\alpha)] - \frac{E}{RT_{max}} \quad (4.19)$$

Para este método de cálculo, generalmente se supone que la reacción es de primer orden ($n = 1$), como se indica en la tabla 4.3. Por lo que $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, $f'(\alpha) = -1$ y $\ln[-f'(\alpha)] = 0$, por lo que la ecuación 4.19 se simplifica de la siguiente manera:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{Ea} \right) - \frac{Ea}{RT_{max}} \quad (4.20)$$

La ecuación 4.20, es la ecuación de Kissinger para estimar los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de sólidos. La energía de activación se puede obtener a partir del valor de la pendiente de la aproximación lineal que se obtiene al graficar $\ln(\beta/T_{max}^2)$ en función de $1/T_{max}$. Una vez teniendo el valor de Ea , el valor de A se puede estimar a partir del valor de la ordenada al origen que es igual a $\ln\left(\frac{AR}{Ea}\right)$.

4.6.2. Método de Friedman

El modelo de Friedman, propuesto en 1964, es uno de los métodos isoconversionales más empleados para el estudio cinético de la degradación térmica de sólidos. Este método es considerado como uno de los más directos en la estimación de los parámetros cinéticos ya que no emplea aproximaciones o simplificaciones en la ecuación general de la cinética de degradación de polímeros, expresada por la ecuación 4.12. Este método es válido en un rango de conversión (α) en el que el ajuste lineal sea adecuado.

Para un programa de temperaturas dinámico a diferentes tasas de calentamiento $\beta = dT/dt$ y partiendo de la ecuación 4.9, aplicando logaritmo natural a ambos lados, este método isoconversional puede ser representado con la expresión siguiente:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln\left(\frac{A}{\beta_i}f(\alpha)\right) - \frac{Ea}{RT_{\alpha,i}} \quad (4.21)$$

Donde el subíndice i denota varios programas de temperatura. Mediante el método de Friedman se puede determinar la energía de activación aparente a diferentes porcentajes de conversión, esto se logra al graficar $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $1/T$ para un valor constante de α a diferentes tasas de calentamiento, de donde resulta una línea recta con pendiente Ea/R . La ordenada al origen es $\ln\left(\frac{A}{\beta_i}f(\alpha)\right)$.

Para calcular el orden de reacción aparente y el factor preexponencial A , se requiere proponer una geometría para la función $f(\alpha)$, los modelos de reacción de mayor uso en degradación térmica de sólidos que representan dicha geometría se encuentran listados en la tabla 4.3. Usualmente, se

considera que la velocidad de degradación de una muestra se encuentra relacionada de manera directa con la cantidad de la muestra que no se ha degradado todavía, por lo que comúnmente se utiliza una función de tipo $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, donde n , es el orden de la reacción. Una vez encontrado el valor de la energía de activación aparente, se puede encontrar el orden de reacción y el factor preexponencial, al representar los valores de $\ln(d\alpha/dt) + Ea/RT$ frente a $\ln(1 - \alpha)$. Como resultado de este ajuste, se debe obtener una línea recta, donde la pendiente es el orden de reacción y la ordenada al origen es el $\ln(A)$ (Aznar, 2013).

4.6.3. Método de Ozawa Flynn Wall (OFW).

El método para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica de polímeros conocido como Método de Ozawa Flynn Wall (OFW), es un método isoconversional integral. Para esta aproximación se utiliza el principio isoconversional a la integral de la ecuación 4.12. Además, para datos obtenidos experimentalmente con mediciones dinámicas se utiliza la aproximación de Doyle, donde $B=0$ y $C=0.457$ (Flynn, 1983).

El método de OFW está basado en la suposición de que la tasa de reacción ($\frac{d\alpha}{dt}$) depende de la temperatura a un grado de conversión constante. El método también describe la relación que guardan entre sí la energía de activación, la tasa de calentamiento y la temperatura, por lo que para un grado de conversión dado α , se representa con la siguiente ecuación:

$$\ln(\beta_i) = \ln \frac{A_\alpha E a_\alpha}{g(\alpha) R} - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E a_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad (4.22)$$

O bien se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$\log(\beta_i) = \log \frac{A_\alpha E a_\alpha}{g(\alpha) R} - 2.315 - 0.457 \left(\frac{E a_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad (4.23)$$

La energía de activación para un valor de conversión constante puede ser determinada mediante una gráfica lineal de $\ln(\beta_i)$ o $\log(\beta_i)$, según sea el caso, contra el recíproco de la temperatura a diferentes tasas de calentamiento. Donde la pendiente es dividida por 1.052 o 0.457 para obtener

Ea/R . El valor de $g(\alpha)$ depende del modelo de reacción integral que se utilice, que se muestra en la tabla 4.3.

El valor del factor de frecuencia (A_α), se obtiene a partir de la ordenada al origen que resulta de los ajustes lineales que se obtienen en el procedimiento anterior, además de que se hace necesario proponer un modelo cinético de reacción.

4.6.4. Método Kissinger-Akahira-Sunose, (KAS)

El método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) es un método isoconversional de tipo integral, en el cual se utiliza la aproximación de Muaray y White para poder aproximar los parámetros cinéticos. Partiendo de la ecuación 4.11, que también puede ser escrita como:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-Ea/RT} dT = (AEa/R\beta)p(Ea/RT) \quad (4.24)$$

Empleando la ecuación que expresa la aproximación de Coats-Redfern es:

$$p(Ea/RT) = \frac{e^{-Ea/RT}}{(Ea/RT)^2} \quad (4.25)$$

Al sustituir la ecuación 4.25 en la ecuación 4.24, simplificar la ecuación resultante y aplicar \ln , resulta la ecuación utilizada en el método de KAS.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln [AR/Eag(\alpha)] - (Ea/RT) \quad (4.26)$$

La energía de activación resulta de multiplicar R por la pendiente de la recta que resulta de graficar el $\ln\beta/T^2$ en función del recíproco de la temperatura a diferentes grados de conversión. $g(\alpha)$ depende del modelo de reacción integral descritos en la tabla 4.3.

4.6.5. Método de Coats - Redfern para estimar los parámetros cinéticos.

El método de Coats y Redfern es un método integral desarrollado para determinar los parámetros cinéticos mediante algunas aproximaciones (Xu y col., 2018). Este método utiliza los modelos de

degradación térmica para $g(\alpha)$ que se listan en la tabla 4.3, por lo que el método de Coats-Redfren se expresa de la siguiente manera:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T_\alpha^2} = \ln \frac{AR}{\beta Ea} - \frac{Ea}{RT_\alpha} + \ln \left(1 - \frac{2RT_\alpha}{Ea} \right) \approx \ln \frac{AR}{\beta Ea} - \frac{Ea}{RT_\alpha} \quad (4.27)$$

Para estimar el valor de Ea se grafica $\ln \frac{g(\alpha)}{T_\alpha^2}$ contra $(1/T_\alpha)$, para un valor constante de α . Con los resultados obtenidos se hace una aproximación lineal. La pendiente de la línea resultante multiplicada por $R = 8.31447 \text{ J/molK}$ es el valor aproximado de Ea .

El valor aproximado del factor preexponencial se obtiene a partir de la consideración de que el modelo cinético, ecuación 4.27 obedece a una aproximación lineal, por lo que la ordenada al origen es igual a $\ln (AR/\beta Ea)$.

4.6.6. Método de Criado (1977) para estimar el modelo de reacción.

Atendiendo a las recomendaciones de la ICTAC, que ha desarrollado y estandarizado protocolos dirigidos al estudio cinético de degradación de polímeros, se puede utilizar el método desarrollado por Criado (1977) para poder identificar el modelo de reacción que se aproxima a los datos obtenidos experimentalmente mediante análisis termogravimétricos (Xu *y col.*, 2018). Entiéndase por mecanismo de reacción como una descripción detallada de como ocurre una reacción.

En el método desarrollado por Criado (1977) que en la actualidad se sigue utilizando para en análisis de los mecanismos de reacción de la descomposición térmica de sólidos. Los datos experimentales son comparados con los datos calculados por medio de una función que contiene las características de los mecanismos de reacción. La ecuación de este método se expresa como:

$$Z(\alpha)/Z(0.5) = [f(\alpha)g(\alpha)]/[f(0.5)g(0.5)] = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}} \right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \quad (4.28)$$

Donde $T_{0.5}$ y $(d\alpha/dt)_{0.5}$ representa la temperatura y la tasa de conversión cuando $\alpha = 0.5$.

$[f(\alpha)g(\alpha)]/[f(0.5)g(0.5)]$ es una curva teórica que representa las características de cada modelo

de reacción, cuyas expresiones se muestran en la tabla 4.3. Y $\frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}}$ es la tasa de conversión reducida de la curva, que se obtiene a partir de los datos experimentales.

4.7. Desarrollo de la metodología teórica para la estimación de los parámetros cinéticos

En esta sección se describe el algoritmo utilizado para cada uno de los modelos cinéticos utilizados para la estimación de los parámetros cinéticos.

4.7.1. Método de Kissinger

Para encontrar el valor aproximado de la energía de activación Ea y el factor preexponencial A , por el método de Kissinger, se empleó la ecuación 4.20. A continuación se detallan los pasos seguidos:

1. De acuerdo con los resultados de los análisis termogravimétricos, se identificó la temperatura a la cual se lleva a cabo la máxima tasa de reacción, para las 5 rampas de calentamiento de cada uno de los plásticos.
2. Se trazó la gráfica de dispersión del $\ln(\beta/T_{max}^2)$ respecto a $1/T_{max}$.
3. Para conocer el valor de la pendiente se trazó la gráfica de tendencia lineal a los resultados obtenidos en el paso anterior.
4. La pendiente resultante es Ea/R , donde R es la constante universal de los gases, $R=8.1447$ J/mol K. De esta manera se pudo estimar el valor de la energía de activación a la máxima tasa de reacción.

4.7.2. Método de Friedman

Se estimó el valor de la energía de activación Ea utilizando el método de Friedman, a diferentes grados de conversión en la degradación térmica de los plásticos seleccionados como materia prima,

4.7. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA TEÓRICA PARA LA ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

mediante los siguientes pasos:

1. Con la ecuación 4.7, se calculó el factor de conversión, el cuál es la relación de la masa registrada a cada instante por el equipo de termoanálisis respecto a la pérdida de masa total.
2. Se calculó el cambio en el tiempo del factor de conversión $d\alpha/dt$, empleando la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{m_0 - m_f} \left[\left(\frac{dm_o}{dt} - \frac{dm_i}{dt} \right) - \alpha \left(\frac{dm_o}{dt} - \frac{dm_f}{dt} \right) \right] \quad (4.29)$$

Donde $d\alpha/dt$ es el cambio en el tiempo del factor de conversión, m_0 es el porcentaje inicial de masa, m_f es el porcentaje final de masa, dm_o/dt es el valor del cambio en el tiempo de la masa inicial, mientras que dm_i/dt es el cambio en el tiempo del porcentaje de masa en un tiempo t y dm_f/dt es el cambio en el tiempo de la masa final, estos valores fueron obtenidos a partir del análisis termogravimétrico.

3. Se calculó el valor de $\ln(d\alpha/dt)$ a diferentes porcentajes de conversión.
4. Como último paso se graficó $\ln(d\alpha/dt)$ en función de $1/T$ con un valor constante de α para las cinco tasas de calentamiento, de lo que resultó un conjunto de datos.
5. A los resultados obtenidos en el paso anterior se les trazó una tendencia lineal para cada valor de α , cuya pendiente es Ea/R , donde R es la constante universal de los gases, $R=8.1447$ J/mol K.

4.7.3. Método de OFW

El algoritmo que se siguió para la aproximación de los parámetros cinéticos por el método de OFW fue el siguiente:

1. Se trazó la gráfica de $\ln\beta$ respecto a $1/T$, donde β es el valor de la rampa de calentamiento. Para cada conjunto de datos se utilizó el valor correspondiente al porcentaje del factor de conversión de las cinco rampas de calentamiento
2. Como segundo paso, se trazó la tendencia lineal del conjunto de datos, mediante el modelo de regresión lineal.

3. En la evaluación de la energía de activación utilizando el método de OFW se utiliza la corrección de Doyle, por lo que la pendiente resultante se dividió por 0.457 para obtener Ea/R , de esta forma se pudo aproximar en valor de la energía de activación necesaria para que se lleve a cabo la descomposición térmica de los tres tipos de plástico a diferentes porcentajes de conversión.

4.7.4. Método de KAS

La aproximación de los valores de la energía de activación a diferentes porcentajes de conversión mediante el método de KAS se estimó de la siguiente manera:

1. Una vez teniendo los valores del factor de conversión α utilizando calculados mediante la ecuación 4.7 y la temperatura a la cual se llevó a cabo cada porcentaje de descomposición térmica de los tres plásticos seleccionados, se graficó el $\ln(\beta/T^2)$ en función del recíproco de la temperatura a diferentes valores del porcentaje de conversión.
2. Para cada valor del porcentaje de descomposición a diferentes tasas de calentamiento, se trazó una tendencia lineal, de donde se obtuvieron un conjunto de líneas rectas.
3. Las pendientes de las líneas obtenidas a diferentes porcentajes de conversión y a las 5 tasas de calentamiento utilizadas en los experimentos, tienen un valor de Ea/R , por lo que al multiplicar los valores obtenidos para las diferentes pendientes, se obtuvieron los valores aproximados de la energía de activación a diferentes porcentajes de conversión.

4.7.5. Método Integral de Coats-Redfren

Para poder obtener los valores aproximados de la Ea y A por el método integral de Coats-Redfren, para el PET, PP y LDPE utilizando los valores de $g(\alpha)$ de los diferentes modelos de reacción listados en la tabla 4.3. Para realizar las aproximaciones lineales se utilizó la ecuación 4.27 mediante el procedimiento siguiente:

1. Se graficó el $\left[\frac{\ln g(\alpha)}{T^2}\right]$ en función de $\left[\frac{1}{T\alpha}\right]$ en un rango de valores de la conversión (α) que van de 0.2 a 0.8, para cada uno de los 12 modelos correspondientes a los mecanismos de reacción, es decir, para cada valor de $g(\alpha)$ y para cada rampa de calentamiento.

4.7. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA TEÓRICA PARA LA ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

2. Se obtuvo el valor de la pendiente para cada modelo empleado y rampa de calentamiento, mediante la aproximación por regresión lineal.
3. El valor aproximado de la energía de activación a diferentes rampas de calentamiento, y diferente modelo de reacción se obtuvo al multiplicar el valor de la pendiente de la recta por R .
4. Se calculó el valor aproximado de A , a partir de los valores de la ordenada al origen de cada aproximación lineal.

4.7.6. Método de Criado (1977)

Para poder graficar las curvas maestras por el método de Criado (1977), para el PET, PP y LDPE se utilizó la ecuación 4.28.

1. Con la ecuación 4.7 se calculó el valor del factor de conversión α , para cada instante registrado por el analizador termogravimétrico, empleando los valores de pérdida de masa (TG).
2. Se calcularon los valores para el cambio en el tiempo del factor de conversión $\frac{d\alpha}{dt}$.
3. Para cada tipo de plástico y para cada rampa de calentamiento se trazaron las curvas maestras utilizando el método de Criado con ayuda de la ecuación 5.9 que expresa la comparación de datos experimentales $Z(\alpha)/Z(0.5) = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}}$ con los datos calculados por medio de la función que contiene las características de los mecanismo de reacción presentados en la tabla 5.2 $Z(\alpha)/Z(0.5) = [f(\alpha)g(\alpha)]/[f(0.5)g(0.5)]$.

CAPÍTULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el trabajo experimental desarrollado para la caracterización de los plásticos de desecho elegidos como material de estudio. Se abordan, desde la preparación de las muestras utilizadas como materia prima, hasta los métodos analíticos utilizados para su caracterización, así como los parámetros de entrada utilizados para el desarrollo de cada método. En el diagrama de la figura 5.1, se muestran las etapas llevadas a cabo para el desarrollo experimental.

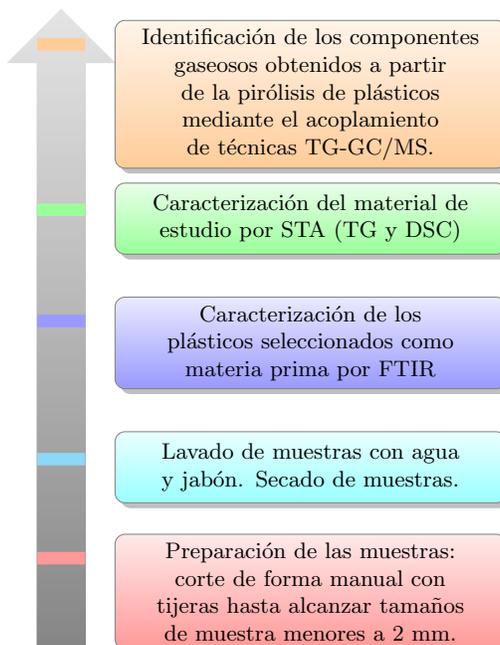


Figura 5.1. Desarrollo experimental.

5.1. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para su posterior análisis se llevó a cabo a través del siguiente procedimiento: los plásticos seleccionados como materia prima fueron cortados de forma manual con tijeras hasta conseguir un tamaño de partícula de 1 a 2 mm en el caso del PP y en el caso del PET, el tamaño de partícula fue de 1 mm, como se muestran en la figura 5.2. El LDPE fue cortado en pequeños trozos no mayores a 2 mm, para poder acumularlos en el portamuestras. Después se lavaron con agua y jabón, como último paso se dejaron secar a temperatura ambiente, para después llevar a cabo la caracterización mediante los diferentes métodos analíticos que se describen en las siguientes secciones.

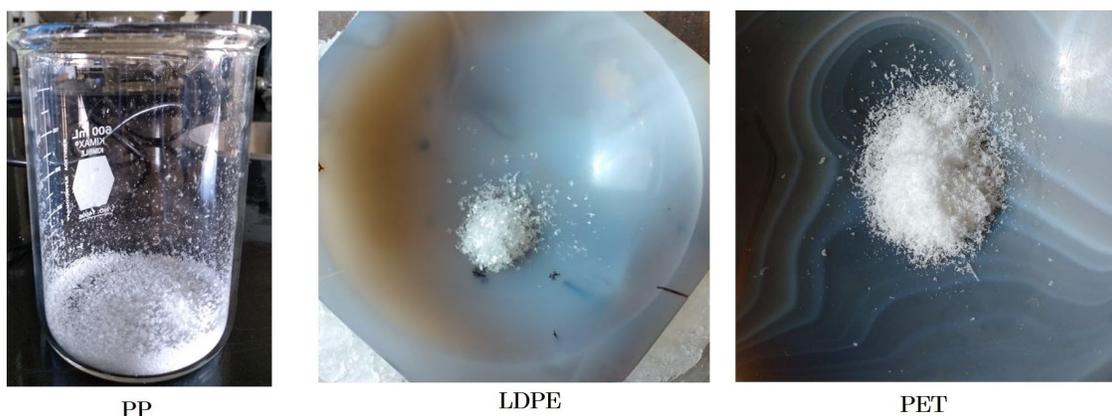


Figura 5.2. Muestras de PP, LDPE y PET, elaboración propia.

5.2. Identificación de las muestras de plástico seleccionadas como material de estudio (PP, LDPE y PET) por FTIR.

Para la identificación de la composición polimérica de las muestras de plástico que se utilizaron como materia prima, se empleó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier, Tensor II, de la marca Bruker, que se muestra en la figura 5.3. Los espectros FTIR fueron obtenidos mediante ATR. El accesorio utilizado fue un ATR Platinum A225/Q. El rango utilizado para la medición fue de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Para su adquisición, se acumularon 16 barridos en todo el rango espectral, tanto para establecer la línea base como para obtener los

espectros de los plásticos.



Figura 5.3. Espectrofotómetro infrarrojo Tensor II FTIR. Elaboración propia.

5.3. Análisis STA (TGA y DSC) de las muestras de plásticos (PP, LDPE y PET).

Para el análisis térmico de los plásticos de desecho seleccionados se utilizó un analizador termogravimétrico (NETZSCH STA 449F3) que cuenta con un horno de carburo de silicio, mismo que se muestra en la figura 5.4. El analizador termogravimétrico cuenta con una resolución de temperatura de 0.001 K , resolución de la balanza termogravimétrica de $0.1\ \mu\text{g}$ y una exactitud del sensor calorimétrico de $\pm 2\%$ (para la mayoría de los materiales).

El análisis STA del PET se llevó a cabo en una atmósfera inerte de He con un flujo total de 50 ml min^{-1} , (20 ml min^{-1} en la válvula de purga y 30 ml min^{-1} como gas de protección), utilizando crisoles de alúmina (Al_2O_3) y una masa de $15 \pm 0.5\text{ mg}$. Para este estudio se seleccionaron cinco rampas de calentamiento, $5, 10, 20, 30, 40\text{ Kmin}^{-1}$. Desde un inicio se contempló un método de cálculo para la aproximación de los parámetros cinéticos en el cuál es necesaria la información de por lo menos cuatro corridas experimentales con diferentes tasas de calentamiento. De las corridas experimentales se esperaba observar el comportamiento de los termogramas contruidos a partir de la pérdida de masa y como influye la tasa de calentamiento en los procesos de degradación térmica.

5.3. ANÁLISIS STA (TGA Y DSC) DE LAS MUESTRAS DE PLÁSTICOS (PP, LDPE Y PET).

A partir de estas corridas experimentales fue posible conocer los valores que toma la temperatura a lo largo del proceso de degradación térmica de los plásticos en atmósfera inerte destacando las temperaturas de inicio, pico o temperatura a la que ocurre la máxima tasa de degradación y la temperatura en la que la degradación llega a su fin. También se pudieron identificar las pérdidas de masa en función del tiempo y la temperatura. Se siguió un programa de temperaturas que consistió en elevar la temperatura de 313.15 K a 873.15 K , manteniendo una isoterma de 15 minutos, para después incrementar la temperatura hasta 1473.15 K . En la tabla 5.1, se resumen los parámetros iniciales, utilizados en el análisis TGA del PET, PP y LDPE.

Es importante señalar que antes de cada corrida de cada una de las muestras en el analizador termogravimétrico, se realizó una corrida de corrección. La corrida de corrección o corrida en blanco, consiste en realizar una corrida con los parámetros de entrada idénticos a los que se piensa someter a la muestra bajo estudio pero con la diferencia de que tanto el crisol en el que se deposita la muestra como el de referencia, permanecen vacíos durante toda la corrida.



Figura 5.4. Analizador termogravimétrico STA449 F3, Jupiter. Elaboración propia.

Tabla 5.1. Parámetros iniciales del análisis TGA para el PET, PP y LDPE (peso inicial, rampa de calentamiento, intervalo de temperaturas)

Corrida experimental	Rampa de cal. ($Kmin^{-1}$)	PET Peso inicial (mg)	Intervalo de temp. (K)	PP Peso inicial (mg)	Intervalo temp. (K)	LDPE Peso inicial (mg)	Intervalo temp. (K)
1	5	15.0	308.15-1473.15	15.5	313.15-873.15	9.0	313.15-873.15
2	10	15.4	313.15-873.15	15.1	313.15-873.15	8.4	313.15-873.15
3	20	15.2	313.15-873.15	15.5	313.15-873.15	7.7	313.15-873.15
4	30	15.1	313.15-873.15	17.7	313.15-873.15	8.4	313.15-873.15
5	40	15.2	313.15-873.15	15.0	313.15-873.15	8.4	313.15-873.15

Elaboración propia con datos experimentales.

Después de una serie de corridas experimentales, se pudo conocer que la degradación térmica se llevaba a cabo a temperaturas menores que $873.15 K$, por lo que se decidió cambiar la programación de la temperatura. Los análisis termogravimétricos del PP y el LDPE se llevaron a cabo en una atmósfera inerte de He con un flujo total de $30 ml min^{-1}$, ($10 ml min^{-1}$ en la válvula de purga y $20 ml min^{-1}$ como gas de protección). Para estas corridas experimentales se utilizaron crisoles de Platino-Rodio (Pt-Rh) y una masa de 15 mg a 17.7 mg para el PP y masas de 7 mg a 9 mg para el LDPE. En este estudio se seleccionaron cinco rampas de calentamiento, 5, 10, 20, 30, 40 $Kmin^{-1}$. El programa de temperaturas consistió en elevar la temperatura de $313.15 K$ a $873.15 K$, manteniendo una isoterma de 10 minutos al finalizar el calentamiento, para después llevar la temperatura hasta temperatura ambiente.

5.4. Análisis en TG-GC/MS de los productos obtenidos de la pirólisis de los plásticos seleccionados.

La identificación de los componentes gaseosos resultantes de la degradación térmica del PP, LDPE y PET se realizó a través del acoplamiento de las técnicas TGA-GC/MS. El analizador termogravimétrico está acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 7820A GC mediante una línea de transferencia de aproximadamente 1.5 m de longitud. El cromatógrafo de gases cuenta con una columna de tipo capilar de $30 m \times 250 \mu m \times 25 \mu m$, que a su vez se encuentra acoplada a un

5.4. ANÁLISIS EN TG-GC/MS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS PLÁSTICOS SELECCIONADOS.

espectrómetro de masas Agilent 5977E MSD, como se muestra en la figura 5.5. Los experimentos para la identificación de los productos de pirólisis de los plásticos seleccionados se llevaron a cabo en crisoles de *Pt - Rh*.



Figura 5.5. Cromatógrafo de gases Agilent 7820A, acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5977E MSD. Elaboración propia.

Para conocer la composición de los productos obtenidos en la pirólisis de los plásticos seleccionados, se llevaron a cabo un total de 10 corridas experimentales, donde se utilizaron dos métodos cromatográficos, uno isotérmico y otro dinámico. Las condiciones iniciales del método cromatográfico isotérmico se detallan en la tabla 5.2. La inyección de la muestra para el PP y el PET, se llevó a cabo en intervalos de 1 *min* y para el LDPE en intervalos de 2 *min*. Las rampas de calentamiento utilizadas en el programa de temperaturas del analizador termogravimétrico fueron 10 $Kmin^{-1}$ y 40 $Kmin^{-1}$.

El segundo método de separación cromatográfica que se utilizó consistió en hacer una inyección cuando se presentó la mayor tasa de pérdida de masa, que se pudo conocer gracias a experiencias previas de los análisis termogravimétricos. Para la identificación de los componentes resultantes de la degradación térmica del PP, se utilizaron dos rampas de calentamiento 10 $Kmin^{-1}$ y 40 $Kmin^{-1}$. La inyección se realizó al minuto 42.1 a una temperatura de 728.4K, cuando se manejó la rampa de calentamiento de 10 $Kmin^{-1}$, y para la de 40 $Kmin^{-1}$ la inyección se realizó al minuto 11.4 y a

una temperatura de $755.5K$ momento en que se presentó la mayor tasa de pérdida de masa.

Tabla 5.2. Método cromatográfico isotérmico, utilizado para la identificación de componentes en la degradación térmica del PP, LDPE y PET.

Corrida exp.	Plástico	Rampa cal. TGA ($Kmin^{-1}$)	Temp. inicial (K)	Intervalo de inyección (min)	Temp. final (K)	Split ratio	Presión (kPa)	Flujo de gas columna ($mLmin^{-1}$)	Vel. prom. (cms^{-1})
1	PP	10	523.15	1	523.15	10:1	127.042	0.75	32.734
2	PP	40	523.15	1	523.15	80:1	162.371	1	37.798
3	LDPE	10	523.15	2	523.15	10:1	162.371	1	37.798
4	LDPE	40	523.15	2	523.15	10:1	127.042	0.75	32.737
5	PET	10	523.15	1	523.15	10:1	127.042	0.75	32.737
6	PET	40	523.15	1	523.15	50:1	162.371	1	37.798

Elaboración propia, con datos experimentales.

Para el LDPE y PET, únicamente se llevó a cabo el experimento de identificación a una rampa de calentamiento de $10 Kmin^{-1}$. En la pirólisis del LDPE la mayor tasa de pérdida de masa se observó en el minuto 43.2 a una temperatura de $740.9 K$, momento en que se llevó a cabo la inyección de la muestra gaseosa. Para el PET, la inyección se llevó a cabo al minuto 39.6 a una temperatura de $432.3 K$, mismo que pudo conocerse gracias a las experiencias realizadas previamente. En la tabla 5.3, se detallan los parámetros iniciales utilizados en el método cromatográfico para cada plástico.

Tabla 5.3. Método cromatográfico dinámico, utilizado para la identificación de componentes en la degradación térmica del PP, LDPE y PET.

Corrida exp.	Plástico	Rampa cal. TGA ($Kmin^{-1}$)	Temp. inicial (K)	Tiempo (min)	Temp final (K)	Tiempo (min)	Rampa cal. ($Kmin^{-1}$)	Split ratio	Presión (kPa)	Flujo de gas columna ($mLmin^{-1}$)	Vel. prom. (cms^{-1})
7	PP	10	353.15	42.1	523.15	10	10	20:1	74.463	1	39.318
8	PP	40	353.15	11.2	523.15	10	10	20:1	74.463	1	39.318
9	LDPE	10	353.15	43.2	523.15	10	10	20:1	74.463	1	39.318
10	PET	10	353.15	39.6	473.15	10	5	20:1	74.463	1	39.318

Elaboración propia, con datos experimentales.

Se utilizó un programa dinámico de calentamiento en el horno cromatográfico que consistió en mantener la temperatura a $353.15 K$ hasta el momento en que se llevó a cabo la inyección, 42.1

5.4. ANÁLISIS EN TG-GC/MS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS PLÁSTICOS SELECCIONADOS.

min para el PP, 43.2 min para el LDPE. Después de la isoterma se incrementó la temperatura hasta 523.15 K a una rampa de calentamiento de 10 $Kmin^{-1}$, para finalizar el método se mantuvo una isoterma de 10 min a 523.15 K .

En el análisis TG-GC/MS para el PET utilizando un programa dinámico, la muestra se inyectó a 39.6 min, por lo que la temperatura del horno cromatográfico se mantuvo en 353.15 K hasta el momento de la inyección, la temperatura final fue de 473.15 K , se utilizó una rampa de calentamiento de 5 $Kmin^{-1}$ para llegar a esta temperatura. Para finalizar el programa de temperaturas se programó una isoterma de 10 minutos.

En la identificación de los componentes de los productos de degradación térmica se utilizó el software MDS *ChemStationDataAnalysis*, en el que está integrada la librería de espectros de masas del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en Inglés). Se utilizó la librería NIST para comparar e identificar los diferentes componentes en los espectros de masas.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas. Se comparan los resultados obtenidos de la caracterización de la materia prima seleccionada a través de la técnica de FTIR, con los espectros IR ya existentes, para tener la certeza de que los polímeros seleccionados corresponden al tipo de polímero que se desea investigar.

Se presentan los resultados de los principales parámetros de temperatura, encontrados en la degradación térmica de los diferentes plásticos bajo estudio. Adicionalmente, se presentan los resultados del análisis DSC, donde se develan las principales transiciones térmicas de los materiales de estudio. También se muestran los resultados obtenidos de la identificación de los componentes gaseosos resultantes del análisis térmico, realizado a través del acoplamiento de las técnicas TG-GC/MS. Se compararon los resultados de los productos obtenidos de forma experimental con los reportados en la literatura.

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos en la estimación de los parámetros cinéticos mediante el uso de diferentes métodos empíricos para su cálculo. Además se hace una comparación con los datos cinéticos reportados en diferentes trabajos de investigación.

6.1. Caracterización de las materias primas seleccionadas mediante la técnica de FTIR.

La caracterización de los polímeros sintéticos PP, LDPE y PET por FTIR ha sido muy estudiada, por lo que en esta sección se busca comparar los resultados obtenidos de forma experimental con lo que ya se encuentra reportado en la literatura. El objetivo de esta comparación es tener la certeza de que la materia prima que se ha utilizada para la degradación térmica corresponde al tipo de plástico objeto de la presente investigación. En la tabla E.1 que se encuentra en el apéndice E se presenta la descripción de los materiales que fueron comparados.

Análisis FTIR del polipropileno

En la figura 6.1 se muestra el gráfico donde se hace la comparación del espectro obtenido de forma experimental para la muestra de PP, que fue utilizada como materia prima para los análisis de la presente investigación, con los datos obtenidos a partir de la base de datos del software OPUS/Ident de Bruker con el que se procesaron los datos experimentales, y con los datos obtenidos de la base de datos de libre acceso *Open.Specy* de Cowger *y col.* (2020). Las bandas de absorción de cada espectro se corresponden unas a otras al nivel del error experimental, cuyo origen se rige principalmente por las diferencias en la naturaleza del tipo de materia prima utilizada para los diferentes análisis.

Con esta comparación se comprueba que la muestra analizada es PP. Para la identificación de los compuestos que conforman el material, figura 6.1 *a)*, también se compararon los valores de las bandas de absorción resultantes del análisis por FTIR del PP con lo reportado por Asensio *y col.* (2009), Fang *y col.* (2012) y Abdel-Hamid (2005). En la tabla 6.1 se muestran la comparación de las bandas de absorción asociadas al análisis del PP de acuerdo con lo reportado por los autores antes mencionados.

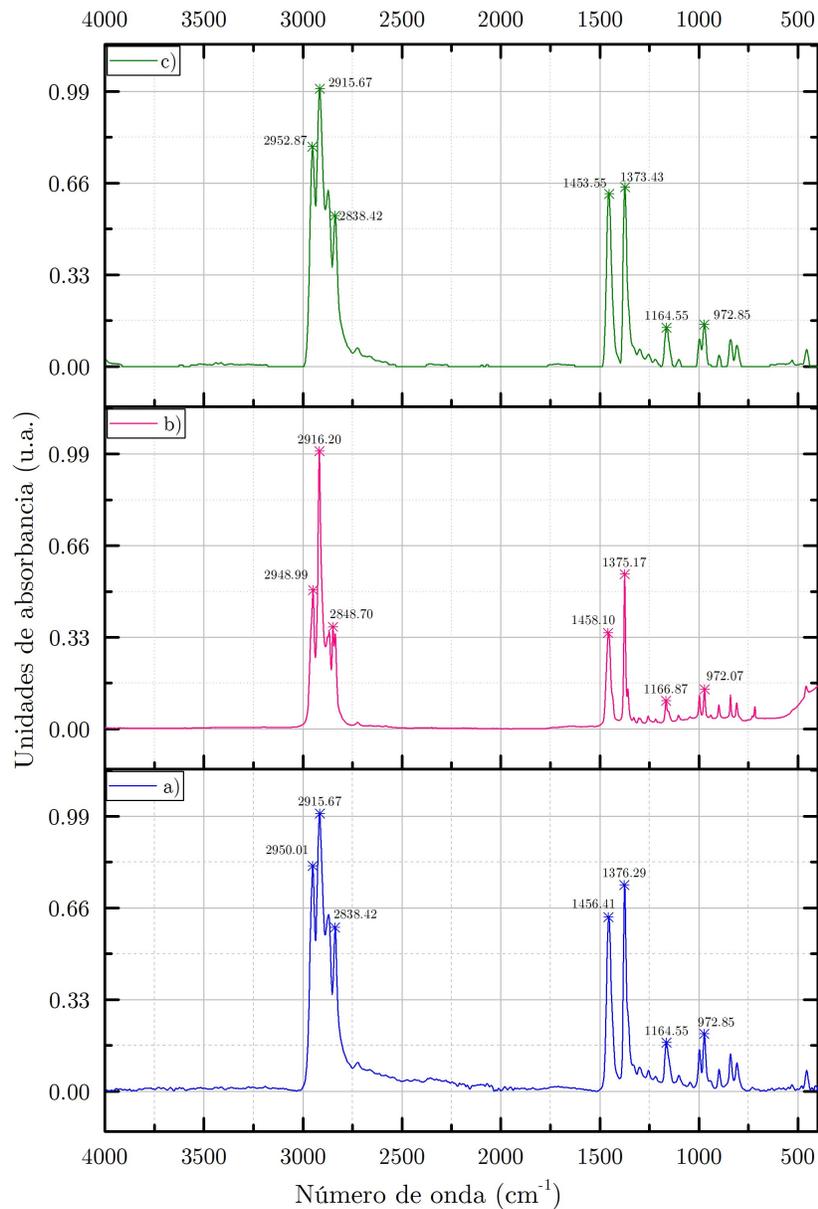


Figura 6.1. Comparación de los espectros FTIR del PP; Elaboración propia: a) Obtenido de datos experimentales, b) Adaptado de la base de datos integrada al software Opus/Ident de Bruker, c) Primpke y col. (2018), adaptado de la base de datos de "Open.Specy" de Cowger y col. (2020).

De acuerdo con lo consultado en la literatura, se encontró que la banda de absorción, que se encuentra en 2950.01 cm^{-1} , se atribuye a una vibración de estiramiento asimétrico del grupo ($-CH_3$) y para la banda de absorción que se encuentra en 2915.67 cm^{-1} , se le puede relacionar con la identificada en la literatura en 2917 cm^{-1} que corresponde a un tipo de estiramiento asimétrico

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS SELECCIONADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE FTIR.

del grupo ($-CH_2$) y por otro lado en 2838.42 cm^{-1} , se identifica una vibración de tipo estiramiento simétrico del grupo ($-CH_2$).

Tabla 6.1. Comparación de las bandas de absorción asociadas al análisis del PP mediante ATR-FTIR

Bandas de absorción cm^{-1}					
Esta investigación	(Asensio y col., 2009)	(Abdel-Hamid, 2005)	(Fang y col., 2012)	(Hedrick y Chuang, 1998)	Identificación
2950.01	2950	2957	2950	2858-2972	Estiramiento asimétrico $-CH_3$
2915.67	2917	2920	2920		Estiramiento asimétrico $-CH_2$
2838.42	2838				Estiramiento simétrico $-CH_2$
1456.41	1455	1455	1456	1453	Flexión de tijereo asimétrico en el plano $C - H(-CH_2)$ (Asensio y col., 2009). Vibración simétrica de tijereo CH_3 (Abdel-Hamid, 2005), (Hedrick y Chuang, 1998).
1376.29	1375	1376	1376	1372	Flexión de tijereo simétrico en el plano $C - H(-CH_3)$ (Asensio y col., 2009). Flexión asimétrica de tijereo CH_3 (Abdel-Hamid, 2005)
1164.55	1166	1166	1166	1163	Flexión de balanceo en el plano del grupo $-CH_3$.
972.85	972	974	973	973	Vibraciones de estiramiento de los enlaces $C - C$

Asimismo, se aprecia un pico que corresponde a la banda de absorción ubicada en 1456.41 cm^{-1} que se corresponde con la reportada por Abdel-Hamid (2005) en 1455 cm^{-1} , quien la relaciona con la vibración simétrica de tijereo del grupo metilo ($-CH_3-$). La banda ubicada en 1376.29 cm^{-1} , se identifica con una vibración de flexión de tijereo simétrico en el plano del enlace $C - H(-CH_3-)$, de acuerdo con Asensio y col. (2009). La banda de absorción ubicada en 1164.55 cm^{-1} , se relaciona con una vibración de flexión y de balanceo en el plano del grupo metilo (CH_3). El último pico identificado, correspondiente a la banda de vibración que se encuentra en 972.85 cm^{-1} , Asensio y col. (2009) lo atribuye a una vibración de estiramiento de los enlaces ($C - C$).

Análisis FTIR del polietileno de baja densidad

En la figura 6.2 se muestra la comparación del espectro FTIR del LDPE, obtenido de forma experimental con los espectros obtenidos de la base de datos integrada al software del equipo de

Bruker donde se procesaron los datos, también se muestra el espectro FTIR obtenido de la base de datos de libre acceso "OpenSpecy", desarrollada por Cowger *y col.* (2020).

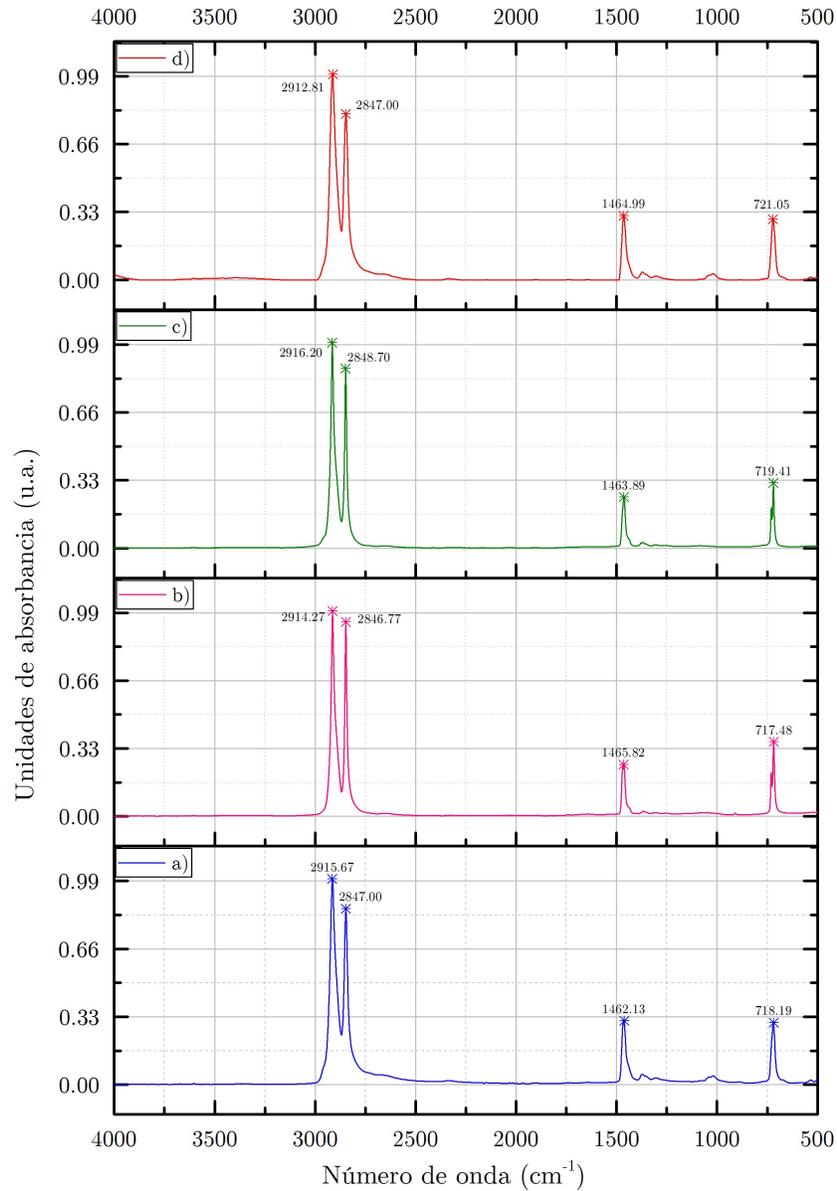


Figura 6.2. Comparación de los espectros FTIR del LDPE; Elaboración propia: a) Obtenido de datos experimentales, b) y c) Adaptados de la base de datos integrada al software Opus/Ident de Bruker, d) Pimpke *y col.* (2018), adaptado de la base de datos de "OpenSpecy" de Cowger *y col.* (2020).

Se observan cuatro señales con intensidades claramente apreciables, correspondientes a diferentes bandas de absorción, pero que son similares en los cuatro diferentes espectros, lo que confirma que

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS SELECCIONADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE FTIR.

el material utilizado para las pruebas es LDPE. Se consultaron diferentes trabajos de investigación, donde se encontró que las bandas de absorción con mayor intensidad identificadas en el espectro de FTIR para el LDPE obtenido de forma experimental, que se muestra en la figura 6.2 a), coinciden con las reportadas por Gulmine *y col.* (2002) para el polietileno, por Sierra *y col.* (2010) y por Asensio *y col.* (2009) cuyos resultados se presentan en la tabla 6.2.

Asensio *y col.* (2009) reportan una banda de absorción que se representa con una señal muy intensa en unidades de absorbancia, ubicada en 2915 cm^{-1} , que corresponde a una vibración de estiramiento asimétrica de la molécula ($-CH_2-$), esta banda coincide con la banda de absorción identificada en el primer pico que aparece en el espectro de FTIR obtenido en el presente trabajo y que se encuentra a 2915.67 cm^{-1} . El segundo pico del espectro FTIR del LDPE obtenido de forma experimental que corresponde a la banda de absorción ubicada en 2847.00 cm^{-1} , se relaciona con el reportado por Asensio *y col.* (2009) con un valor de 2844 cm^{-1} , a la que se le atribuye un estiramiento simétrico de la molécula ($-CH_2-$), presentando una fuerte intensidad en unidades de absorbancia.

Tabla 6.2. Comparación de las bandas de absorción asociadas al análisis del LDPE mediante ATR-FTIR

Bandas de absorción cm^{-1}					
Esta investigación	(Asensio <i>y col.</i> , 2009)	Sierra <i>y col.</i> (2010)	Gulmine <i>y col.</i> (2002)	Identificación	
2915.67	2917	2911-2843	2919	Estiramiento	asimétrico
				$-CH_2-$	
2847.00	2844		2851	Estiramiento simétrico $-CH_2-$	
1462.13	1467	1460-1357	1463	Flexión de tijereo asimétrico en el plano $C-H$ (Asensio <i>y col.</i> , 2009). Vibración de tijereo de los enlaces $-CH_2$	
718.19	717		720	Flexión de balanceo fuera del plano de los enlaces $C-H(-CH_2-)_{n \geq 6}$	

Se encontró que en 1462.13 cm^{-1} , se tiene una banda de absorción correspondiente a la vibración de tijereo asimétrico en el plano del grupo ($C-H$), que coincide con lo reportado por Asensio *y col.* (2009) quien la ubicó a 1467 cm^{-1} . Finalmente la banda de absorción identificada en el último pico

ubicada en 718.19 cm^{-1} , de acuerdo con Asensio *y col.* (2009) y Gulmine *y col.* (2002) se le atribuye a una vibración de balanceo en el plano de un enlace ($C - H(-CH_2-)_{n \geq 6}$).

Análisis FTIR del poli(tereftalato de etileno)

En la figura 6.3 se muestra la comparación del espectro resultante del análisis por FTIR de una muestra de PET con la base de datos que está integrada al software del equipo utilizado (OPUS/IDENT), donde se procesaron los datos. También se presentan los datos obtenidos de la herramienta de acceso libre "OpenSpecy", desarrollada por Cowger *y col.* (2020). Las muestras de PET fueron extraídas de botellas de refresco con un tamaño de partícula menor a 1 mm. En el espectro se observan ocho picos característicos que se ubican en diferente posición en número de onda (ν) en [cm^{-1}] y que a su vez recaen en bandas de absorción que corresponden a la vibración de diferentes tipos de enlace.

Como se observa en la figura 6.3, el resultado del espectro de FTIR experimental coincide con los encontrados en las bases de datos consultadas. Para la identificación de las bandas de absorción se comparó el espectro FTIR de la figura 6.3 a), correspondiente al obtenido de forma experimental con lo reportado por (Asensio *y col.*, 2009), Pereira *y col.* (2017), Ioakeimidis *y col.* (2016) y por Aflori y Drobotá (2015), obteniéndose los resultado que se muestran en la tabla 6.3.

El primer pico que se observa en la figura siendo el pico de menor intensidad, corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico ($-CH_2-$) en 2961.46 cm^{-1} . Mientras que el pico correspondiente a la banda de absorción ubicada en 1713.92 cm^{-1} , es un pico intenso que corresponde al estiramiento del enlace doble ($C = O$), es decir, que se encuentra presente un grupo carbonilo. La banda de absorción que se encuentra en 1407.76 cm^{-1} se asocia con la identificada por Aflori y Drobotá (2015) en la banda de absorción 1410 cm^{-1} y lo atribuye a la vibración de un grupo fenilo ($C - H$ acoplado con $C - C$), donde se lleva a cabo una vibración de estiramiento del anillo benceno, sin embargo, (Asensio *y col.*, 2009) lo identifica como una vibración de flexión de tipo balanceo asimétrico de los enlaces $C - H$.

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS SELECCIONADAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE FTIR.

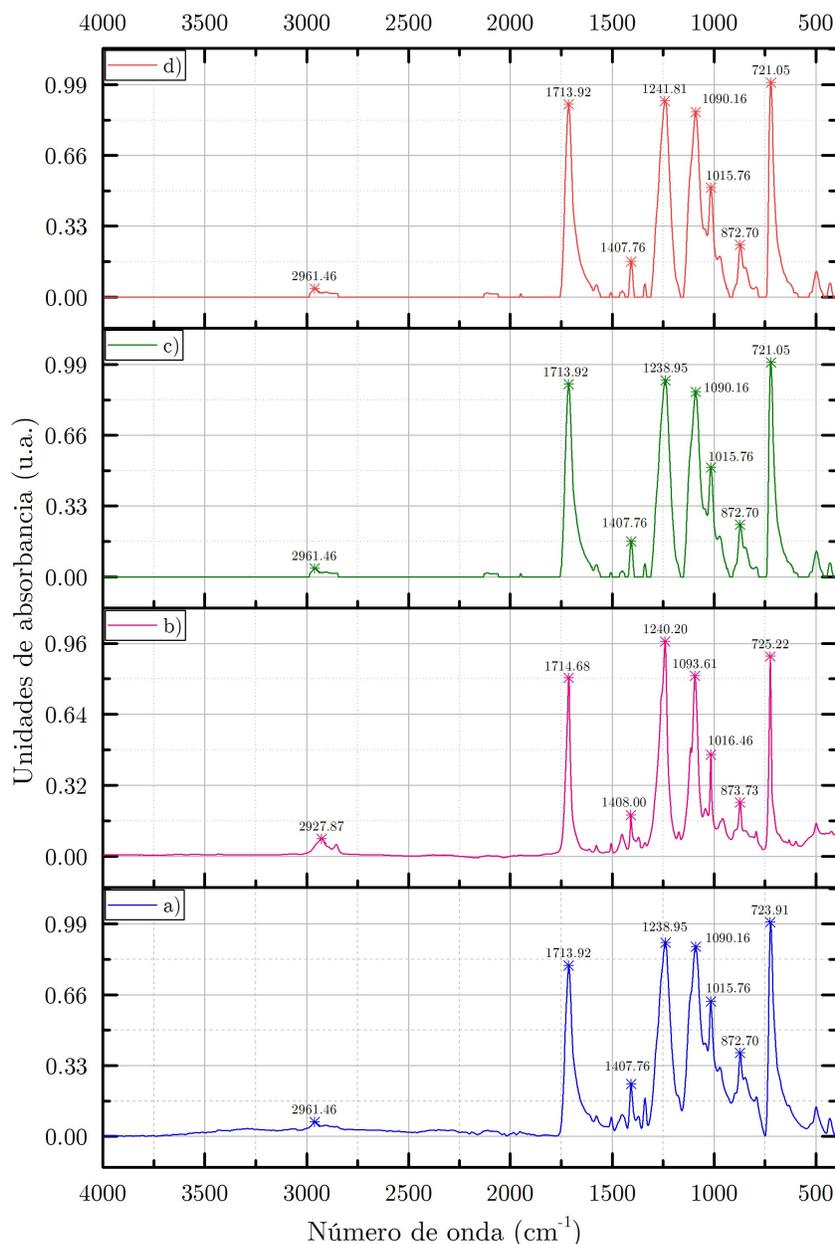


Figura 6.3. Comparación de los espectros FTIR del PET; Elaboración propia: a) Obtenido con datos experimentales, b) Adaptado de la base de datos integrada al software Opus/Ident de Bruker, c) Primpke *y col.* (2018) y d) Chabuka y Kalivas (2020), c) y d) adaptados de la base de datos de "OpenSpecy" de Cowger *y col.* (2020).

Otro pico de gran intensidad es el que se observa en 1238.95 cm^{-1} , se relaciona con el identificado por Ioakeimidis *y col.* (2016) en la banda de absorción 1245 cm^{-1} , identificándolo como la vibración de estiramiento asimétrico de un éter aromático ($C-O$). La banda de absorción que se encuentra a

1090.16 cm^{-1} , se atribuye a la vibración de estiramiento simétrico ($C-O$). En la banda de absorción correspondiente a 1015.76 cm^{-1} , se debe a la vibración de flexión de balanceo en el plano del grupo ($C-H$) del anillo aromático, mientras que la señal que se presenta en la banda de absorción en 872.70 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del anillo aromático fuera del plano. La banda de absorción que se localiza en 723.91 cm^{-1} , es el pico con mayor intensidad, Asensio *y col.* (2009) y (Ioakeimidis *y col.*, 2016) lo identifican como una vibración de flexión de aleteo de grupos aromáticos ($C-H$).

Tabla 6.3. Comparación de las bandas de absorción asociadas al análisis del PET mediante ATR-FTIR

Bandas de absorción cm^{-1}					
Esta investigación	(Asensio <i>y col.</i> , 2009)	(Ioakeimidis <i>y col.</i> , 2016)	(Pereira <i>y col.</i> , 2017)	(Aflori y Drobota, 2015)	Identificación
2961.46	2965		2969		Estiramiento asimétrico $-CH_2$ (Asensio <i>y col.</i> , 2009) Estiramiento simétrico de enlaces $C=O$ (Pereira <i>y col.</i> , 2017)
1713.92	1713	1715	1730		Estiramiento $C=O_{(ester)}$ (Asensio <i>y col.</i> , 2009), (Ioakeimidis <i>y col.</i> , 2016), (Pereira <i>y col.</i> , 2017)
1407.76	1410		1410	1410	Balanceo asimétrico en el plano de los enlaces $C-H$ (Asensio <i>y col.</i> , 2009) Vibraciones del anillo fenilo ($C-H$ acoplado con $C-C$) (Aflori y Drobota, 2015) Estiramiento del grupo $C-O$, balanceo asimétrico del grupo $O-H$ (Pereira <i>y col.</i> , 2017)
1238.95	1240	1245	1240	1245	Estiramiento de los enlaces $[C-C(O)-O]$ (Asensio <i>y col.</i> , 2009) Éteres aromáticos $C-O$ (Ioakeimidis <i>y col.</i> , 2016) Grupo tereftalato ($OOCC_6H_4-COO$) (Pereira <i>y col.</i> , 2017)
1090.16	1098	1100	1096		Estiramiento de los enlaces $[-O-C-]$ (Asensio <i>y col.</i> , 2009) y (Pereira <i>y col.</i> , 2017) Éteres alifáticos ($C-O$) (Ioakeimidis <i>y col.</i> , 2016)
1015.76	1016				Balanceo en el plano de los enlaces $C-H$ (Asensio <i>y col.</i> , 2009),
872.70	870	870	872		Aleteo fuera del plano de los enlaces $C-H$ que forman anillos aromáticos (Asensio <i>y col.</i> , 2009), (Ioakeimidis <i>y col.</i> , 2016) y (Pereira <i>y col.</i> , 2017)

Sigue en la página siguiente

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SELECCIONADOS MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Bandas de absorción cm^{-1}						Identificación
Esta investigación	(Asensio <i>y col.</i> , 2009)	(Ioakeimidis <i>y col.</i> , 2016)	(Pereira <i>y col.</i> , 2017)	(Aflori y Drobot, 2015)		
723.91	720	730	712			Balanceo de los enlaces $C - H$ que forman anillos aromáticos (Asensio <i>y col.</i> , 2009), (Ioakeimidis <i>y col.</i> , 2016) Interacción de grupos ester y anillos benceno (Pereira <i>y col.</i> , 2017)

6.2. Caracterización de los polímeros seleccionados mediante análisis termogravimétrico

A partir del análisis térmico simultáneo (STA, por sus siglas en inglés), que consta de análisis por termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, se llevaron a cabo 5 corridas experimentales para cada tipo de plástico. De los análisis termogravimétricos, se obtuvieron un total de 30 curvas, 15 representan la pérdida de masa en función de la temperatura o del tiempo y 15 curvas que se asocian a su respectiva derivada, que representa el cambio en el tiempo de la pérdida de masa en función de la temperatura o del tiempo. Las curvas correspondientes al análisis calorimétrico diferencial se abordan en la siguiente sección.

Las curvas TG, que representan a la pérdida de masa y el cambio en el tiempo de la pérdida de masa, representado por las curvas DTG, se muestran en las figuras 6.4, 6.5 y 6.6. Se observa que conforme incrementa el valor de la rampa de calentamiento, los principales parámetros de temperatura que involucran a la reacción como el valor de las temperaturas inicial, pico y final, también aumentan.

Otro aspecto a destacar es que de los tres plásticos, el LDPE presenta mayor estabilidad térmica, ya que las temperaturas de inicio, pico y final de la degradación comienzan a temperaturas mayores que las correspondientes al PP y al PET. Este hecho puede ser atribuido a las ramificaciones que presenta el LDPE en su estructura molecular, por lo que el rompimiento de las cadenas requiere de temperaturas mayores para que la reacción de degradación pueda empezar.

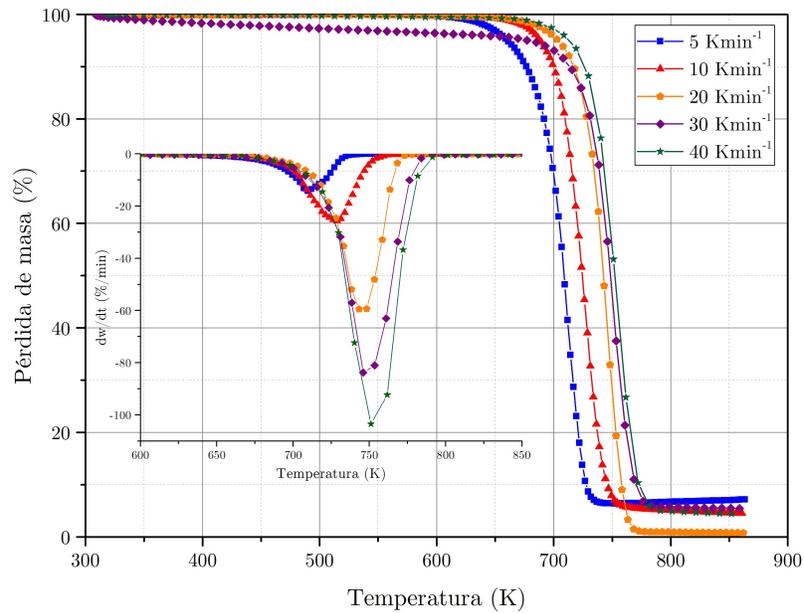


Figura 6.4. Efecto de la tasa de calentamiento en las curvas de pérdida de masa (TG) y cambio en el tiempo de la pérdida de masa (DTG), en la degradación térmica del PP.

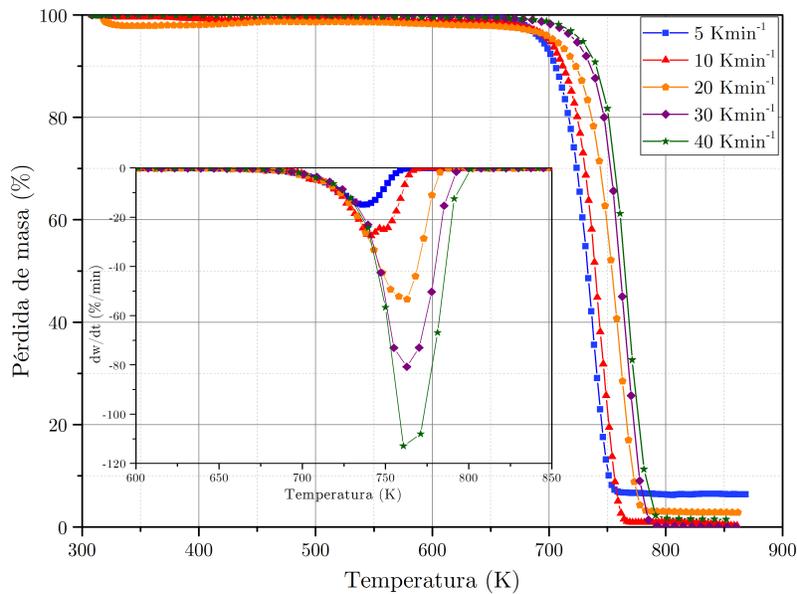


Figura 6.5. Efecto de la tasa de calentamiento en las curvas de pérdida de masa (TG) y cambio en el tiempo de la pérdida de masa (DTG), en la degradación térmica del LDPE.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SELECCIONADOS MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

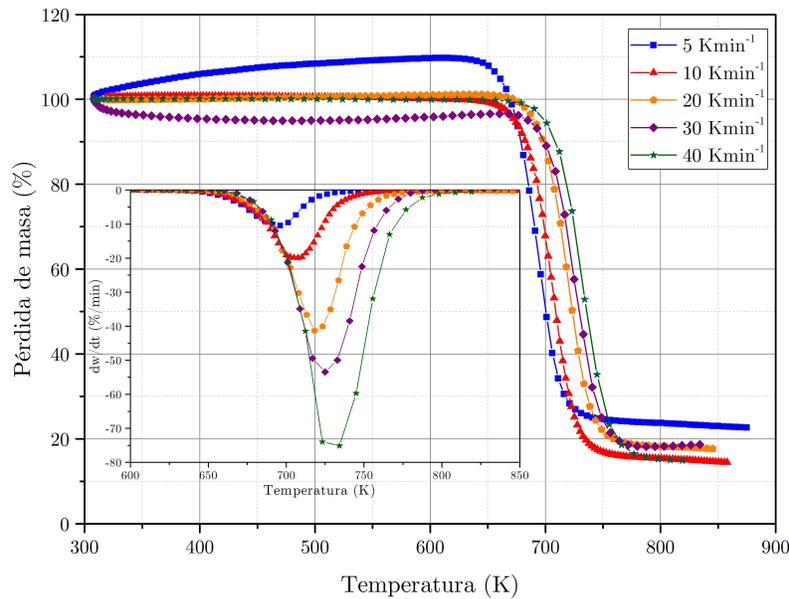


Figura 6.6. Efecto de la tasa de calentamiento en las curvas de pérdida de masa (TG) y cambio en el tiempo de la pérdida de masa (DTG), en la degradación térmica del PET.

En las figuras 6.4, 6.5 y 6.6, se observa un desplazamiento del perfil térmico hacia temperaturas mayores cuando se incrementa el valor de la rampa de calentamiento. Este comportamiento se puede atribuir a que cuanto mayor es la velocidad de calentamiento se presentan menores pérdidas de peso a una temperatura específica (Dubdub y Al-Yaari, 2021). Además, debido al aumento en la tasa de calentamiento se percibe que el cambio en el tiempo de la pérdida de masa también incrementa por lo que la temperatura a la cual ocurre la máxima tasa de pérdida de masa es directamente proporcional a la rampa de calentamiento. Este comportamiento se repite para los tres tipos de plástico bajo estudio.

En las tablas 6.4, 6.5 y 6.6, se resumen los parámetros de entrada utilizados en las corridas experimentales, además se destacan los principales parámetros de temperatura referentes a la reacción. De acuerdo con la tabla 6.4, correspondiente a los resultados de los análisis TGA en la degradación térmica del PP, la temperatura a la que inicia la reacción va de 692.55 K a 726.60 K, también se puede observar que conforme aumenta la rampa de calentamiento la tasa máxima de pérdida de masa va de un valor de 14.63 ($\%_{\text{peso}}/\text{min}$) hasta un valor de 105.99 ($\%_{\text{peso}}/\text{min}$) cuando se utilizan rampas de calentamiento con valores entre 5 y 40 Kmin⁻¹.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El PP presenta un porcentaje total de pérdida de masa de 92.97% y 98.88% cuando el análisis termogravimétrico se lleva a cabo a una tasa de calentamiento de 5 Kmin^{-1} y 20 Kmin^{-1} , respectivamente, en tanto que para rampas de calentamiento de 10, 30 y 40 Kmin^{-1} , se tienen valores de pérdida total de masa de 94.71%, 94.55% y 94.96%, respectivamente.

Tabla 6.4. Análisis TGA, rango de temperatura de degradación, inicio, final y temperatura de la máxima tasa de degradación del PP.

Peso inicial (mg)	Rampa de cal. (Kmin^{-1})	Rango de temp. (K)	Temp inicial (K)	Temp pico (K)	Temp final (K)	Tasa max. pérd. masa ($\%/min$)	Tiempo (min)	Pérdida masa tot. (%)
15.5	5	313.15-873.15	692.55	709.05	732.95	14.63	80.40	92.97
15.1	10	313.15-873.15	694.80	728.40	751.00	25.59	42.00	94.71
15.5	20	313.15-873.15	721.20	745.40	767.00	59.48	22.00	98.88
17.7	30	313.15-873.15	722.70	748.15	773.60	87.10	14.80	94.55
15.0	40	313.15-873.15	726.60	754.70	776.30	105.99	11.40	94.96

Tabla 6.5. Análisis TGA, rango de temperatura de degradación, inicio, final y temperatura de la máxima tasa de degradación del LDPE.

Peso inicial (mg)	Rampa de cal. (Kmin^{-1})	Rango de temp. (K)	Temp inicial (K)	Temp pico (K)	Temp final (K)	Tasa max. pérd. masa ($\%/min$)	Tiempo (min)	Pérdida masa tot. (%)
9.0	5	313.15-873.15	703.90	738.80	756.30	15.32	85.50	93.64
8.4	10	313.15-873.15	721.90	740.90	763.80	27.50	43.20	98.66
7.69	20	313.15-873.15	730.30	761.60	781.50	53.74	22.70	97.17
8.4	30	313.15-873.15	737.00	760.70	787.40	81.39	15.20	98.44
8.44	40	313.15-873.15	742.50	763.90	791.70	116.23	11.60	98.51

En la tabla 6.5 se registraron los principales parámetros que involucran la degradación térmica del LDPE. Se encontró que la temperatura a la cual inicia la reacción es de 703.9 K cuando la rampa de calentamiento es 5 Kmin^{-1} y 742.5 K cuando la rampa de calentamiento es de 40 Kmin^{-1} . El menor porcentaje de pérdida total de masa fue 93.64% y se registró cuando se realizó el experimento a 5 Kmin^{-1} , sin embargo, cuando se manejaron rampas de calentamiento de 10, 20, 30 y 40 Kmin^{-1} , los valores del porcentaje total de pérdida de masa fueron de 98.66%, 97.17%, 98.44% y 98.51%, respectivamente, presentando diferencias insignificantes entre ellos.

6.3. ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL DE BARRIDO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LOS PLÁSTICOS SELECCIONADOS.

La tabla 6.6 muestra los principales parámetros de temperatura y pérdida de masa en la degradación térmica del PET. Se encontró que para la degradación térmica del PET, la temperatura a la cual inicia la reacción va de 661.8 K a 711.65 K cuando se utilizan rampas de calentamiento que van a de 5 a 40 $Kmin^{-1}$. Del mismo modo se puede observar que conforme el valor de la rampa de calentamiento aumenta de 5 $Kmin^{-1}$ hasta 40 $Kmin^{-1}$, la tasa máxima de pérdida de masa también aumenta desde un valor de 10.46 ($\%_{peso}/min$) hasta un valor máximo de 82.72 ($\%_{peso}/min$).

Tabla 6.6. Análisis TGA, rango de temperatura de degradación, inicio, final y temperatura de la máxima tasa de degradación del PET.

Peso inicial (mg)	Rampa de cal. ($Kmin^{-1}$)	Rango de temp. (K)	Temp inicial (K)	Temp pico (K)	Temp final (K)	Tasa max. pérd. masa ($\%/min$)	Tiempo (min)	Pérdida masa tot. (%)
15.0	5	308.15-1473.15	661.80	695.40	720.20	10.46	79.90	85.04
15.4	10	313.15-873.15	678.00	706.40	740.20	20.48	40.60	86.02
15.2	20	313.15-873.15	689.85	717.25	746.35	41.33	21.5	81.90
15.1	30	313.15-873.15	703.95	720.45	772.55	56.29	14.90	78.12
15.2	40	313.15-873.15	711.65	726.50	791.85	82.72	11.60	84.80

Por otro lado, el porcentaje de pérdida total de masa registrado por el analizador termogravimétrico para la degradación térmica del PET a diferentes rampas de calentamiento toma un valor mínimo de 78.12 % y un valor máximo de 86.02 %, por lo que se puede afirmar que el porcentaje total de pérdida de masa no varía de forma significativa con el cambio en el valor de la rampa de calentamiento. Sin embargo, los parámetros de temperatura inicial tienen una variación de 50 K entre la tasa de calentamiento de 5 $Kmin^{-1}$ y 40 $Kmin^{-1}$.

6.3. Análisis calorimétrico diferencial de barrido de la degradación térmica de los plásticos seleccionados.

Mediante el uso del analizador térmico diferencial STA 449F3, que consiste en el acoplamiento de las técnicas TG y DSC, se identificaron las transiciones térmicas más relevantes en la degradación térmica de los plásticos seleccionados como material de estudio, específicamente, la temperatura

de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_f) y la entalpía de fusión (ΔH_m). El análisis DSC provee información tanto cuantitativa como cualitativa sobre los cambios físicos y químicos que involucran reacciones endotérmicas y exotérmicas. El flujo de calor durante las reacciones endotérmicas y exotérmicas se caracterizan mediante picos positivos y negativos en una curva DSC (Ansah *y col.*, 2016).

En las figuras 6.7, 6.8 y 6.9 se representan las curvas DSC y TG de la degradación térmica del PP, LDPE y PET, respectivamente. En las corridas experimentales se utilizó una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el programa de calentamiento del analizador termogravimétrico simultáneo.

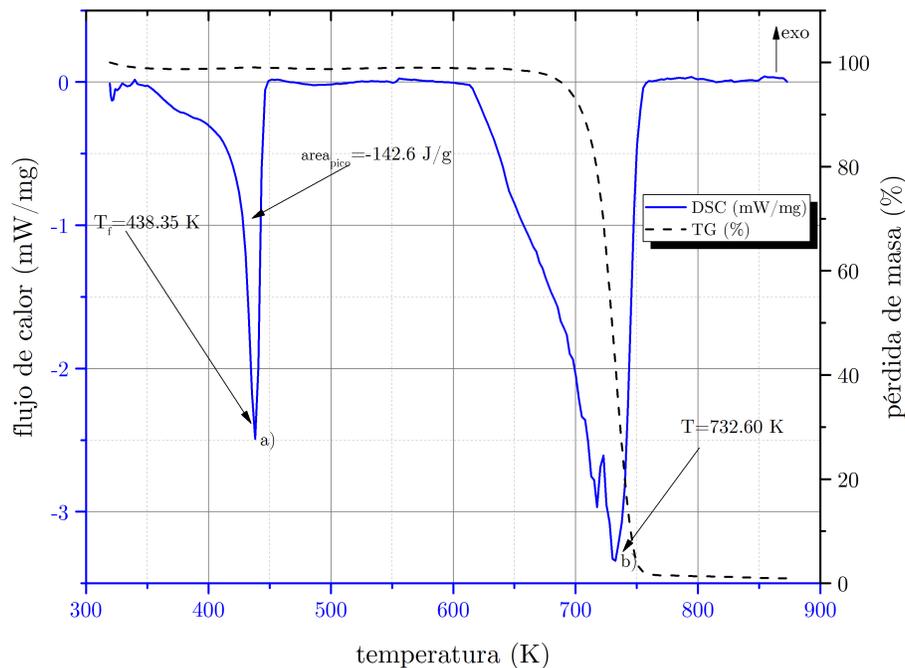


Figura 6.7. Curvas TG y DSC, obtenidas a partir de la degradación térmica del PP utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico.

Se encontró que para el PP la temperatura de fusión es de 438.35 K , representado por el pico endotérmico a) de la figura 6.7. Se requiere una entalpía de fusión $\Delta H_m = 142.6\text{ J/g}$ para que la fusión pueda darse, la cual está representada por el área del primer pico endotérmico. En la zona de degradación térmica se pueden observar dos picos endotérmicos más, los cuales son el resultado

6.3. ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL DE BARRIDO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LOS PLÁSTICOS SELECCIONADOS.

de las transformaciones químicas que se llevan a cabo durante la degradación térmica del PP. El pico endotérmico b) se encuentra a la temperatura de 732.60 K, muy cercana a la temperatura donde ocurre la máxima tasa de degradación térmica del PP, cuando se maneja un programa de temperaturas con una rampa de calentamiento de 10 K min^{-1} . Sin embargo, no es posible determinar la entalpía de la reacción, puesto que bajo las condiciones empleadas en la programación del equipo de análisis no es posible elucidar todas las reacciones que se llevan a cabo en la degradación.

La figura 6.8 se muestra el gráfico correspondiente a las curvas TG y DSC, obtenidas a partir de la degradación térmica del LDPE. El pico endotérmico a) es el pico que representa el punto de fusión a una temperatura de 378 K, con una entalpía de fusión $\Delta H_m = 207.4\text{ J/g}$, expresada en la figura como el área del pico endotérmico. De la misma manera, que como ocurre con el PP, el pico endotérmico b) correspondiente a la pirólisis del LDPE se encuentra a una temperatura de 747.62 K, aproximadamente la temperatura en la que se lleva la máxima tasa de degradación térmica del mismo, es decir, a una temperatura de 740.9 K.

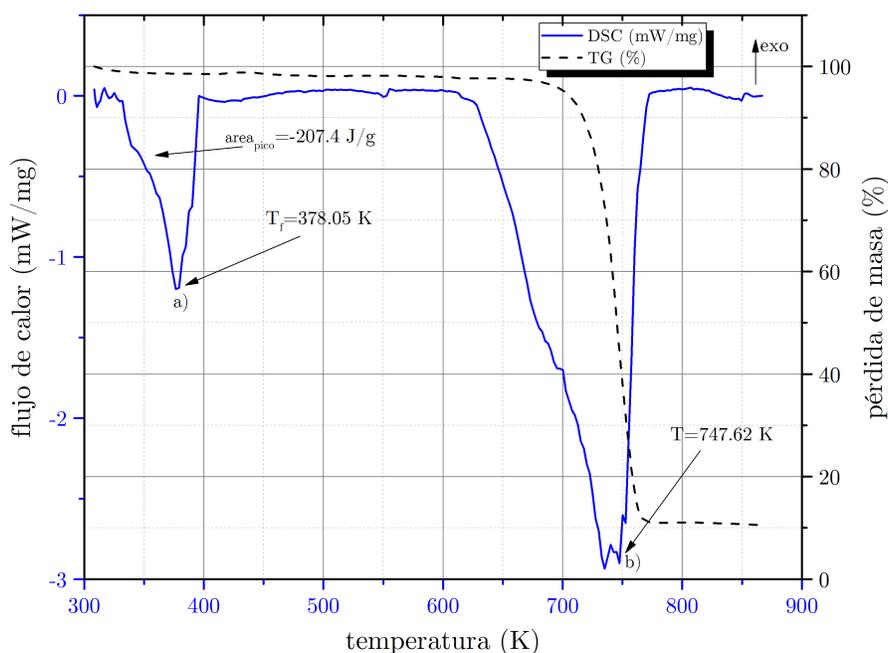


Figura 6.8. Curvas TG y DSC, obtenidas a partir de la degradación térmica del LDPE utilizando una rampa de calentamiento de 10 K min^{-1} en el analizador termogravimétrico.

Finalmente, en la figura 6.9 se muestran las curvas TG y DSC correspondientes a la degradación térmica del PET. Se destacan los picos correspondientes a la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y un tercer pico en la zona de degradación, etiquetados como picos *a*), *b*) y *c*), respectivamente. Se encontró que la temperatura de transición vítrea, representada como el pico endotérmico *a*), tiene un valor de 338.58 K . La fusión del PET se observa en el pico endotérmico *b*) y ocurre a una temperatura de 517.75 K . Para que la fusión pudiera darse, se requirió una entalpía de fusión $\Delta H_m = 56.7\text{ J/g}$.

En el caso particular del PET, se observan una serie de picos durante el proceso de degradación térmica, sin embargo, no se puede determinar que tipo de reacciones suceden en esa zona, pues el método experimental utilizado se encuentra limitado, ya que los datos de mayor interés para los objetivos del presente estudio se centran en los análisis TGA. No obstante, se puede apreciar un pico endotérmico a una temperatura cercana a la temperatura de la tasa de máxima degradación, representada con el pico *c*).

Las propiedades de los plásticos como la rigidez, resistencia, densidad, dureza y transparencia tienen una estrecha relación con el grado de cristalinidad, aunque no es un factor determinante ya que también el tamaño de las unidades estructurales y la orientación molecular influyen en estas propiedades. El grado de cristalinidad X_c de un polímero puede expresarse mediante:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} \quad (6.1)$$

donde (ΔH_m) es la entalpía de fusión de un polímero semicristalino, en J/g , y (ΔH_m^{100}) es el valor teórico de la entalpía de fusión de una muestra del mismo polímero cristalino al 100 %. Los valores reportados para ΔH_m^{100} del PP, PE y PET son 207 J/g , 293 J/g y 140 J/g , respectivamente (Lanyi y col., 2020). Se estimaron los valores del porcentaje de cristalinidad de los plásticos analizados, donde se encontró que para el PP $X_c = 68.9\%$, para el LDPE $X_c = 70.8\%$ y para el PET $X_c = 41.1\%$.

6.4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS POLÍMEROS MEDIANTE GC-MSD.

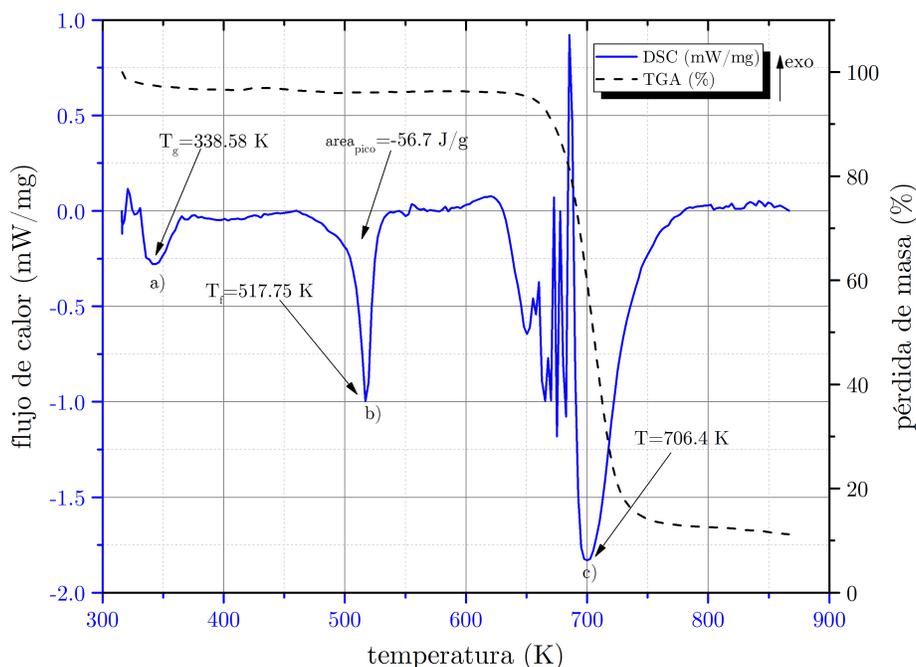


Figura 6.9. Curvas TG y DSC, obtenidas a partir de la degradación térmica del PET utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico.

6.4. Identificación de los productos obtenidos de la pirólisis de los polímeros mediante GC-MSD.

6.4.1. Identificación de componentes en la pirólisis de polipropileno

La identificación de los componentes gaseosos de la degradación térmica del PP en atmósfera inerte se realizó mediante el acoplamiento de técnicas de termogravimetría, cromatografía de gases y espectrometría de masas (TG-GC/MS). Se llevaron a cabo un total de cuatro corridas experimentales para el PP.

En las primeras dos corridas experimentales, se hizo una inyección constante de la muestra en intervalos de 1 min durante toda la corrida experimental, donde el parámetro de variación fue la rampa de calentamiento en el programa de temperaturas del TGA. En estos primeros dos experimentos el programa de temperaturas al que se sometió la muestra de PP en el analizador

termogravimétrico, consistió en elevar la temperatura desde temperatura ambiente hasta 873.15 K , utilizando en primer lugar una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} y en un segundo experimento la rampa de calentamiento utilizada fue de 40 Kmin^{-1} . El programa de temperatura en el horno cromatográfico se mantuvo a una temperatura constante durante toda la corrida experimental, como se señala en la tabla 5.2.

En las otras dos corridas experimentales, el programa de temperaturas empleado en el analizador termogravimétrico fue el mismo que para las primeras dos, diferenciándose de éstas en el método cromatográfico, donde se utilizó una programación dinámica de temperaturas, descrita en la sección 5.4. En los gráficos construidos a partir de los datos experimentales donde la inyección de la muestra se llevó a cabo de manera constante, se hizo un ajuste en el tiempo para compensar el recorrido de la muestra a través de la línea de transferencia y la columna cromatográfica. Los componentes de mayor abundancia que se observan en los gráficos 6.10 y 6.11, corresponden a los componentes gaseosos de la degradación térmica del PP en su máxima tasa de descomposición.

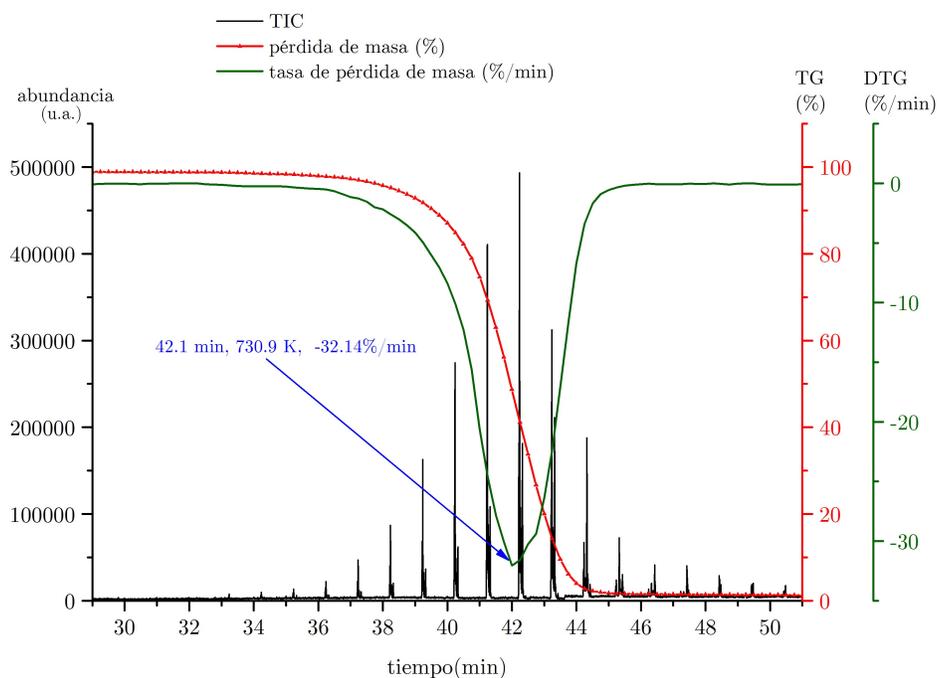


Figura 6.10. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PP utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el programa de temperaturas del TGA, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto.

6.4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS POLÍMEROS MEDIANTE GC-MSD.

Del acoplamiento de las técnicas analíticas empleadas TG-GC/MS para el análisis de los productos gaseosos de la degradación térmica de plásticos, se obtiene un cromatograma de iones totales (TIC, por sus siglas en inglés). En las figuras 6.10 y 6.11, se muestran las curvas TG, DTG y TIC. La curva TIC representa la suma de abundancias de todas las masas detectadas en un análisis, por lo que en el eje horizontal se representa el tiempo en minutos y en el eje vertical la intensidad de los iones, en unidades arbitrarias.

En los experimentos de identificación de componentes en la degradación térmica del PP se utilizaron rampas de calentamiento en el TGA de 10 Kmin^{-1} y 40 Kmin^{-1} . La inyección de la muestra se realizó en intervalos de 1 minuto. Bajo estas condiciones no es posible determinar el tiempo de retención de cada componente. Es importante mencionar que para cada conjunto de picos, el de mayor intensidad corresponde a 2,4 – *Dimetil* – 1 – *hepteno*, en ambas rampas de calentamiento.

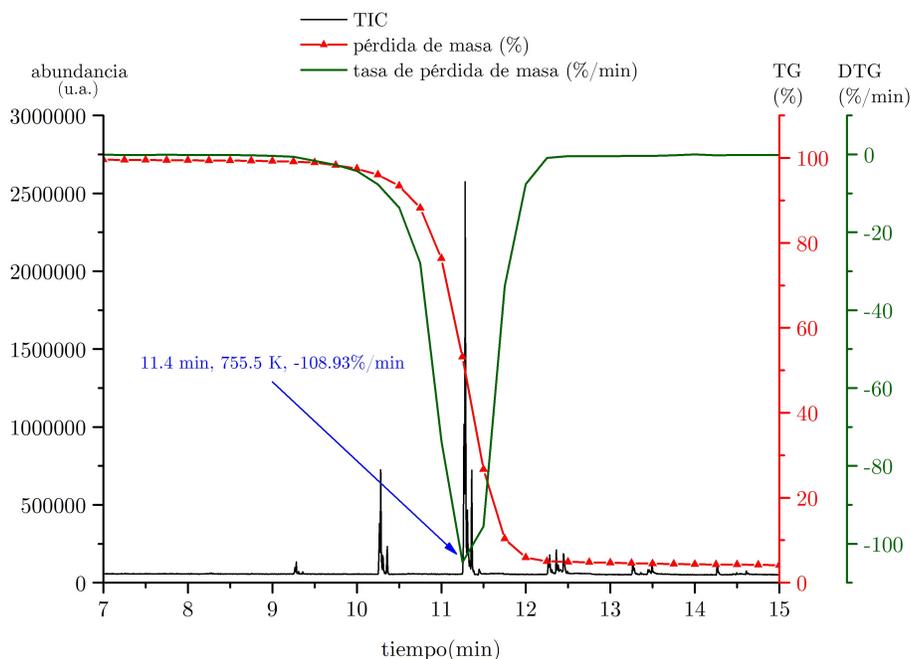


Figura 6.11. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PP utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto.

Puesto que la depolimerización térmica del PP es considerada como un proceso que se lleva a cabo a través de la formación de radicales libres, es decir, se da la iniciación, propagación y terminación de la reacción. Después de la escisión de la estructura polimérica en radicales primarios y secundarios, se forman radicales terciarios por medio de reordenamientos. Además la escisión- β lleva a la producción de volátiles que en su mayoría son alquenos (Ballice y Reimert, 2002).

En la tabla 6.7 se muestran los componentes más abundantes encontrados en la degradación térmica del PP, con su respectiva área relativa, cuando se manejó un programa isotérmico en el GC. Para la identificación de los componentes gaseosos, resultantes de los análisis TG-GC/MS de las muestras, se utilizó el software MDS *ChemStationDataAnalysis*.

Tabla 6.7. Componentes obtenidos mediante la pirólisis de PP, con rampas de calentamiento en el TGA de 10 Kmin^{-1} y 40 Kmin^{-1} , y una programación isotérmica en el GC.

CAS	Nombre del componente	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa (%)		Punto de ebullición (K)
				10 Kmin^{-1}	40 Kmin^{-1}	
19549-87-2	2,4-Dimetil-1-hepteno	C9H18	126.23	0.9-12.43	11.03-37.38	407.15
115-11-7	1-Propeno, 2-metil-	C4H8	56.11	2.88-4.48	15.91	266.7±0.7 (NIST, 2018)
1630-94-0	Ciclopropano, 1,1-dimetil-	C5H10	70.13	6.99		295±9 (NIST, 2018)
91695-32-8	2-Undeceno, 4-metil-	C12H24	168.32	2.50		404.1±0.3 (NIST, 2018)
59643-73-1	2,3-Dimetil-3-hepteno, (Z)-	C9H18	126.24	2.88		
930-22-3	Oxirano, etenil-	C4H6O	70.09	5.03	5.08	340.0 (NIST, 2018)
19780-66-6	1-Penteno, 3-etil-2-metil-	C8H16	112.21	4.13		382.7 (NIST, 2018)
2234-75-5	Ciclohexano, 1,2,4-trimetil-	C9H18	126.24	1.47-1.58	3.32-11.23	415±7 (NIST, 2018)

Los productos, que se obtuvieron a partir de la comparación de los análisis *TG – GC/MS* del PP con los espectros de masas de la librería NIST, se muestran en las tablas 6.8 y 6.9. La inyección de la muestra se realizó cuando se presentó la máxima tasa de descomposición. Se observa una alta producción de alquenos, y la detección de los componentes se llevan a cabo en tiempos de retención relativamente cortos. Se encontraron grandes coincidencias en los resultados de ambos espectros, lo que sugiere que los experimentos son reproducibles.

6.4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS POLÍMEROS MEDIANTE GC-MSD.

Tabla 6.8. Componentes identificados en el espectro de masas de la degradación térmica del PP a 728.4 K, utilizando una rampa de calentamiento de 10 $Kmin^{-1}$ en el TGA.

Núm. pico	CAS	Nombre	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa	Tiempo de ret. (min)	Punto de ebullición (K)
1	109-68-2	2-Penteno	C5H10	70.08	3.05	1.34	309.7±0.4 (NIST, 2018)
2	763-29-1	1-Penteno, 2-metil-	C6H12	84.15	7.70	1.39	335±1 (NIST, 2018)
3	19549-87-2	2,4-Dimetil-1-hepteno	C9H18	126.23	53.97	1.92	407.15
4	1795-26-2	Ciclohexano, 1,3,5-trimetil-, (1 α ,3 α ,5 β)-	C9H18	126.23	2.33	2.01	413.7 (NIST, 2018)
5	13151-99-0	Ciclooctano, 1,4-dimetil-, cis-	C10H20	140.16	5.97	3.57	394.15
6	19780-74-6	5-Etil-1-noneno	C11H22	154.17	4.13	3.60	477.85 ± 7
7	112-30-1	1-Decanol	C10H22O	158.17	10.78	6.16	504.25 (Lide, 2004)
8	55499-02-0	3-Deceno, 2,2-dimetil-, (E)-	C12H24	168.19	3.63	6.26	(Roine <i>y col.</i> , 1974-2006)
9	3913-02-8	1-Octanol, 2-butil-	C12H26O	186.20	8.45	6.37	

Tabla 6.9. Componentes identificados en el espectro de masas de la degradación térmica del PP a 755.5 K, utilizando una rampa de calentamiento de 40 $Kmin^{-1}$ en el TGA.

Núm. pico	CAS	Nombre	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa	Tiempo de ret. (min)	Punto de ebullición (K)
1	109-68-2	2-Penteno	C5H10	70.08	4.19	1.34	36.55±0.4 (NIST, 2018)
2	763-29-1	1-Penteno, 2-metil-	C6H12	84.15	9.63	1.40	61.85±1 (NIST, 2018)
3	4161-65-3	2,4-Dimetil 1,4-pentadieno	C7H12	96.17	1.78	1.46	
4	4485-16-9	3-Hepteno, 4-metil-	C8H16	112.21	0.96	1.65	391±5 (NIST, 2018)
5	589-53-7	Heptano, 4-metil-	C8H18	114.23	1.91	1.68	390.9±0.4 (NIST, 2018)
6	19549-87-2	2,4-Dimetil-1-hepteno	C9H18	126.23	75.59	1.93	134
7	1839-63-0	Ciclohexano, 1,3,5-trimetil-	C9H18	126.24	1.16	2.01	137.85±3 (NIST, 2018)
8	126690-66-2	2,4,6-trimetil-3-hepteno	C10H20	140.27	1.49	2.16	158.0±7

Sigue en la página siguiente

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Núm. pico	CAS	Nombre	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa	Tiempo de ret. (min)	Punto de ebullición (K)
9	112-30-1	1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158.28	1.93	3.57	505±3 (NIST, 2018)
10	7239-23-8	3-Dodeceno, (Z)-	C ₁₂ H ₂₄	168.32	1.35	3.62	212.2±7

La figura 6.12 muestra los cromatogramas obtenidos a partir de la degradación térmica del PP, donde la figura a) corresponde a los productos gaseosos obtenidos del análisis TG-GC/MS del PP, utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el TGA, cuando la inyección se hizo a una temperatura de 730.9 K . La figura b) corresponde a los componentes obtenidos del análisis TG-GC/MS, utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} en el TGA, donde la inyección se hizo a una temperatura de 755.5 K . Se observa que en el segundo análisis, representado por la figura b) se identificaron una mayor cantidad de componentes, aunque, el componente con mayor abundancia que se obtuvo con las dos diferentes rampas de calentamiento es el mismo cuando se lleva a cabo la inyección a la máxima tasa de descomposición.

El componente más abundante obtenido utilizando dos rampas de calentamiento diferentes es el que se identifica con el pico número tres, en ambos cromatogramas. El componente identificado corresponde a C_9H_{18} , *2,4-Dimetil-1-hepteno*, con un peso molecular de 126.2392 g/mol , lo cual coincide con lo encontrado por Kusch (2017), Çit y col. (2010) y Supriyanto y col. (2021). Se observa que la rampa de calentamiento no tiene gran influencia en el tiempo de retención, ya que para el componente de mayor abundancia la diferencia de los tiempos de retención es despreciable.

En la figura 6.13 se muestra el gráfico comparativo del espectro de masas identificado como el componente más abundante utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} , cuando la inyección de la muestra se hizo a la máxima tasa de descomposición térmica. El espectro de masas corresponde a (*2,4-Dimetil-1-hepteno*), el cual se pudo identificar mediante el software NIST *MS Search2.2*.

Aunque los componentes, que pudieron ser elucidados en las experiencias de pirólisis realizadas

6.4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS POLÍMEROS MEDIANTE GC-MSD.

en el presente trabajo, coinciden con lo reportado en la literatura, los tiempos de retención son distintos comparados con lo encontrado por Kusch (2017), esto pudo haber sido influenciado por las diferencias en los métodos cromatográficos, como son: las diferencias en el programa dinámico de la temperatura del horno cromatográfico descritos anteriormente, velocidad del gas portador y la longitud de la columna. Para los análisis realizados en la presente investigación se utilizó una columna de aproximadamente 30 m y la utilizada por Kusch (2017) fue de 60 m, como se mencionó anteriormente.

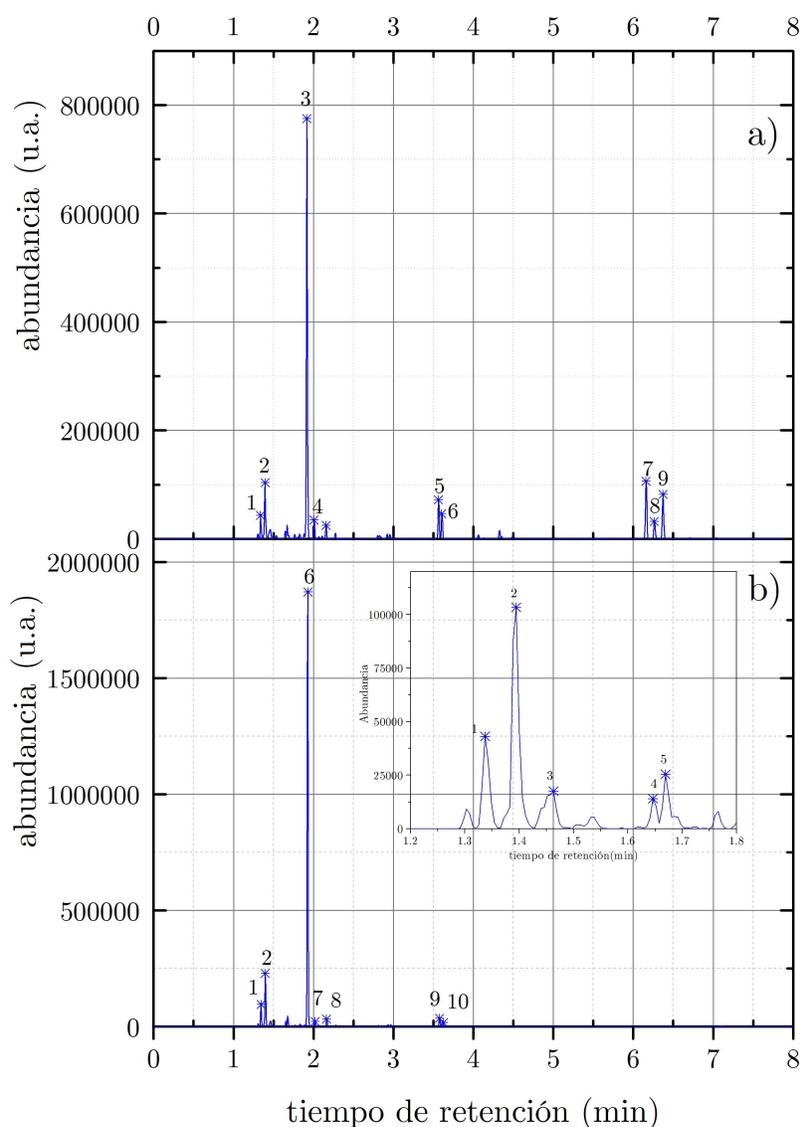


Figura 6.12. Cromatograma obtenido a partir de la degradación térmica del PP a la máxima tasa de degradación con rampas de calentamiento en el TGA de a) 10 Kmin^{-1} y b) 40 Kmin^{-1} .

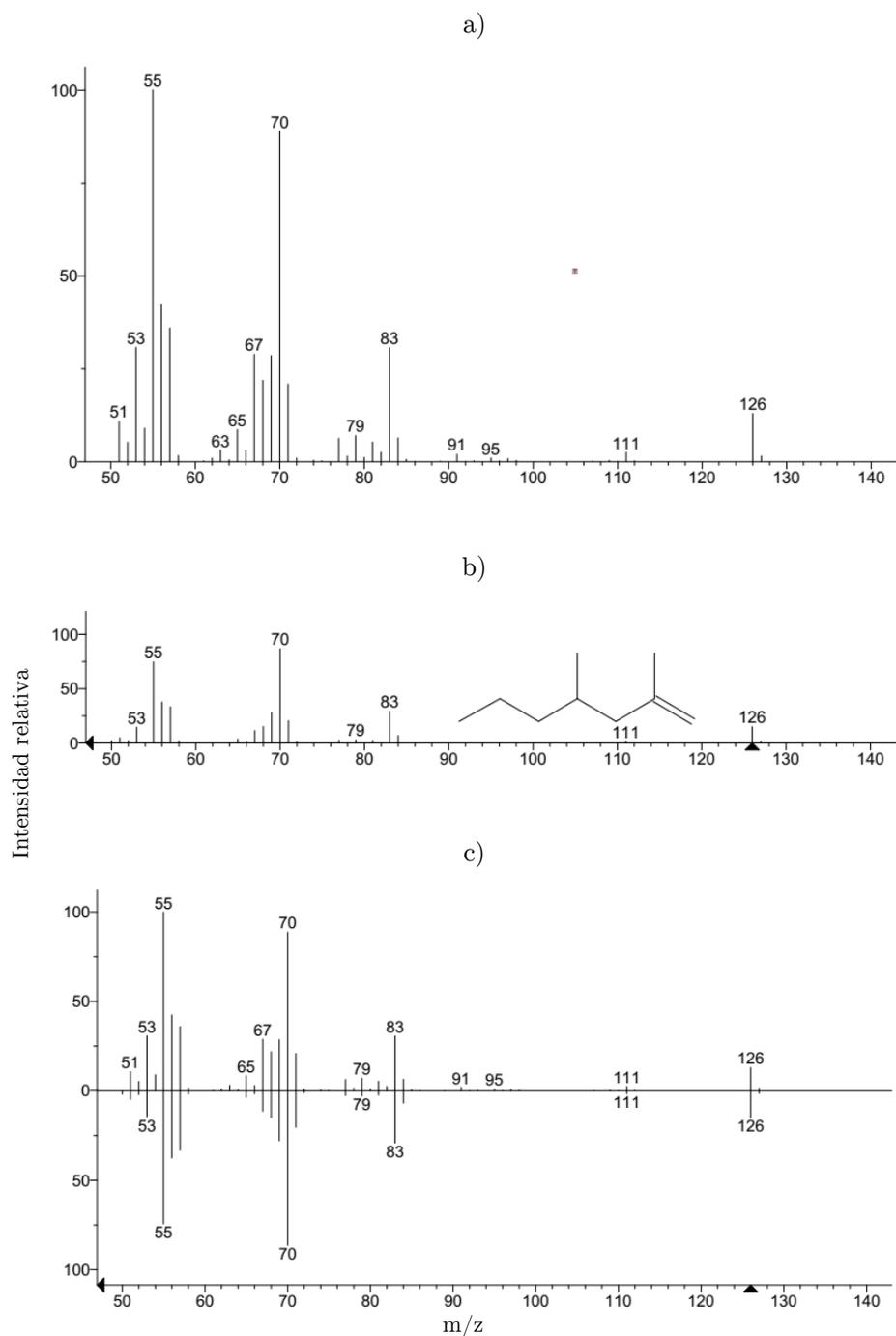


Figura 6.13. a) Espectro de masas obtenido de forma experimental; b) Espectro de masas del C_9H_{18} (2,4 – Dimetil – 1 – hepteno) de la base de datos NIST; c) Comparación de los espectros experimental y el de la base de datos. Extraído de NIST MS Search 2.2.

6.4.2. Identificación de componentes en la pirólisis del polietileno de baja densidad

En las figuras 6.14 y 6.15 se muestran las curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de los análisis de degradación térmica del LDPE. Se llevaron a cabo dos corridas experimentales, donde se utilizó un programa de temperaturas isotérmico en el horno cromatográfico, como se detalla en la tabla 5.2. El programa de temperaturas en el TGA utilizado para cada experimento, consistió en elevar la temperatura hasta 873 K, empleando en primer lugar una rampa de calentamiento de 10 $Kmin^{-1}$ y el segundo experimento se empleó una rampa de calentamiento de 40 $Kmin^{-1}$.

La inyección de la muestra se realizó en intervalos de dos minutos, sin embargo, los picos de interés se presentaron hasta que la degradación térmica dio inicio, observándose claramente que los picos más abundantes corresponden a la inyección realizada a la máxima tasa de degradación del LDPE, cuando se alcanzó una temperatura de 744 K, con una rampa de calentamiento de 10 $Kmin^{-1}$ en el TGA, y 763 K, cuando se manejó una rampa de calentamiento de 40 $Kmin^{-1}$.

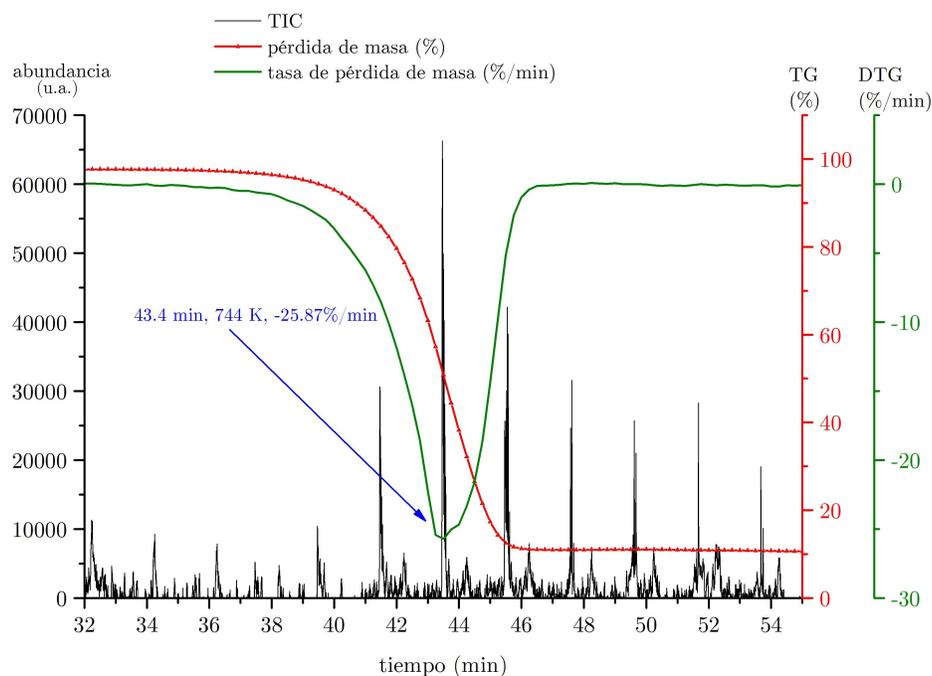


Figura 6.14. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del LDPE utilizando una rampa de calentamiento de 10 $Kmin^{-1}$ en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de dos minutos.

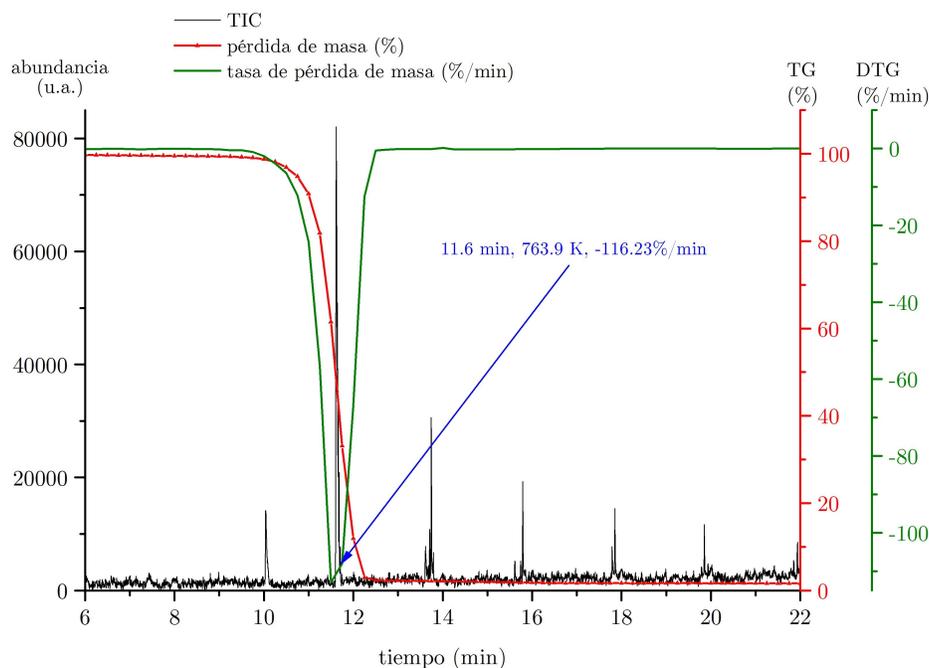


Figura 6.15. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del LDPE utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de dos minutos.

En la tabla 6.10 se registran los componentes más abundantes encontrados en los análisis TG-GC/MS del LDPE, con su respectiva área relativa, utilizando rampas de calentamiento de 10 Kmin^{-1} y 40 Kmin^{-1} en la programación de temperaturas del TGA. También se empleó una programación isotérmica en la horno cromatográfico, con inyecciones de muestra realizadas en intervalos de 2 minutos.

Tabla 6.10. Componentes obtenidos mediante la pirólisis del LDPE a 10 Kmin^{-1} y 40 Kmin^{-1} .

CAS	Nombre del componente	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa (%)		Punto de ebullición (K)
				10 Kmin^{-1}	40 Kmin^{-1}	
7423-69-0	3,5-dimetil,1-Hexeno	C8H16	112.21	6.18		
5497-67-6	2,2-dimetil,4-Pental, (E)-	C7H12O	112.17	17.39		397.70 (NIST, 2018)
764-97-6	5-Undeceno, (E)-	C11H22	154.17	3.51		346.20 (NIST, 2018)
19780-33-7	2-Etil-1-dodecanol	C14H30O	214.39	3.38	7.01	
1070-66-2	2-Metileno-hexanal	C7H12O	112.17	5.61		
74685-33-9	3-Eicoseno, (E)-	C20H40	280.53	3.47		

Sigue en la página siguiente

6.4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS POLÍMEROS MEDIANTE GC-MSD.

CAS	Nombre del componente	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa (%)		Punto de ebullición (K)
				10 <i>Kmin</i> ⁻¹	40 <i>Kmin</i> ⁻¹	
107-01-7	2-Buteno	C ₄ H ₈	56.11		47.26	
872-05-9	1-Deceno	C ₁₀ H ₂₀	140.27		10.36	440±10 (NIST, 2018)
6750-34-1	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-	C ₁₅ H ₃₂ O	228.41		7.94	
07206-21-5	5-Octadeceno, (E)-	C ₁₈ H ₃₆	252.48		4.22	
69729-17-5	6,10,14-Trimetil- pentadecan-2-ol	C ₁₈ H ₃₈ O	270.49		4.89	

Los productos obtenidos a partir de los análisis TG-GC/MS de la degradación térmica del LDPE se registran en la tabla 6.11, cuando la inyección de la muestra se realizó a la máxima tasa de degradación, es decir, cuando la muestra se encontraba a una temperatura de 744 K. En la figura 6.16 se tiene el cromatograma obtenido de la degradación térmica del LDPE a la máxima tasa de descomposición, utilizando una rampa de calentamiento de 10 *Kmin*⁻¹.

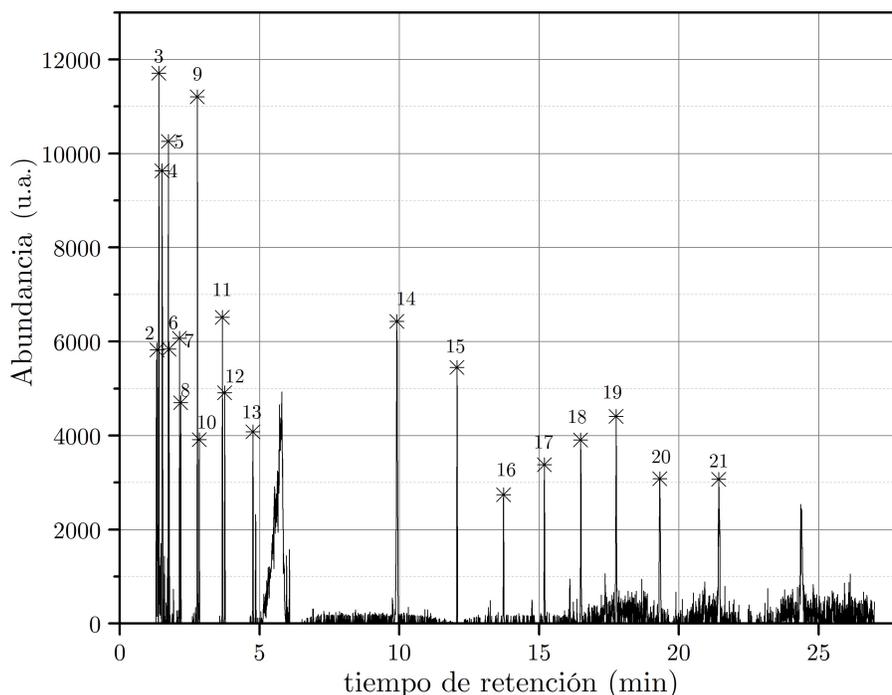


Figura 6.16. Cromatograma obtenido a partir de la degradación térmica del LDPE a la máxima tasa de degradación.

Los componentes se identificaron mediante la comparación de los espectros de masas con los

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de la librería NIST. Los picos cromatográficos del 1 al 13 corresponden en su mayoría a alcanos y alquenos, encontrándose grandes coincidencias con lo reportado por Sarker *y col.* (2012). Los componentes con tiempos de retención mayores a 9.9 min son componentes muy complejos que no se encontraron reportados en la literatura como productos de la degradación térmica del LDPE. Uno de los componentes encontrados con una composición compleja fue el identificado con el pico número 14, *Cyclooctasiloxano, hexadecametil* y de acuerdo con lo reportado por Miandad *y col.* (2017), resulta de la degradación térmica de una mezcla de plásticos (PS/PP/PE/PET).

Tabla 6.11. Componentes identificados en el espectro de masas de la degradación térmica del LDPE a 10 $Kmin^{-1}$.

Núm. pico	CAS	Nombre	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa	Tiempo de ret. (min)	Punto de ebullición (K)
1	624-64-6	2-Buteno, (E)-	C4H8	56.06	2.63	1.31	274.2±0.5 (NIST, 2018)
2	1630-94-0	Ciclopropano, 1,1-dimetil-	C5H10	70.08	4.22	1.34	295±9 (NIST, 2018)
3	19781-68-1	Ciclopropano, 1-etil-2-metil-, cis-	C6H12	84.16	8.04	1.39	340.16 (NIST, 2018)
4	592-76-7	1-Hepteno	C7H14	98.19	8.18	1.51	367±3 (NIST, 2018)
5	7642-04-8	2-Octeno, (Z)-	C8H16	112.13	4.95	1.74	398±3 (NIST, 2018)
6	111-65-9	Octano	C8H18	114.14	3.28	1.76	398.7±0.5 (NIST, 2018)
7	7423-69-0	1-Hexeno, 3,5-dimetil-	C8H16	112.21	3.53	2.13	
8	589-43-5	Hexano, 2,4-dimetil-	C8H18	114.23	2.46	2.18	382±2 (NIST, 2018)
9	124-11-8	1-Noneno	C9H18	126.14	6.21	2.77	419±4 (NIST, 2018)
10	124-18-5	Decano	C10H22	142.17	2.38	2.84	447.2±0.3 (NIST, 2018)
11	61142-79-8	1-Deceno, 8-metil-	C11H22	154.72	4.28	3.67	
12	1120-21-4	Undecano	C11H24	156.19	2.89	3.76	468±2 (NIST, 2018)
13	4941-53-1	5-Undeceno	C11H22	154.17	2.39	4.76	466.6 (NIST, 2018)
14	107-50-6	Cicloheptasiloxano, tetradecametil-	C14H42O7Si7	518.131	10.99	9.92	
15	556-68-3	Ciclooctasiloxano, hexadecametil-	C16H48O8Si8	592.15	4.98	12.07	
16	71579-69-6	3-Isopropoxi-1,1,1,7,7,7-hexametil-3,5,5-tris(trimetilsiloxi) tetrasiloxano	C18H52O7Si7	576.21	2.61	13.73	

Sigue en la página siguiente

6.4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS POLÍMEROS MEDIANTE GC-MSD.

Núm. pico	CAS	Nombre	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa	Tiempo de ret. (min)	Punto de ebullición (K)
17	556-71-8	Ciclononasiloano, octadecametil-	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	666.17	3.15	15.19	
18	556-71-8	Ciclononasiloano, octadecametil-	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	666.17	4.31	16.49	
19	556-71-8	Ciclononasiloano, octadecametil-	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	667.39	6.26	17.76	
20	556-71-8	Ciclononasiloano, octadecametil-	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	667.39	6.29	19.31	
21	556-71-8	Ciclononasiloano, octadecametil-	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	667.39	5.96	21.43	

6.4.3. Identificación de componentes en la pirólisis del Poli (tereftalato de etileno)

En la tabla 6.12 se muestra que los componentes más abundantes en la degradación térmica del PET son el óxido de etileno y ácido benzoico, presentándose de manera menos abundante el dióxido de carbono y el 1,4 – *Dioxano* – 2,6 – *dione*, estos resultados concuerdan con lo reportado por Çit y col. (2010) y Kusch (2017). Para estas dos corridas experimentales, la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto, y con un programa de temperaturas isotérmico en el horno cromatográfico, el método utilizado en el GC, se detalla en la tabla 5.2.

Tabla 6.12. Componentes obtenidos mediante la pirólisis del PET a 10 $Kmin^{-1}$ y 40 $Kmin^{-1}$.

CAS	Nombre del componente	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa (%)		Punto de ebullición (K)
				10 $Kmin^{-1}$	40 $Kmin^{-1}$	
75-21-8	Óxido de etileno	C ₂ H ₄ O	44.05	7.64-9.16	21.49-25.52	283.70 (NIST, 2018)
65-85-0	Acido benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	122.12	3.66-6.58	7.62-20.34	522.20 (NIST, 2018)
4480-83-5	1,4-Dioxano-2,6-dione	C ₄ H ₄ O ₄	116.07	3.27		513.70 (NIST, 2018)
124-38-9	Dióxido de carbono	CO ₂	44.01		10.69	

En las figuras 6.17 y 6.18 se muestran las curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PP utilizando las rampas de calentamiento de 10 $Kmin^{-1}$ y 40 $Kmin^{-1}$

en el sistema TG-GC/MS, respectivamente.

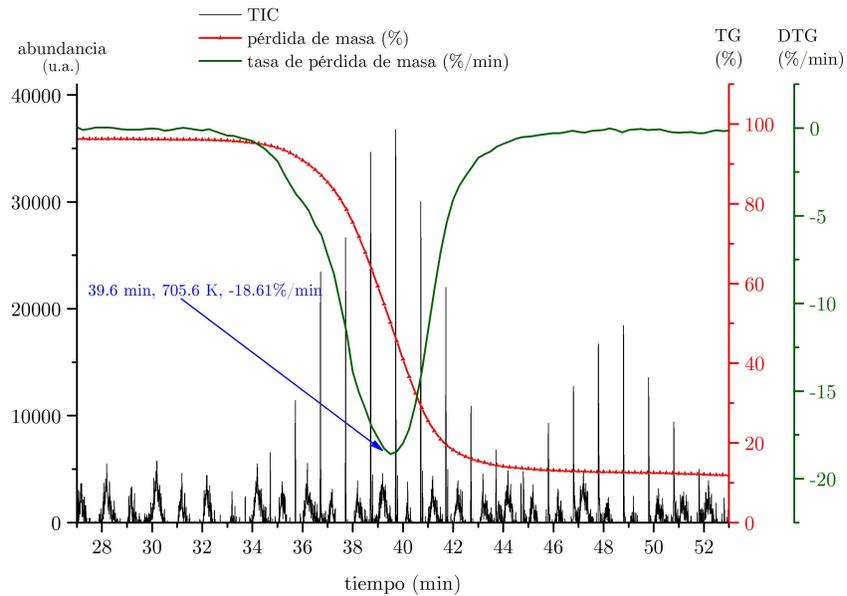


Figura 6.17. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PET utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto.

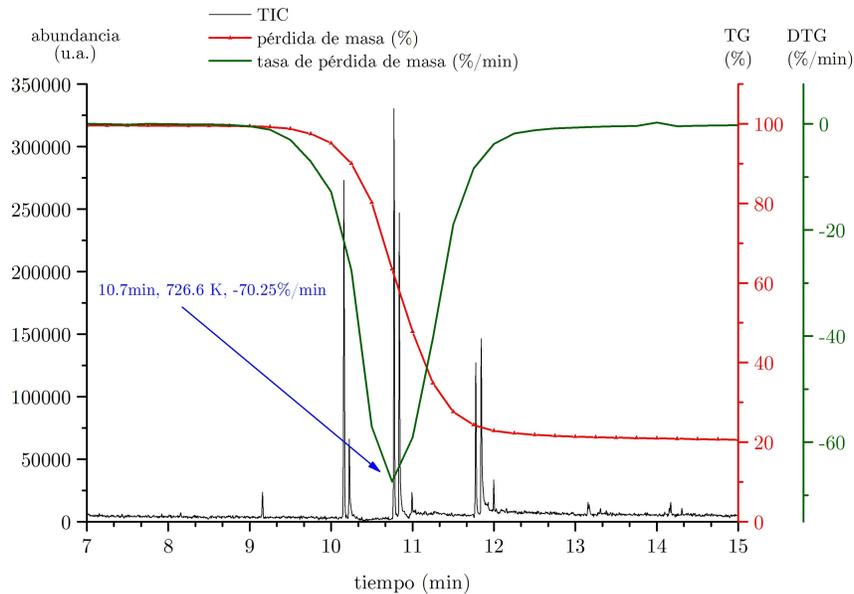


Figura 6.18. Curvas TG, DTG y TIC obtenidas a partir de la degradación térmica del PET utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} en el analizador termogravimétrico, cuando la inyección de la muestra se realizó en intervalos de un minuto.

En la figura 6.17, se observa que incluso después de que la curva DTG indica que la reacción

6.4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE LOS POLÍMEROS MEDIANTE GC-MSD.

ha llegado a su final, siguen eluyendo componentes producto de la pirólisis del PET y que son detectados por el MS. Los componentes se constituyen principalmente de ácido benzoico ($C_7H_6O_2$), lo cual no está del todo alejado de la realidad, puesto que la degradación térmica del PET no se llevó a cabo de forma completa en el intervalo de temperaturas que comprende el pico principal de tasa de pérdida de masa. No obstante, para cuando se manejó una degradación térmica utilizando una rampa de calentamiento de 40 Kmin^{-1} , representado en la figura 6.18, no se presenta este fenómeno.

A partir de los análisis realizados, mediante la técnica que permite un acoplamiento TGA-GC/MS, se llevó a cabo la identificación de los productos resultantes de la degradación térmica del PET en atmósfera inerte, utilizando una rampa de calentamiento de 10 Kmin^{-1} en el programa de temperaturas del STA, y haciendo la inyección de la muestra en el momento en que ocurre la máxima tasa de degradación, con una temperatura de 705.6 K . En la tabla 5.2 se presenta el método cromatográfico de rampeo utilizado en el GC, para esta corrida experimental. En la figura 6.19 se presenta el cromatograma resultante de este análisis.

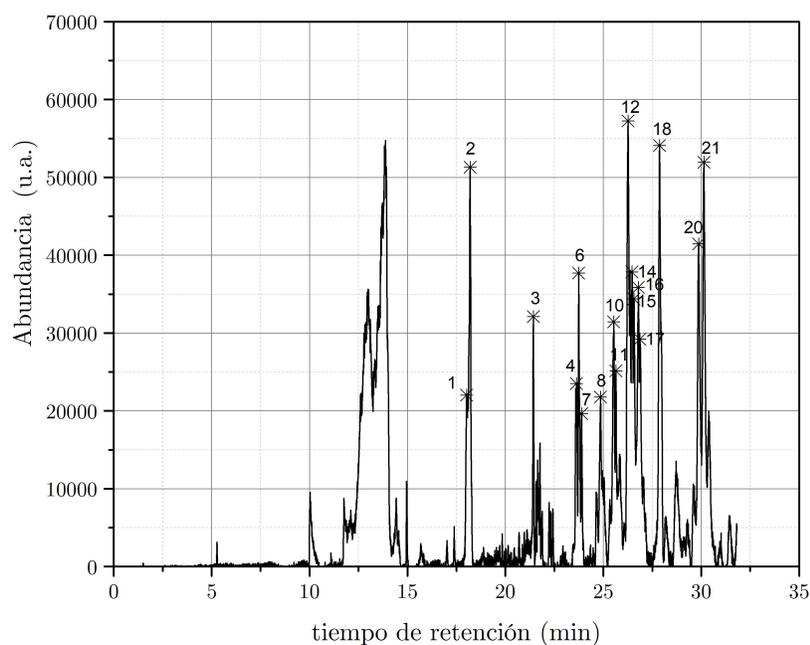


Figura 6.19. Cromatograma obtenido a partir de la degradación térmica del PET a la máxima tasa de degradación.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 6.13, se listan los componentes identificados en la degradación térmica del PET a una temperatura de 705.6 K, cuando se presentó la máxima tasa de descomposición térmica. Los componentes iniciales se deben a una contaminación en la columna cromatográfica, ya que coinciden con los últimos componentes detectados en la degradación térmica del LDPE. Esta contaminación no permitió que se detectaran componentes con pesos moleculares menores que 280 g/mol. Derivado de este error, en el análisis no se obtienen coincidencias de estos productos con los que se presentan en la tabla 6.12, que a su vez coinciden con los reportados en la literatura.

Tabla 6.13. Componentes identificados en el espectro de masas de la degradación térmica del PET a 10 Kmin⁻¹.

Núm. pico	CAS	Nombre	Fórmula	PM (g/Mol)	Área relativa	Tiempo de ret. (min)	Punto de ebullición (K)
1	055319-93-2	Oxazepam, 2TMS derivative				18.02	
2	000556-71-8	Ciclononasiloxano, octadecametil-				18.20	
3	000107-50-6	Cicloheptasiloxano, tetradecametil-				21.43	
4	074685-33-9	3-Eicoseno, (E)-	C20H40	280.53		23.59	
5	000822-23-1	Ácido acético n-octadecil ester	C20H40O2	312.53		23.64	
6	110225-00-8	1-Dodecanol, 2-hexil-	C16H34O	242.44		23.74	
7	000112-95-8	Eicosano	C20H42	282.55		23.90	
8	062199-50-2	Ciclopentano, 1-butil-2-propil-	C11H22	154.29		25.52	
9	002004-39-9	1-Heptacosanol	C27H56O	396.73		25.54	
10	003788-32-7	Ciclopentano, (2-metilpropil)-	C9H18	126.24		25.64	
11	1000351-88-8	Nonadecil pentafluoropropionato	C22H39F5O	2430.54		26.26	
12	000506-51-4	n-Tetracosanol-1	C24H50O	354.65		26.36	
13	1000382-54-5	Ácido carbónico, tetradecil vinil ester	C17H32O3	284.40		26.47	
14	1000309-37-7	Ácido oxálico, dodecil isobutil ester	C18H34O4	314.00		26.57	
15	022349-03-7	ciclohexano, nonadecil-	C25H50	350.66		26.80	
16	050991-16-7	1,1'-Biciclohexil, 2-(1-metiletil)-, trans-	C15H28	208.39		26.88	
17	062238-33-9	Ciclohexano, 1-etil-2-propil-	C11H22	154.29		27.87	
18	167685-26-9	8-(2-Nitrofenoxi)octan-1-ol	C10H18O	154.25		27.97	
19	015594-90-8	1-Heneicosanol	C21H44O	312.57		29.87	
20	000638-67-5	Tricosano	C23H48	324.63		30.14	

6.5. Estimación de los parámetros cinéticos del modelo de reacción

En el diagrama de flujo de la figura 6.20 se muestra el procedimiento seguido para la estimación de diferentes modelos de reacción, encontrados mediante seis diferentes métodos de aproximación de mayor uso propuestos en la literatura.

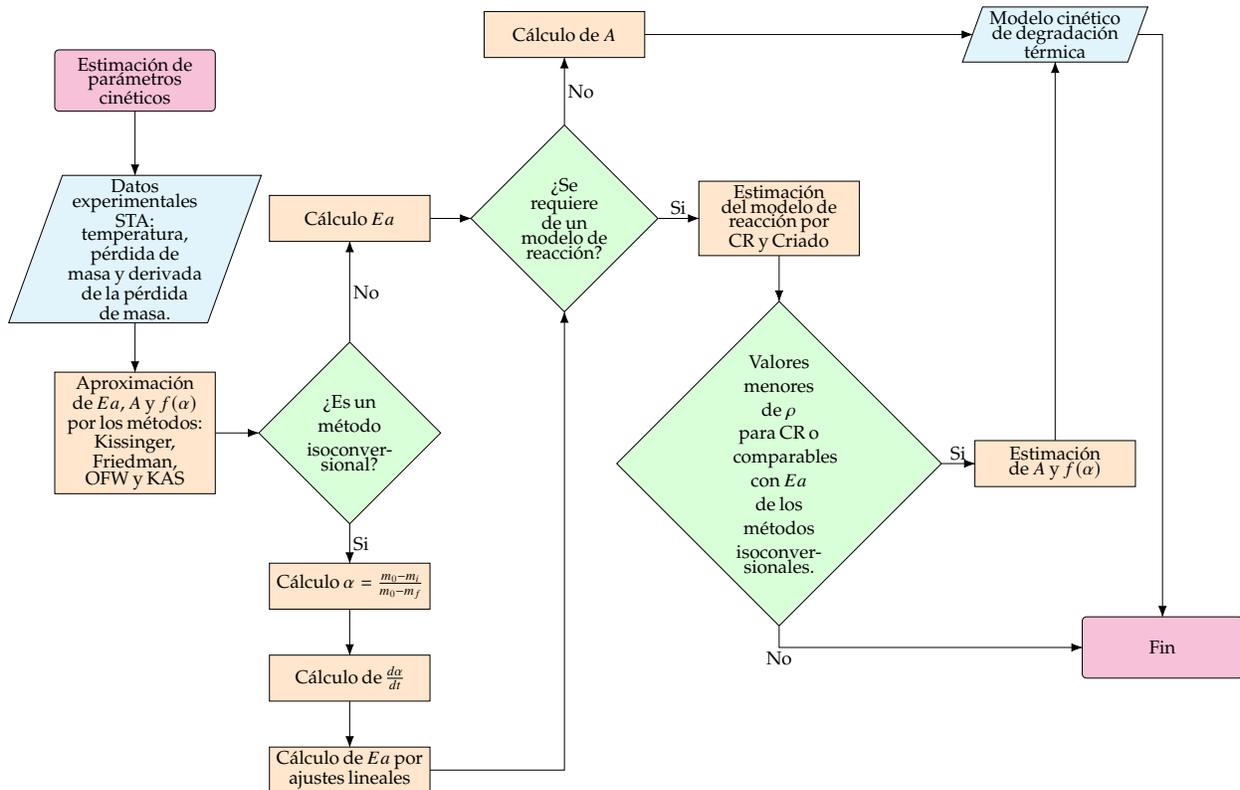


Figura 6.20. Diagrama de flujo del desarrollo teórico para estimar el modelo cinético de la pirólisis del PP, LDPE y PET. Elaboración propia

Con base en los datos experimentales derivados de los análisis termogravimétricos de los plásticos previamente seleccionados, PP, LDPE y PET, se procesaron los datos en el software Matlab. Se encontró el valor aproximado de la energía de activación por tres métodos isoconversionales: el método de Friedman, el método de Ozawa Flynn Wall y el método de Kissinger-Akahira-Sunose. También se evaluó el valor de la energía de activación con el método de Kissinger, en el que se emplea la temperatura a la máxima tasa de reacción a diferentes rampas de calentamiento. Para poder estimar el modelo de reacción, se empleó el método integral de Coats-Redfren. También se graficaron las curvas maestras que ayudan a estimar un modelo de reacción donde se empleó el

método de Criado (1977), para el PP, LDPE y PET utilizando la ecuación 4.28.

A continuación se detallan los algoritmos utilizados para el cálculo de los parámetros cinéticos por los diferentes métodos, así como los resultados que se obtuvieron de cada uno de ellos.

6.5.1. Método de Kissinger

El método de Kissinger permite aproximar un sólo valor de la energía de activación, lo que sugiere que la degradación térmica se lleva a cabo mediante un solo mecanismo de reacción, por lo que los resultados al encontrarse lejos de la realidad son de cierta forma limitados. Este método se basa en el empleo de los valores de la temperatura a la que se presenta la máxima tasa de pérdida de masa a diferentes rampas de calentamiento. El método provee una manera simple de estimación de la energía de activación, pues no se requiere conocer un modelo de reacción.

Los resultados derivados de los cálculos para aproximar los valores de E_a y A se describen a continuación. La figura 6.21 corresponde al gráfico resultante del ajuste lineal que se obtuvo al aplicar el método de Kissinger, para la aproximación de la energía de activación del PP. En el ajuste lineal se obtuvo un coeficiente de determinación $R^2 = 0.955$. Se encontró que el valor aproximado de la energía de activación es 182.44 kJ/mol . A partir del valor de la ordenada al origen se encontró que el valor aproximado de A es $5.56 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$.

En la figura 6.22 se tiene el gráfico correspondiente a la aproximación lineal resultante de aplicar el método de Kissinger para estimar el valor de la energía de activación para el LDPE, a partir de los valores obtenidos para la máxima tasa de pérdida de masa a diferentes rampas de calentamiento. Se encontró que el valor aproximado de la energía de activación para la degradación térmica del LDPE por el método de Kissinger es 291.77 kJ/mol , y el valor aproximado del factor preexponencial (A) es $1.76 \times 10^{20} \text{ min}^{-1}$. Además, se tiene un coeficiente de determinación $R^2 = 0.876$.

En la figura 6.23 se observa el gráfico resultante del ajuste lineal de los valores encontrados para E_a al aplicar el método de Kissinger. Se encontró que el valor aproximado de la energía de activación a la máxima tasa de degradación del PET a diferentes rampas de calentamiento es 274.43 kJ/mol ,

6.5. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE REACCIÓN

con un coeficiente de determinación para el ajuste lineal de $R^2 = 0.992$. De acuerdo con la ecuación 4.20 se tiene que el valor de la ordenada al origen es igual a $\ln(AR/Ea)$ de donde se obtiene que el valor aproximado del factor preexponencial (A) es $1.35 \times 10^{20} \text{ min}^{-1}$.

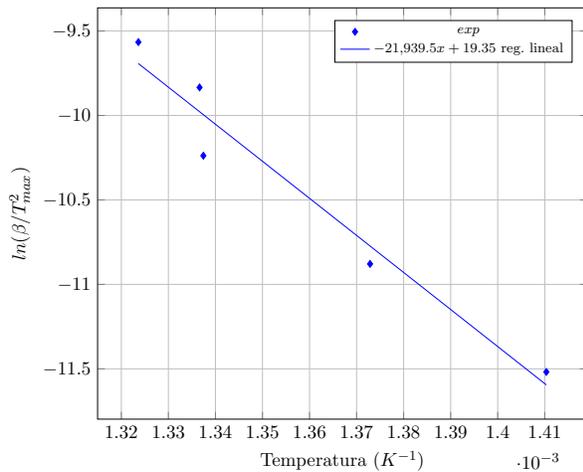


Figura 6.21. Método de Kissinger para la degradación térmica del de PP. Elaboración propia con datos calculados.

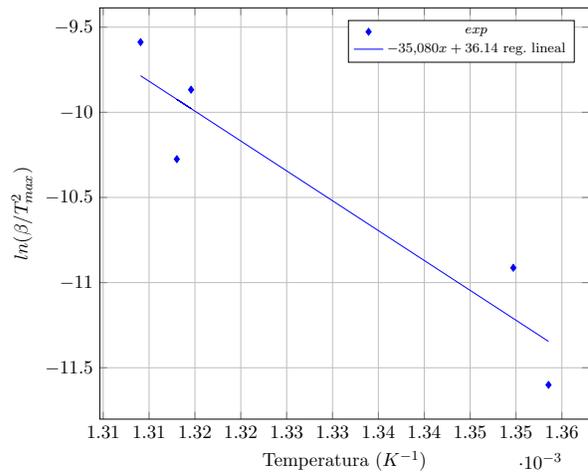


Figura 6.22. Método de Kissinger para la degradación térmica del de LDPE. Elaboración propia con datos calculados.

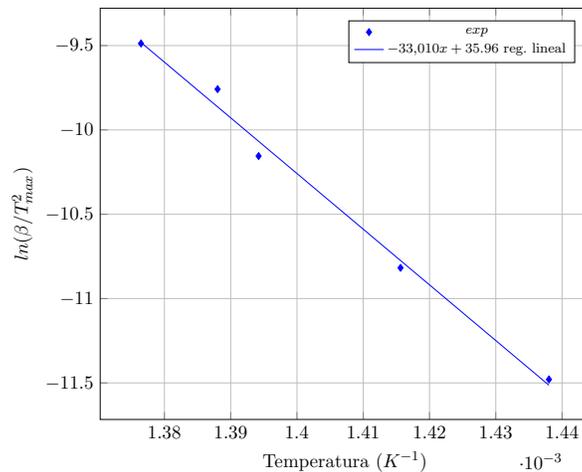


Figura 6.23. Aproximación lineal por el Método de Kissinger para la degradación térmica del de PET. Elaboración propia con datos calculados.

6.5.2. Método de Friedman

Para poder aproximar los parámetros cinéticos utilizando los métodos isoconversionales de Friedman, OFW y KAS se calculó el factor de conversión utilizando la ecuación 4.7. En la figura

6.24, se puede apreciar el comportamiento de la conversión en función de la temperatura para las 5 diferentes tasas de calentamiento a las que se llevaron a cabo las corridas experimentales para el PP, LDPE y PET. Se percibe que para un grado de conversión constante, la temperatura a la que se lleva a cabo dicha conversión aumenta cuando la tasa de calentamiento también aumenta.

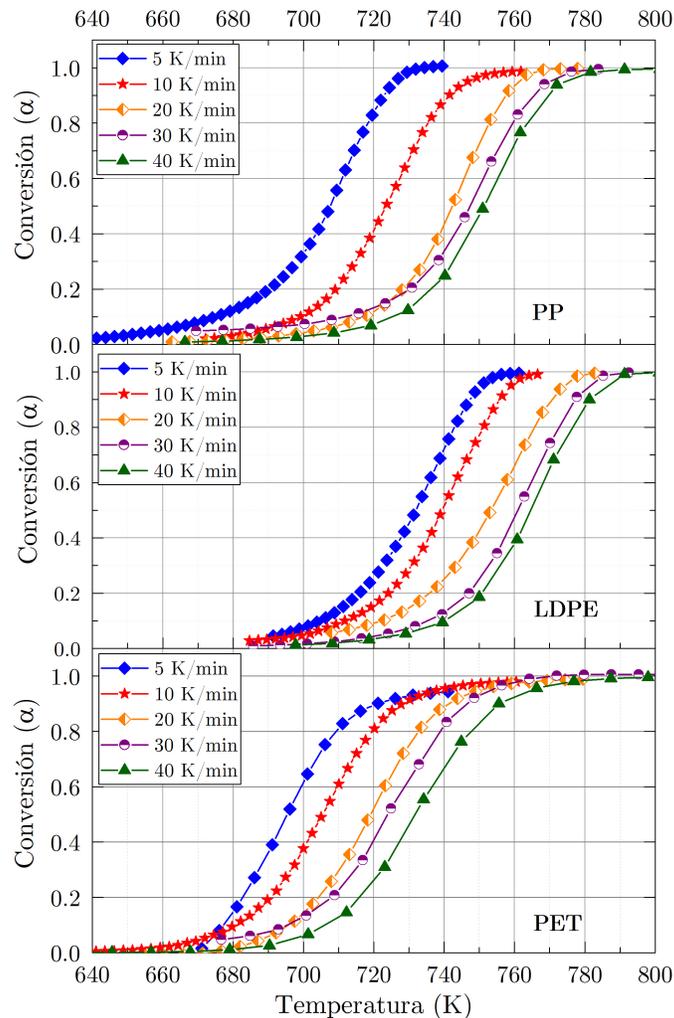


Figura 6.24. Conversión en función de la temperatura para el PP, LDPE y PET, a diferentes tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.

Otra observación que se destaca es que de los tres plásticos analizados a la misma tasa de calentamiento, la conversión del PET se lleva a cabo en un rango de temperaturas menores, respecto a los otros dos, sin embargo, se requiere una temperatura mayor para que se logre el mayor porcentaje

de descomposición.

Derivado de los cálculos realizados previamente, se tiene la figura 6.25, donde se representa la gráfica del ajuste lineal a partir del método de Friedman para poder aproximar el valor de Ea en la degradación térmica del PP. Se puede apreciar que cuando la conversión se encuentra en un 10% existe cierta discrepancia respecto a los demás valores de la conversión. La línea que representa a este porcentaje de conversión no presenta el mismo comportamiento lo cual se le puede atribuir a que en un inicio la reacción se debe a un rompimiento aleatorio de la cadena polimérica, y cuando el grado de avance de la reacción es mayor al 10% se llevan a cabo las reacciones de transferencia de hidrógeno, sin embargo, no se puede saber con exactitud cual es el mecanismo con el que se lleva a cabo la reacción.

A partir de los resultados obtenidos para el valor aproximado de la energía de activación a diferentes tasas de calentamiento y a diferentes grados de conversión, se tiene que el valor promedio de la energía de activación para la que pueda llevarse a cabo la degradación térmica del PP en una atmósfera inerte es $193.41 \pm 17.15 \text{ kJ/mol}$.

La figura 6.26 corresponde al ajuste lineal construido mediante datos obtenidos de forma experimental en la degradación térmica del LDPE. Se observa una variación en el valor de la pendiente cuando la conversión toma un valor de 10 y 80%, respecto a las líneas que representan los otros porcentajes de conversión en la gráfica. Derivado de los ajustes lineales a diferentes grados de conversión, se encontró que el valor promedio para la energía de activación por el método de Friedman es $266.90 \pm 24.56 \text{ kJ/mol}$.

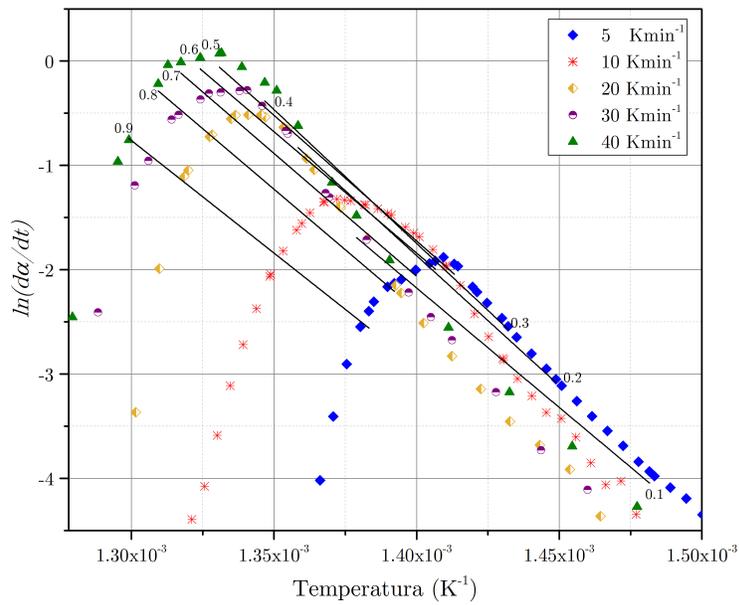


Figura 6.25. Método de Friedman en la degradación de PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.

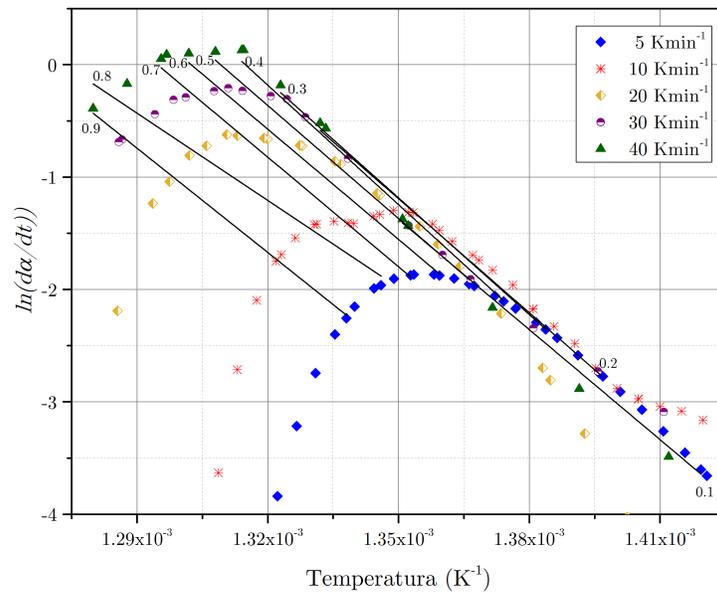


Figura 6.26. Método de Friedman en la degradación de LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.

En la figura 6.27 se muestra el gráfico correspondiente a las curvas de ajuste lineal obtenidas por el método de Friedman a partir de los resultados termogravimétricos de la degradación térmica

del PET en atmósfera inerte. Se observa que a partir del 20% hasta el 80% de conversión el comportamiento es muy similar ya que el valor de la pendiente de las rectas varía de forma poco significativa, sin embargo, para cuando la conversión es de un 10% o 90% se presentan inconsistencias. Se encontró que el valor promedio de la energía de activación para la degradación térmica del PET es $227.99 \pm 22.51 \text{ kJ/mol}$.

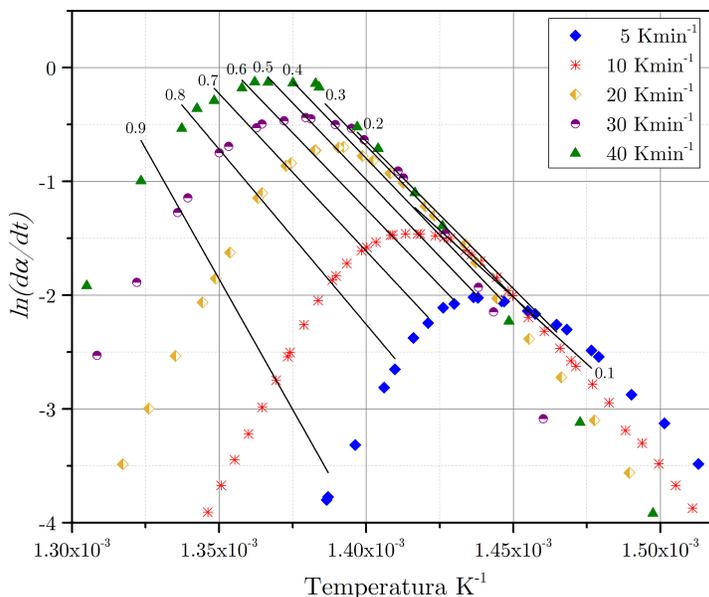


Figura 6.27. Método de Friedman en la degradación de PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.

6.5.3. Método de OFW

El método de OFW, descrito en la sección 4.6, es otro de los métodos isoconversionales de mayor uso para la estimación de la energía de activación (Ea) y el factor preexponencial A . Al ser un método isoconversional libre no se requiere conocer el modelo de reacción para poder estimar el valor de Ea . Para encontrar el valor aproximado de la energía de activación Ea utilizando el método de Ozawa - Flynn - Wall, se empleó la ecuación 4.23.

Como resultado de emplear el método de OFW como método de cálculo para la estimación de la energía de activación, se tienen las figuras 6.28, 6.29 y 6.30, que representan los ajustes lineales que permiten conocer el valor aproximado de Ea a diferentes grados de conversión en la degradación

térmica del PP, LDPE y PET.

En la figura 6.28 se muestran los gráficos resultantes de evaluar el valor aproximado de E_a para la degradación térmica del PP mediante el método de OFW. Cuando la conversión tiene un avance del 10 %, la pendiente obtenida a partir del ajuste lineal difiere ligeramente en comparación a cuando el porcentaje de conversión toma valores del 20 % al 90 %, además de tener el coeficiente de determinación de menor valor ($R^2 = 0.906$), respecto a los demás porcentajes de conversión, como se puede observar en la tabla 6.14. A partir del método de OFW se encontró que el valor promedio estimado de E_a para que se lleve a cabo la degradación térmica del PP es 185.46 ± 8.36 kJ/mol .

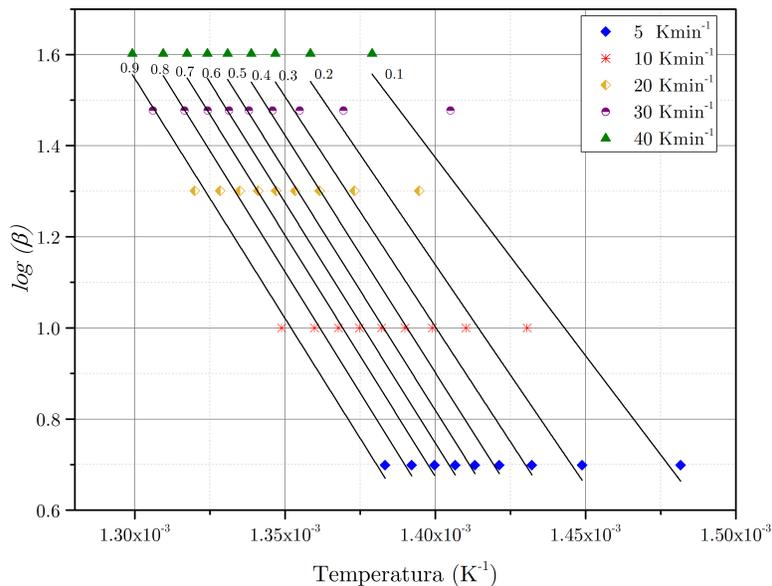


Figura 6.28. Método de OFW en la degradación de PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.

En la figura 6.29 se muestran los gráficos resultantes del ajuste lineal para calcular el valor aproximado de la energía de activación por el método de OFW en la degradación térmica del LDPE. Se observa que las líneas de tendencia son casi paralelas, este comportamiento se debe a que las energías de activación requeridas para los diferentes porcentajes de conversión en la degradación térmica del LDPE tienen un valor muy parecido. Derivado de los cálculos de ajuste lineal, se encontró que el valor promedio de la energía de activación en la degradación térmica del LDPE es

6.5. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE REACCIÓN

$258.42 \pm 12.61 \text{ kJ/mol}$, este valor es similar al obtenido a través del método de Friedman.

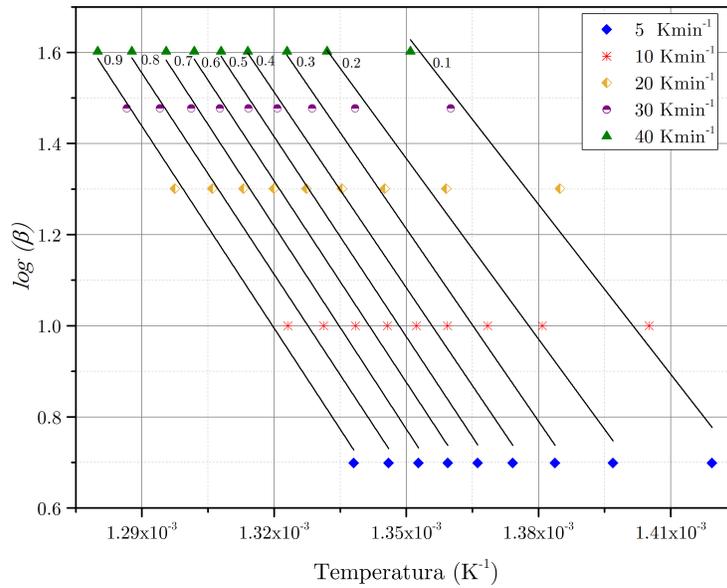


Figura 6.29. Método de OFW en la degradación de LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 Kmin^{-1} . Elaboración propia con datos calculados.

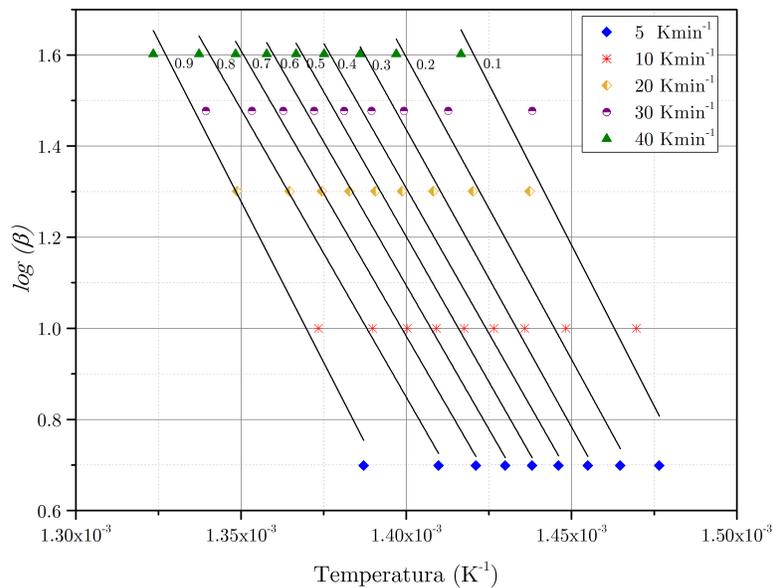


Figura 6.30. Método de OFW en la degradación de PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 Kmin^{-1} . Elaboración propia con datos calculados.

Para el caso del PET, los resultados del ajuste lineal se muestran en la figura 6.30, la pendiente

de las líneas de regresión lineal cuando la conversión va de un 20 % a un 80 % es similar, presentando pequeñas variaciones que se aprecian fácilmente cuando la conversión toma los valores de 10 % y 90 %. Mediante este método de estimación, se encontró que el valor promedio de Ea para que se lleve a cabo la descomposición térmica del PET en atmósfera inerte es $234.85 \pm 15.40 \text{ kJ/mol}$.

6.5.4. Método de KAS

El método propuesto por Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), es un método isoconversional utilizado para aproximar el valor de la energía de activación (Ea). En la figura 6.31 se representa el gráfico resultante de emplear el método de KAS para la estimación de la energía de activación de la degradación térmica del PP.

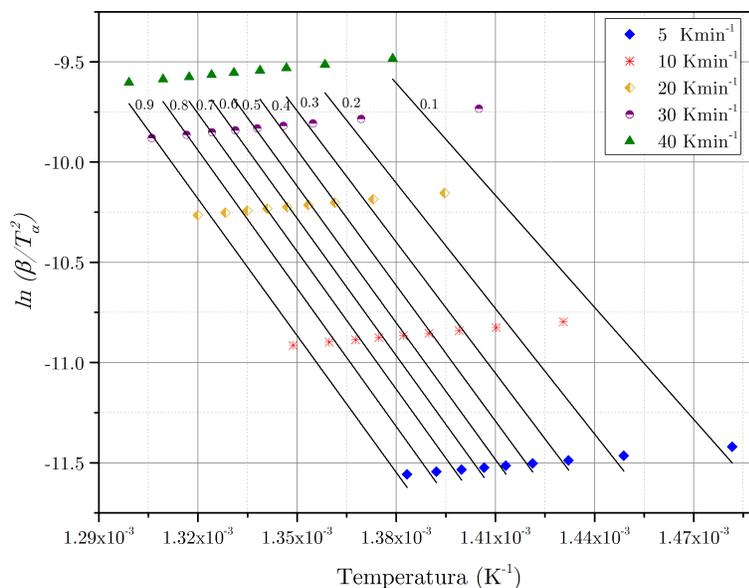


Figura 6.31. Método de KAS en la degradación de PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 Kmin^{-1} . Elaboración propia con datos calculados.

A partir del empleo de este método isoconversional descrito en la sección 4.6 y representado por la ecuación 4.26, se encontraron los diferentes valores correspondientes a Ea (kJ/mol) a diferentes grados de conversión. Los resultados obtenidos de emplear el método de KAS para aproximar los valores de Ea en general, fueron similares a los obtenidos a partir del método de OFW, para los tres tipos de plástico. Los valores de la energía de activación van desde 154.91 kJ/mol cuando se

6.5. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE REACCIÓN

tiene un 10 % de conversión hasta un valor de 191.04 kJ/mol cuando la conversión se encuentra en un 80 %, teniendo un valor promedio de $182.95 \pm 25.98 \text{ kJ/mol}$.

Los resultados de emplear el método de KAS para estimar el valor aproximado de la energía de activación para la degradación térmica del LDPE se muestran en la figura 6.32. Se aprecia, que cuando se tiene un 10 % y un 80 % de conversión, existe una pequeña variación en las pendientes de los gráficos obtenidos a través del ajuste lineal donde a partir de la pendiente de la recta se puede conocer el valor aproximado de Ea , en comparación con los demás porcentajes de descomposición. A través de este modelo de cálculo se encontró que el valor promedio de Ea , para que la degradación térmica del LDPE pueda llevarse a cabo es $256.78 \pm 35.92 \text{ kJ/mol}$.

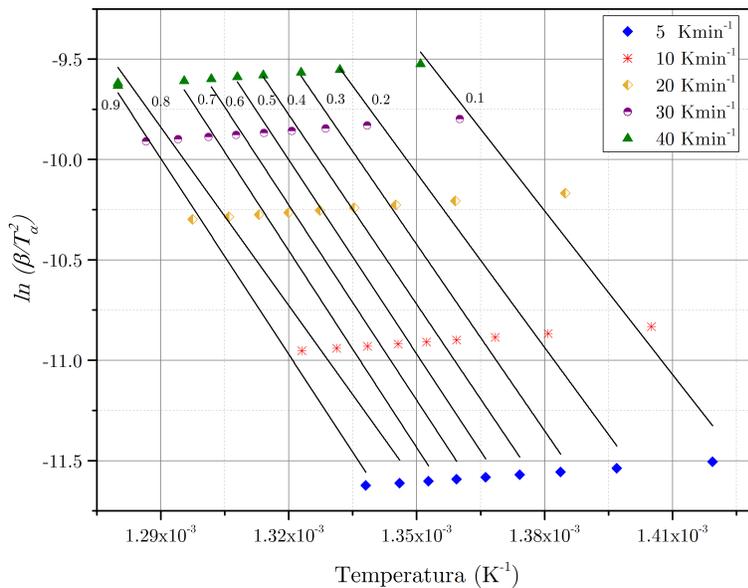


Figura 6.32. Método de KAS en la degradación de LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.

En la figura 6.33 se observa el gráfico correspondiente al $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ en función del recíproco de la temperatura (K^{-1}) a diferentes grados de conversión para el PET, cuya pendiente multiplicada por R es una estimación del valor de la energía de activación. Derivado de los cálculos realizados se pudo conocer que el valor promedio de la energía de activación para que se pueda llevar a cabo la descomposición térmica del PET en una atmósfera inerte es $238.79 \pm 21.14 \text{ kJ/mol}$.

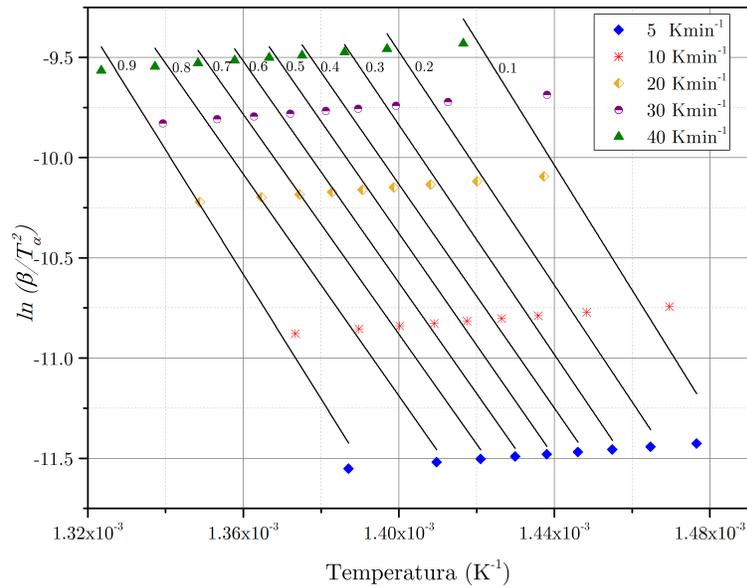


Figura 6.33. Método de KAS en la degradación de PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $Kmin^{-1}$. Elaboración propia con datos calculados.

Tabla 6.14. Energía de Activación Ea (kJ/mol) por el Método de Friedman, Método de Ozawa Flynn Wall y Kissinger-Akahira-Sunose a diferentes porcentajes de conversión α en la degradación térmica del PP.

Energía de activación PP						
α (%)	$Ea_{(Friedman)}$ (kJ/mol)	R^2	$Ea_{(OFW)}$ (kJ/mol)	R^2	$Ea_{(KAS)}$ (kJ/mol)	R^2
10	183.91	0.967	158.35	0.906	154.91	0.893
20	198.01	0.957	176.16	0.967	173.41	0.962
30	208.34	0.977	183.80	0.976	181.32	0.973
40	206.34	0.991	189.56	0.978	187.28	0.975
50	196.96	0.984	191.27	0.983	189.01	0.981
60	191.15	0.989	192.12	0.985	189.84	0.983
70	194.01	0.990	192.85	0.986	190.56	0.985
80	191.03	0.990	193.38	0.989	191.04	0.988
90	170.99	0.953	191.67	0.990	189.16	0.989

Elaboración propia con datos calculados

En las tablas 6.14, 6.15 y 6.16 se resumen los valores obtenidos del valor aproximado de la energía de activación necesaria para llevar a cabo la degradación térmica del PP, LDPE y PET, respectivamente, a diferentes grados de conversión. También se registran los coeficientes de

6.5. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE REACCIÓN

correlación lineal de los ajustes lineales. Es importante mencionar que los valores se encontraron utilizando como métodos de cálculo los modelos de estimación isoconversionales de Friedman, OFW y KAS.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 6.14, correspondientes a los valores de E_a para la degradación térmica del PP, se observa que no existe una diferencia significativa entre los diferentes valores de la energía de activación empleando los diferentes modelos isoconversionales. La mayor parte de los ajustes lineales presentan un alto porcentaje de correlación lineal. Se puede apreciar claramente que existe una mayor coincidencia en los resultados obtenidos a partir de OFW y los resultados obtenidos por KAS, además de que presentaron valores de E_a menores que los obtenidos a partir del método de Friedman.

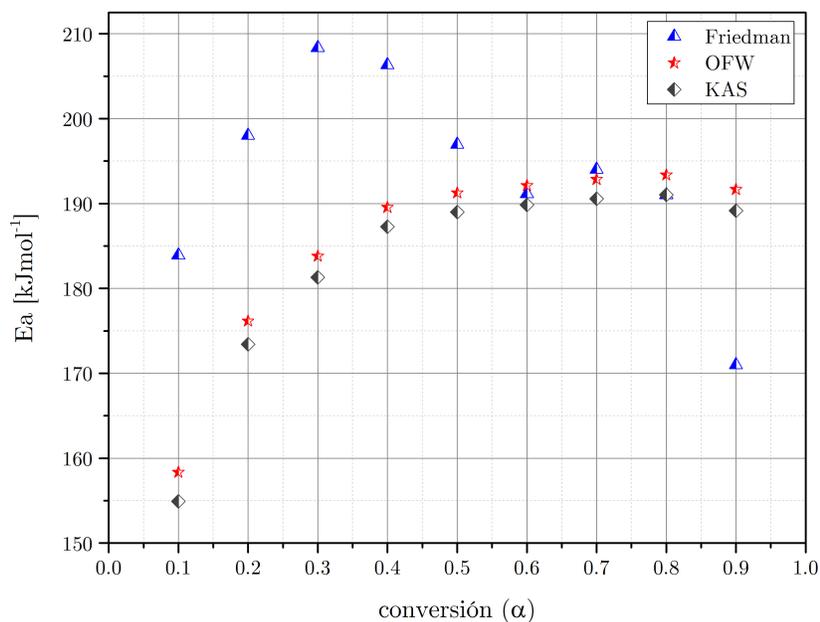


Figura 6.34. Energía de activación estimada por los métodos de Friedman, OFW y KAS, en la degradación de PP usando 5 tasas de calentamiento a diferentes grados de conversión. Elaboración propia con datos calculados.

En la figura 6.34 se observa una comparación de los resultados obtenidos mediante los tres métodos isoconversionales utilizados para la aproximación de E_a . Además, se destaca la relación que guarda el valor de la energía de activación con la conversión. Cuando el avance de la conversión se

encuentra en un 60 %, 70 % y 80 %, los valores aproximados de la energía de activación encontrados por los tres métodos tienen grandes coincidencias.

Tabla 6.15. Energía de Activación E_a (kJ/mol) por el Método de Friedman, Método de Ozawa Flynn Wall y Kissinger-Akahira-Sunose a diferentes porcentajes de conversión α en la degradación térmica del LDPE.

Energía de activación LDPE						
α (%)	$Ea_{(Friedman)}$ (kJ/mol)	R^2	$Ea_{(OFW)}$ (kJ/mol)	R^2	$Ea_{(KAS)}$ (kJ/mol)	R^2
10	261.61	0.964	226.26	0.964	225.92	0.961
20	279.53	0.994	240.40	0.984	240.61	0.982
30	285.25	0.991	256.23	0.990	257.15	0.989
40	290.65	0.987	260.58	0.991	261.63	0.990
50	274.63	0.985	266.55	0.990	267.87	0.989
60	269.07	0.994	268.28	0.989	269.61	0.987
70	268.60	0.999	270.46	0.990	271.84	0.989
80	205.83	0.956	267.97	0.992	246.09	0.984
90	255.55	0.994	269.10	0.992	270.28	0.991

Elaboración propia con datos calculados

La tabla 6.15 corresponde a los valores de Ea obtenidos a partir de los métodos de Friedman, OFW y KAS para el LDPE. Se observa que cuando el valor de la conversión es 10 %, se tienen los coeficientes de correlación lineal con menor valor, para los tres métodos utilizados. Al emplear el método de Friedman, como método de cálculo, se encontró un valor máximo de Ea de 290.65 kJ/mol cuando la degradación se encontraba en un 40 % de conversión, el cual fue ligeramente mayor que los valores máximos encontrados por los métodos de OFW y KAS que además son muy similares entre ellos, presentando valores máximos de 270.46 kJ/mol a una conversión del 70 % por el método de OFW y 271.84 kJ/mol a una conversión del 70 % por el método de KAS.

La figura 6.35 corresponde a una comparación de los valores de la energía de activación que fueron estimados mediante los métodos de estimación de parámetros cinéticos de Friedman, OFW y KAS, en la descomposición térmica del LDPE. Se observa que cuando se aproxima el valor de Ea con el método de Friedman, cuando la conversión va del 10 % al 50 %, los valores de Ea son mayores respecto a los encontrados por los métodos de OFW y KAS. En tanto que después del

6.5. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO DE REACCIÓN

50% de conversión los valores encontrados utilizando el método de Friedman, los valores de E_a tienden a disminuir. Se aprecia claramente que los valores aproximados de E_a , encontrados por los métodos de OFW y KAS son muy similares, manteniéndose casi constantes después de un 50% de conversión, excepto por una variación muy notoria cuando la conversión se encuentra en un 80% de avance.

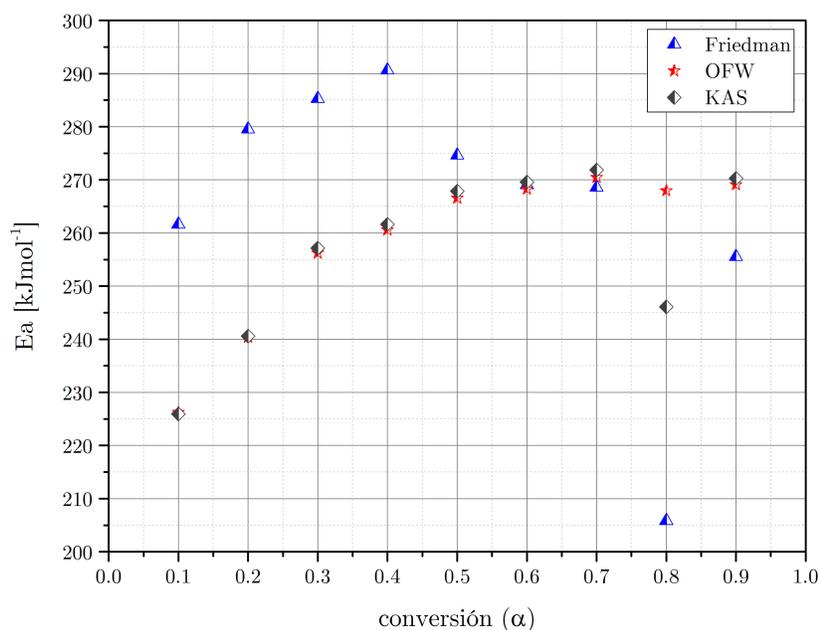


Figura 6.35. Energía de activación estimada por los métodos de Friedman, OFW y KAS, en la degradación de LDPE usando 5 tasas de calentamiento a diferentes grados de conversión. Elaboración propia con datos calculados.

En la tabla 6.16 se tienen los valores aproximados de la energía de activación para el PET a diferentes grados de conversión, obtenidos a partir de los métodos de Friedman, OFW y KAS. Los valores aproximados de E_a obtenidos por el método de Friedman presentan variaciones notables, puesto que en el inicio de la conversión el valor de E_a es igual a 195.30 kJ/mol , para luego incrementar, hasta llegar a un valor máximo de 273 kJ/mol , cuando la conversión se encuentra al 90% de avance. Otra observación que se puede destacar es que para los tres métodos isoconversionales comparados en la tabla, los valores de E_a para cada método no varían de forma significativa cuando se tiene una conversión del 20% al 80%.

Tabla 6.16. Energía de Activación Ea (kJ/mol) por el Método de Friedman, Método de Ozawa Flynn Wall y Kissinger-Akahira-Sunose a diferentes porcentajes de conversión α en la degradación térmica del PET.

Energía de activación PET						
α (%)	$Ea_{(Friedman)}$ (kJ/mol)	R^2	$Ea_{(OFW)}$ (kJ/mol)	R^2	$Ea_{(KAS)}$ (kJ/mol)	R^2
10	195.30	0.94	257.17	0.920	258.96	0.913
20	215.40	0.994	241.37	0.986	242.19	0.984
30	220.33	0.999	237.62	0.994	238.17	0.993
40	224.33	0.999	231.98	0.993	232.17	0.992
50	224.03	0.998	231.94	0.994	232.04	0.994
60	222.08	0.998	229.70	0.996	229.62	0.995
70	228.02	0.998	228.12	0.996	227.88	0.995
80	248.99	0.973	230.08	0.992	229.84	0.991
90	273.47	0.9345	225.71	0.985	258.21	0.978

Elaboración propia con datos calculados

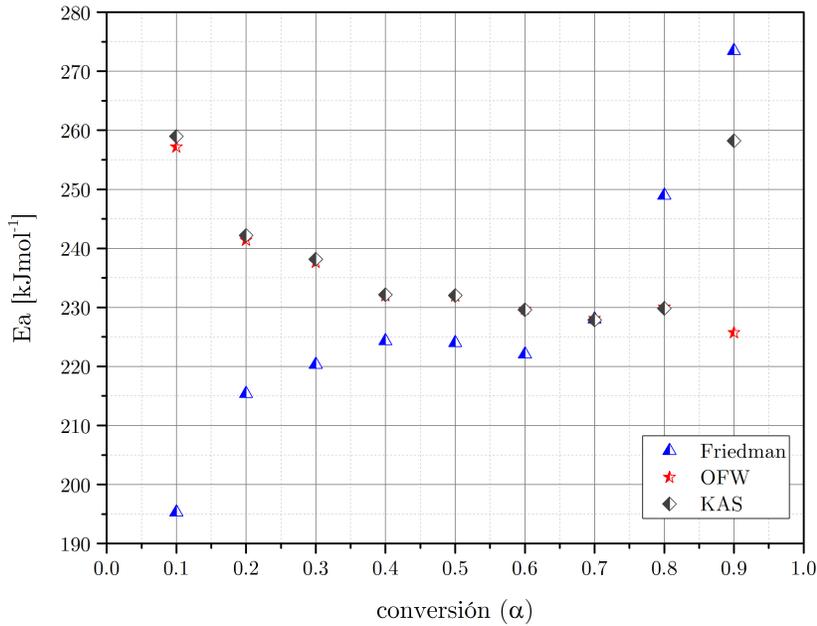


Figura 6.36. Energía de activación estimada por los métodos de Friedman, OFW y KAS, en la degradación de PET usando 5 tasas de calentamiento a diferentes grados de conversión. Elaboración propia con datos calculados.

La figura 6.36 corresponde a la comparación de los valores de Ea , estimados mediante los tres métodos de cálculo isoconversionales mencionados anteriormente, para la degradación térmica del

PET. Se observa que existe gran coincidencia en los valores aproximados de Ea obtenidos a partir de OFW y KAS, tal y como se encontró para el PP y LDPE, a excepción de cuando la conversión se encuentra en un 90 % de avance. Por otro lado los valores de Ea a diferentes grados de conversión estimados por el método de Friedman tienen una tendencia completamente diferente a la de los otros dos métodos de cálculo. El método de Friedman es un método diferencial en el que se utilizan los valores de la tasa de conversión que es variable para los diferentes valores de α a para un solo valor de β , en tanto que los métodos integrales de OFW y KAS utilizan el valor de la rampa de calentamiento que es un valor constante a diferentes valores de α para la estimación de Ea , razón por la cuál OFW y KAS tienen tendencias similares.

6.6. Estimación del modelo de reacción

6.6.1. Método Integral de Coats-Redfren (CR)

Para poder estimar el modelo de reacción existen diferentes métodos y modelos propuestos. El método de Coats Redfren, representado por la ecuación 4.27, se empleó para estimar los parámetros cinéticos utilizando los modelos teóricos propuestos para la degradación térmica de sólidos que se encuentran listados en la tabla 4.3, usando los datos termogravimétricos obtenidos de forma experimental.

Las energías de activación y sus respectivos coeficientes de correlación a las 5 diferentes rampas de calentamiento empleadas en el análisis termogravimétrico, fueron los resultados que se obtuvieron al emplear el método de CR como método de cálculo para la estimación de parámetros cinéticos en la descomposición térmica de plásticos.

Los gráficos obtenidos a través del método de CR para la degradación térmica del PP, que se encuentran en el apartado de apéndices, figuras F.1 y F.2. Se encontró que los modelos cinéticos que presentan los mayores coeficientes de determinación R^2 son los modelos por orden de reacción (F_n), sin embargo, los valores encontrados para la energía de activación para estos modelos difieren mucho de los resultados obtenidos a través de los métodos isoconversionales.

En la tabla 6.17 se tienen los valores calculados para la energía de activación utilizando los diferentes modelos de reacción y a diferentes tasas de calentamiento. Se encontró que cuando la tasa de calentamiento es igual a 20 Kmin^{-1} se presentan los mayores valores de la energía de activación y cuando se lleva a cabo la degradación térmica del PP a una rampa de calentamiento de 5 Kmin^{-1} , los valores de la energía de activación presentan el valor menor. Se obtuvieron los valores de la desviación estándar para cada modelo de reacción, los cuales van de 8.73 para el modelo de reacción por nucleación tridimensional A3, hasta un valor máximo en la desviación estándar de 46.65 cuando se hizo el cálculo mediante el modelo que representa a la reacción por difusión tridimensional (D3).

Tabla 6.17. Energía de activación y desviación estándar para la degradación térmica del PP a diferentes tasas de calentamiento por el método de Coats-Redfern utilizando diferentes modelos de reacción

Modelo	Ea (kJmol^{-1})					Prom. Ea	ρ	%
	5 Kmin^{-1}	10 Kmin^{-1}	20 Kmin^{-1}	30 Kmin^{-1}	40 Kmin^{-1}			
F1	283.03	313.29	360.79	301.22	330.87	317.84	26.55	8.35
F2	393.47	440.97	504.83	417.39	468.88	445.11	38.95	8.75
F3	393.47	440.97	504.83	417.39	468.88	445.11	38.95	8.75
D1	409.27	445.38	516.44	438.53	468.41	455.61	35.80	7.86
D2	457.36	500.23	578.08	488.69	526.27	510.13	40.55	7.95
D3	515.81	567.35	653.62	549.88	597.88	576.91	46.65	8.09
D4	476.69	522.41	603.04	508.90	549.91	532.19	42.55	8.00
A2	135.66	150.64	174.24	144.42	159.20	152.83	13.19	8.63
A3	86.54	96.42	112.05	92.16	101.98	97.83	8.73	8.93
R1	198.78	216.68	252.06	213.08	227.97	221.715	17.81	8.03
R2	237.67	261.16	302.07	253.70	275.09	265.938	21.73	8.17
R3	252.05	277.66	320.66	268.75	292.70	282.364	23.24	8.23

Elaboración propia con datos calculados

Los valores de la energía de activación calculados en la degradación térmica del PP que más se acercan a los obtenidos por los métodos de Friedman, OFW y KAS corresponden a los calculados mediante los modelos de contracción geométrica R1 (con valores de R^2 entre 0.9857 y 0.9979) y R2 (con valores de R^2 entre 0.9954 y 0.9987). Para estos modelos teóricos se encontraron valores promedios de la energía de activación de 221.715 kJ/mol para (R1) y 265.938 kJ/mol para (R2), con una desviación estándar $\rho = 17.810$ y $\rho = 21.732$ respectivamente.

Los gráficos resultantes de las aproximaciones lineales para la estimación del valor de Ea para la degradación térmica del LDPE por el método de CR, se pueden encontrar en el el apéndice B de la sección de apéndices, figuras F.3 y F.4, presentándose altos valores de R^2 , lo que sugiere que

los modelos representan el comportamiento de la degradación, sin embargo, no se puede saber con exactitud que modelo representa el mecanismo de reacción por el que se lleva a cabo la degradación térmica del LDPE.

En la tabla 6.18 se encuentran los valores correspondientes a las aproximaciones calculadas por el método de CR para estimar el valor de Ea en la degradación térmica del LDPE, empleando los diferentes modelos integrales de reacción listados en la tabla 4.3.

Tabla 6.18. Energía de activación y desviación estándar para la degradación térmica del LDPE a diferentes tasas de calentamiento por el método de Coats-Redfern utilizando diferentes modelos de reacción

Modelo	Ea ($kJmol^{-1}$)					Prom. Ea	ρ	%
	5 $Kmin^{-1}$	10 $Kmin^{-1}$	20 $Kmin^{-1}$	30 $Kmin^{-1}$	40 $Kmin^{-1}$			
F1	309.58	322.82	298.32	360.30	362.65	330.74	26.28	7.95
F2	428.26	450.45	416.23	510.33	511.18	463.29	40.28	8.70
F3	428.26	450.45	416.23	510.33	511.18	463.29	40.28	8.70
D1	449.66	463.42	430.20	509.01	515.66	473.59	33.42	7.06
D2	501.60	518.88	481.09	572.14	578.35	530.41	38.56	7.27
D3	564.59	586.37	543.21	650.14	655.66	600.00	45.34	7.56
D4	522.43	541.19	501.62	597.89	603.87	553.40	40.78	7.37
A2	148.73	155.27	142.92	173.83	174.98	159.15	13.06	8.21
A3	95.11	99.43	91.12	111.67	112.42	101.95	8.66	8.49
R1	218.76	225.58	208.86	248.19	251.49	230.58	16.64	7.21
R2	260.73	270.45	250.08	299.57	302.47	276.66	20.93	7.56
R3	276.24	287.06	265.37	318.75	321.48	293.78	22.59	7.69

Elaboración propia con datos calculados

De acuerdo con los valores aproximados de Ea obtenidos por los métodos isoconversionales descritos anteriormente, los modelos de reacción cuyos valores promedios se aproximan más a los valores de los métodos isoconversionales son el $R1$ (con valores de R^2 entre 0.9852 y 0.9959) y $R2$ (con valores de R^2 entre 0.9943 y 0.9997). Para estos modelos teóricos se encontraron valores promedios de la energía de activación de 230.575 kJ/mol para ($R1$) y 276.661 kJ/mol para ($R2$), con una desviación estándar $\rho = 16.635$ y $\rho = 20.927$ respectivamente.

En los ajustes lineales de la aproximación de la energía de activación utilizando como método de cálculo el método de Coats-Redfern, correspondientes al PET (ver figuras F.5 y F.6), en su mayoría, los modelos presentan un alto coeficiente de determinación, destacándose los modelos por orden de reacción (F_n), los cuales presentan un mejor ajuste lineal.

Aunque la mayoría de los modelos utilizados presentaron un buen ajuste lineal con altos valores de R^2 , el valor promedio de la energía de activación en algunos casos no coinciden con los valores promedios de la energía de activación obtenidos a través de los métodos isoconversionales. Los diferentes valores obtenidos para el valor aproximado de la energía de activación para la degradación térmica del PET se encuentran registrados en la tabla 6.19.

Tabla 6.19. Energía de activación y desviación estándar para la degradación térmica del PET a diferentes tasas de calentamiento por el método de Coats-Redfern utilizando diferentes modelos de reacción

Modelo	E_a ($kJmol^{-1}$)					Prom. E_a	ρ	%
	5 $Kmin^{-1}$	10 $Kmin^{-1}$	20 $Kmin^{-1}$	30 $Kmin^{-1}$	40 $Kmin^{-1}$			
F1	287.29	272.03	287.78	268.86	265.89	276.37	9.32	3.37
F2	408.67	383.55	405.32	374.21	379.76	390.30	13.99	3.58
F3	408.67	383.55	405.32	374.21	379.76	390.30	13.99	3.58
D1	404.57	387.02	410.28	390.10	374.52	393.28	12.78	3.25
D2	455.69	434.92	460.47	435.48	422.08	441.73	14.27	3.23
D3	518.87	493.54	522.06	490.90	481.06	501.28	16.24	3.24
D4	476.55	454.29	480.82	453.79	441.55	461.40	14.90	3.23
A2	137.86	130.16	137.92	128.43	126.86	132.25	4.73	3.57
A3	88.05	82.86	87.97	81.611	80.52	84.20	3.20	3.73
R1	196.46	187.65	199.17	189.05	181.17	190.70	6.45	3.38
R2	238.11	226.49	239.91	225.80	219.94	230.05	7.68	3.34
R3	253.65	240.91	255.06	239.44	234.44	244.70	8.18	3.34

Elaboración propia con datos calculados

Se encontró que para las aproximaciones hechas para el PET, los valores promedios de E_a cuando se emplearon mecanismos de reacción de contracción geométrica $R2$ (presentó valores de R^2 entre 0.978 y 0.9925) y $R3$ (presentó valores de R^2 entre 0.9792 y 0.9938) y el mecanismo por orden de reacción $F1$ (con valores de R^2 entre 0.9900 y 0.9980) cuyos valores se encuentran en la tabla 6.19, son los que más aproximan a los valores promedios obtenidos por los métodos isoconversionales de Friedman, OFW y KAS, de donde se obtuvo que E_a es aproximadamente 222.31 ± 28.19 kJ/mol , 234.85 ± 15.40 kJ/mol y 235.10 ± 15.98 kJ/mol , respectivamente.

6.6.2. Método de Criado 1977

El método de Criado (1977) como se mencionó anteriormente y por recomendación de la ICTAC, es un método que se basa en la comparación de datos experimentales con datos calculados lo cual se logra empleando la ecuación 4.28 y utilizando los modelos de reacción descritos en la tabla 4.3.

Las curvas maestras, donde se hace la comparación de los resultados obtenidos de forma experimental con los calculados a partir de modelos teóricos obtenidas para el PP, LDPE Y PET por el método de Criado 1977 a diferentes rampas de calentamiento, se encuentran en el apéndice F, figuras G.1, G.2 y G.3, respectivamente.

En la figura G.1 se muestran las diferentes curvas maestras, las teóricas empleando los mecanismos de reacción, y la experimental, obtenidas a partir del método de Criado 1977 para el PP.

Se observa claramente que cuando la degradación térmica del PP se lleva a cabo a rampas de calentamiento con valores de 5, 10, 20 y 30 $Kmin^{-1}$ la gráfica coincide en varios puntos de la degradación con el modelo de nucleación (A3) y con el modelo de reacción de primer orden F1. Este comportamiento se aprecia mejor cuando el valor de las rampas de calentamiento son 10 $Kmin^{-1}$ y 20 $Kmin^{-1}$. Sin embargo, cuando el experimento se lleva a cabo a una rampa de calentamiento de 40 $Kmin^{-1}$, no se logra apreciar con claridad a que mecanismo de reacción se aproxima.

En la figura G.2 se presentan los gráficos resultantes de la comparación de la curva maestra obtenida de los datos experimentales de la degradación térmica del LDPE con las curvas maestras obtenidas a partir de los modelos teóricos de los mecanismos de reacción, por el método de Criado a diferentes tasas de calentamiento, se encontró que cuando se utiliza una tasa de calentamiento de 5 y 20 $Kmin^{-1}$, se tiene un comportamiento similar al de difusión tridimensional (D3).

Por otro lado, cuando la degradación térmica del LDPE se lleva a cabo a 10 y 40 K/min , el comportamiento se asemeja más a un mecanismo de reacción de primer orden (F1) y en consecuencia de nucleación tridimensional (A3), ya que ambas curvas se encuentran superpuestas. La comparación entre el método de Criado y los resultados experimentales para la degradación térmica del LDPE a 30 $Kmin^{-1}$, tiene una gran coincidencia con el modelo de reacción de segundo orden (F2) hasta un 60 % de la conversión, para después separarse de este comportamiento.

Para la comparación de las curvas maestras correspondientes al PET, las curvas pertenecientes a

los datos experimentales cuando se emplearon rampas de calentamiento con valores de 5, 10, 20 y 40 k/min , tienen más afinidad a parecerse a un tipo de reacción de segundo orden ($F2$), sin embargo, cuando la degradación térmica del PET se realiza con una rampa de calentamiento con un valor de 30 $Kmin^{-1}$, la curva experimental no se logra percibir claramente si el modelo de reacción es de primer orden ($F1$), de segundo orden ($F2$) o si se comporta como una reacción con nucleación tridimensional ($A3$).

6.7. Selección del modelo de reacción y estimación del factor preexponencial (A)

Existe cierta discrepancia en los resultados obtenidos a partir del empleo de los métodos de Coats-Redfren y el método de Criado ya que no coinciden en la determinación del modelo de reacción, sin embargo, el método de Coats-Redfren tiene altos valores en el coeficiente de determinación y los valores aproximados de la energía de activación coinciden con los valores obtenidos con los métodos isoconversionales. Basándose en esta comparación se puede dilucidar de mejor manera el modelo de reacción que más se adecua a los resultados experimentales. No obstante el método de Criado (1977) únicamente brinda la comparación gráfica que no permite conocer el valor de los coeficientes cinéticos.

Finalmente, para poder encontrar los parámetros cinéticos faltantes, A y $f(\alpha)$, para los métodos isoconversionales de Friedman, OFW y KAS, se utilizaron las aproximaciones derivadas de los resultados obtenidos por el método de CR. En la tabla 6.20 se resumen los valores de los parámetros cinéticos encontrados mediante la aplicación de los métodos de Kissinger, Friedman, OFW, KAS y Coats-Redfren (valores sombreados en gris), además se hizo una comparación con los valores reportados en la literatura.

Se incluyen los valores del factor preexponencial, los cuales se calcularon con el modelo encontrado cuando se empleó el método de Coats-Redfren que más se aproximó a los valores de Ea resultantes en los métodos isoconversionales libres. Se observa claramente que los valores

6.7. SELECCIÓN DEL MODELO DE REACCIÓN Y ESTIMACIÓN DEL FACTOR PREEXPONENCIAL (A)

de la energía de activación calculados a partir de datos experimentales no cambian de forma significativa entre un método y otro, no obstante, los valores del factor de frecuencia difieren de forma significativa, esto debido a que este valor tiene una gran dependencia con el valor de Ea . Los valores de la energía de activación calculados se encuentran dentro del rango de valores reportados por Xu *y col.* (2018), Das y Tiwari (2017) y Diaz Silvarrey y Phan (2016).

Tabla 6.20. Comparación de los parámetros cinéticos estimados, a través de los métodos de Kissinger, Friedman, OFW, KAS, Coats-Redfren con los reportados en la literatura.

Material	Método	$Ea(kJmol^{-1})$	$A(min^{-1})$	$f(\alpha)$	Referencia
PP	Kissinger	182.44	$5.557X10^{12}$	F1	
	Friedman	170.99 – 208.34	$2.917X10^{11} – 1.809X10^{14}$	R2	
	Friedman	110.75			Xu <i>y col.</i> (2018)
	Friedman	124-187	$4.74X10^{07} – 4.98X10^{12}$	R3	Das y Tiwari (2017)
	OFW	158.35 – 193.38	$4.099X10^{04} – 2.448X10^{05}$	R2	
	OFW	110.16			Xu <i>y col.</i> (2018)
	OFW	140-176	$5.77X10^{08} – 9.65X10^{11}$	R3	Das y Tiwari (2017)
	KAS	154.91 – 191.04	$1.186X10^{09} – 1.030X10^{11}$	R2	
	KAS	103.02			Xu <i>y col.</i> (2018)
	KAS	136-173	$3.22X10^{08} – 5.91X10^{11}$	R3	Das y Tiwari (2017)
	KAS	$261.22 \pm 5.13.23$	$3.03X10^{21} \pm 3.7X10^{21}$		Diaz Silvarrey y Phan (2016)
	CR	198.78 – 252.06	$5.511X10^{13} – 2.818X10^{17}$	R1	
	CR	237.67 – 302.07	$2.946X10^{16} – 6.688X10^{20}$	R2	
	CR	108.36	$7.52X10^{07} – 8.40X10^{09}$	R3	Xu <i>y col.</i> (2018)
LDPE	Kissinger	291.77	$1.763X10^{20}$	F1	
	Friedman	205.83 – 290.65	$5.248X10^{13} – 5.830X10^{19}$	R2	
	Friedman	178.68			Xu <i>y col.</i> (2018)
	Friedman	178-256	$2.79X10^{11} – 1.64X10^{17}$	R2	Das y Tiwari (2017)
	OFW	226.26 – 270.46	$3.724X10^{06} – 3.472X10^{07}$	R2	
	OFW	173.45			Xu <i>y col.</i> (2018)
	OFW	165-242	$5.77X10^{10} – 1.78X10^{16}$	R2	Das y Tiwari (2017)
	KAS	225.92 – 271.84	$8.151X10^{13} – 1.920X10^{16}$	R2	
	KAS	174.46			Xu <i>y col.</i> (2018)
	KAS	162-242	$3.67X10^{10} – 1.72X10^{16}$	R2	Das y Tiwari (2017)
	KAS	267.61 ± 3.23	$7.86X10^{19} \pm 5.26X10^{19}$		Diaz Silvarrey y Phan (2016)
	CR	208.86 – 302.47	$1.276X10^{14} – 1.422X10^{17}$	R1	
	CR	250.08 – 321.48	$6.639X10^{16} – 3.127X10^{20}$	R2	
	CR	177.2	$9.54X10^{14} – 7.65X10^{16}$	R2	Xu <i>y col.</i> (2018)
PET	Kissinger	274.43	$1.354X10^{20}$	F1	
	Friedman	195.30 – 273.47	$4.345X10^{13} – 5.252X10^{18}$	R2	
	OFW	225.71 – 257.17	$2.550X10^{06} – 8.442X10^{07}$	R2	
	KAS	227.88 – 258.96	$1.046X10^{14} – 1.581X10^{17}$	R2	
	KAS	197.61 ± 2.27	$4.84X10^{14} \pm 2.30X10^{14}$		Diaz Silvarrey y Phan (2016)
	CR	219.94 – 239.91	$2.589X10^{15} – 2.127X10^{16}$	R2	

Sigue en la página siguiente

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Material	Método	$Ea(kJmol^{-1})$	$A(min^{-1})$	$f(\alpha)$	Referencia
	CR	234.44 – 255.06	2.127×10^{16} – 7.745×10^{17}	R3	

Elaboración propia con datos calculados y revisión de la literatura.

Los valores de Ea estimados en el presente trabajo empleando como métodos de cálculo los métodos isoconversionales y por el método de ajuste de CR son muy similares al reportado por Diaz Silvarrey y Phan (2016), quien utilizó tasas de calentamiento de 5, 10, 20 y 40 $Kmin^{-1}$ en sus análisis termogravimétricos. Por otro lado, los resultados de este trabajo también concuerdan con los reportados por Das y Tiwari (2017), quien utilizó rampas de calentamiento de 5, 10, 15, 20, 30, 40 y 50 $Kmin^{-1}$ en sus análisis termogravimétricos. No obstante, existen diferencias muy notorias entre los resultados obtenidos en el presente estudio con los reportados por Xu *y col.* (2018), es importante mencionar que los análisis termogravimétricos que reporta este autor se llevaron a cabo utilizando rampas de calentamiento de 100, 300 y 500 $Kmin^{-1}$. Otra diferencia que se observa además de la rampa de calentamiento es que Xu *y col.* (2018) reporta haber dado un pretratamiento térmico a sus muestras, que consistió en el secado de los plásticos en un horno a una temperatura de 383.15 K por un lapso de tiempo de 5 horas.

CAPÍTULO 7

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

1. La ONU, a través de su programa para el medio ambiente, insta a los gobiernos a tomar acciones para afrontar el problema de los residuos plásticos. México no cuenta con una ley que regule el uso de los plásticos a nivel federal, sin embargo, algunos estados han tomado acciones al respecto, modificado sus leyes ambientales, poniendo especial énfasis en la regulación de los plásticos de un solo uso.
2. Aunque existen diferentes vías de valorización de los residuos plásticos, resulta de carácter urgente migrar a una economía circular de los materiales plásticos como lo propone la ONU, ya que la economía de tipo lineal que se tiene hasta el momento ha resultado ser ineficiente con consecuencias ambientales de gran preocupación. La recuperación energética a través de procesos termoquímicos resulta ser una prometedora vía para la recuperación de productos de alto valor agregado, sin embargo, técnicas como la pirólisis y gasificación de plásticos aún se encuentran en investigación para su ejecución a gran escala.
3. Para conocer el comportamiento de los plásticos al ser sometidos a un proceso de pirólisis, se caracterizaron las muestras de residuos plásticos de PP, LDPE y PET. En primer lugar se hizo la identificación de las materias primas por la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, donde se constató que la materia prima utilizada corresponde al tipo de plástico que se

eligió para el presente estudio. Esto se logró mediante la comparación de los espectros obtenidos de forma experimental con los reportados en la literatura.

4. Como segunda técnica de caracterización se utilizó el análisis STA, donde se encontró que la rampa de calentamiento tiene gran influencia en las temperaturas características de la reacción, es decir, conforme el valor de la rampa de calentamiento aumentó la temperatura de inicio de la reacción también incrementó. De los tres plásticos analizados, se encontró que el LDPE es el plástico con mayor estabilidad térmica, además de ser el plástico que presentó porcentajes totales de pérdida de masa similares en rampas de calentamiento de 5 a 40 $Kmin^{-1}$.
5. En el análisis DSC se encontraron las temperaturas de las principales transiciones térmicas de los plásticos estudiados. La temperatura a la cual se llevó a cabo la fusión del PP es de 438.5 K , requiriendo una entalpía de fusión de $\Delta H_m = 142.6 J/g$. El LDPE presenta un pico de fusión a la temperatura de 378.05 K y una entalpía de fusión de $\Delta H_m = 207.4 J/g$. Finalmente, para el PET, se encontró que la temperatura de transición vítrea es de 338.58 K , el pico de fusión se presentó a una temperatura de 517.75 K y un requerimiento en la entalpía de fusión de $\Delta H_m = 56.7 J/g$
6. De los experimentos TG-GC/MS se encontró que los productos que se obtienen de la pirólisis del PP, LDPE y PET son potencialmente valorizables.
 - En el análisis cualitativo de los productos de la pirólisis del PP se dilucidó que el componente más abundante fue el 2,4-Dimetil-1-hepteno. Este componente se identificó en los cuatro experimentos de identificación del PP.
 - En los experimentos realizados para el LDPE llevados a cabo utilizando rampas de calentamiento de 10 y 40 $Kmin^{-1}$ con inyecciones de la muestra con una frecuencia de dos minutos, únicamente el 2-Etil-1-dodecanol coincidió en los resultados de ambos experimentos, en tanto que con el experimento donde la inyección se realizó a la máxima tasa de degradación hubieron otros componentes que coincidieron con los dos primeros en peso molecular, pero el programa de identificación mostró componentes diferentes, sin embargo, no se descarta que pueda tratarse de los mismos componentes.

-
- En la identificación de los productos de pirólisis del PET se encontraron coincidencias en la composición de los productos únicamente en los experimentos llevados a cabo con inyecciones constantes de la muestra.
7. En la identificación de componentes de cualquier muestra por la técnica de TG-GC/MS, resulta crucial que tanto la salida del horno, la línea de transferencia y la columna de separación se encuentren en buen estado y libres de cualquier contaminación, de lo contrario los resultados a obtenerse presentarán discrepancias o serán erróneos, o bien se perderá información valiosa para el análisis como lo que sucedió en el análisis a la máxima tasa de descomposición del PET.
 8. El estudio de la cinética de reacciones representa un reto importante en las estrategias de tratamiento termoquímico de los plásticos de desecho, ya que en la degradación térmica de plásticos después de iniciada la reacción, pueden presentarse reacciones subsecuentes que hoy en día no es posible determinar; no obstante, es posible estimar parámetros cinéticos mediante métodos empíricos que ayudan a comprender un poco más la forma en que se da la reacción.
 9. Para poder estudiar las reacciones que se presentan en la degradación térmica de plásticos de forma más detallada, se requieren corridas experimentales en el STA tanto dinámicas utilizando rampas de calentamiento bajas, por ejemplo 1 Kmin^{-1} , así como programaciones isotérmicas, sin embargo, este tipo de experiencias consumen una gran cantidad de tiempo, por lo que están más allá de los objetivos de este proyecto.
 10. Al analizar los resultados obtenidos para la estimación de los parámetros cinéticos, se encontró que los modelos isoconversionales arrojan resultados en el valor de la energía de activación muy similares. A través del método de CR se estimaron los modelos de reacción. Se encontró que para el PP y el LDPE, los modelos de reacción con los que más se ajustan los valores de Ea en comparación con los modelos isoconversionales son los de contracción geométrica R1 y R2. Para el PET, los valores estimados de Ea que más coinciden con los obtenidos a través de los métodos isoconversionales son los calculados utilizando los modelos R2 y R3 y el modelo por orden de reacción F1.
 11. Tomando en consideración el punto anterior, se estimó el valor de Ea y A en la degradación

térmica del PP, LDPE y PET a diferentes grados de conversión y utilizando diferentes métodos empíricos para su aproximación.

- De los tres plásticos estudiados, se encontró que para que se lleve a cabo la disociación del PP debida a la temperatura, se requiere una energía de activación menor en comparación con la requerida para el LDPE y PET. Tomando un valor promedio de $185.462 \pm 8.358 \text{ kJ/mol}$ utilizando como método de cálculo el método de OFW, en tanto que la requerida para romper los enlaces del LDPE y el PET cuyos valores se estimaron en $258.424 \pm 12.610 \text{ kJ/mol}$ y $234.853 \pm 15.396 \text{ kJ/mol}$, respectivamente, mediante el mismo método de cálculo. Además, se encontró que dependiendo del avance de la reacción se tienen diferentes valores de Ea , sin embargo, estos no varían en gran manera.

- Aunque los valores de Ea no varían de forma significativa entre los métodos de cálculo isoconversionales, no ocurre lo mismo con los valores del factor de frecuencia A , pues éste depende grandemente del método utilizado para su aproximación y del modelo de reacción empleado.

12. Este trabajo es el preámbulo a la valorización sostenible de plásticos de desecho más abundantes en México y el planeta. El siguiente paso será la degradación de plásticos de desecho mediante el proceso de gasificación, esperando obtener moléculas más ligeras que puedan ser empleadas en otros procesos de producción como materias primas o en vectores energéticos. La termodisociación deberá realizarse empleando una fuente de energía renovable, siendo una buena opción la energía solar concentrada, con la cual es posible obtener elevadas temperaturas.
13. Incluso si fuera posible lograr una valorización eficiente de los residuos plásticos a mediano plazo, es crucial que los seres humanos cambiemos nuestros patrones de consumo y dejemos de arrebatarnos a la madre naturaleza los recursos como si estos fueran infinitos. Es urgente un cambio de paradigma de tal forma que seamos imitadores de la naturaleza y no devastadores, para poder coexistir en armonía.

- Abdel-Hamid, H. (2005). Effect of electron beam irradiation on polypropylene films—dielectric and ft-ir studies. *Solid-State Electronics* **49**, 1163–1167. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2005.03.025>.
- Aboulkas, A., El harfi, K., El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. part i: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management* **51**, 1363–1369. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.017>.
- Aflori, M., Drobot, M. (2015). 2 - Modification of polyethylene terephthalate, en: Visakh, P., Liang, M. (Eds.), *Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*. William Andrew Publishing, Oxford, pp. 15–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31306-3.00002-6>.
- Agboola, O., Sadiku, R., Mokrani, T., Amer, I., Imoru, O. (2017). 4 - polyolefins and the environment, en: Ugbolue, S.C. (Ed.), *Polyolefin Fibres (Second Edition)*. Woodhead Publishing. The Textile Institute Book Series, Second edition edición. pp. 89–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101132-4.00004-7>.
- Al-Sabagh, A., Yehia, F., Eshaq, G., Rabie, A., ElMetwally, A. (2016). Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum* **25**, 53 – 64. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>.

- Al-Salem, S. (2019). 9 - kinetic studies related to polymer degradation and stability, en: Al-Salem, S. (Ed.), *Plastics to Energy*. William Andrew Publishing. Plastics Design Library, pp. 233 – 268. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00009-1>.
- Al-Salem, S., Lettieri, P., Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (psw): A review. *Waste Management* **29**, 2625–2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>.
- Ansah, E., Wang, L., Shahbazi, A. (2016). Thermogravimetric and calorimetric characteristics during co-pyrolysis of municipal solid waste components. *Waste Management* **56**, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.015>.
- Anuar Sharuddin, S.D., Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., Aroua, M.K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* **115**, 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.
- Arrieta, M., López, J., Ferrándiz, S., Parres, F. (2013). Aplicación de modelos matemáticos para el estudio de degradación térmica de polímeros. *Modelling in Science Education and Learning* **6**, 119. <https://doi.org/10.4995/mse1.2013.1989>.
- Asensio, R., Moya, M., Roja, J., Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by atr-ftir spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry* **395**, 2081–96. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3201-2>.
- Aurisano, N., Weber, R., Fantke, P. (2021). Enabling a circular economy for chemicals in plastics. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **31**, 100513. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100513>.
- Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F. (2017). Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Marine Environmental Research* **128**, 2 – 11. Blue Growth and Marine Environmental Safety. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>.
- Axelsson, C., Sebille, E.V. (2017). Prevention through policy: Urban macroplastic leakages to the

- marine environment during extreme rainfall events. *Marine Pollution Bulletin* **124**, 211 – 227. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.024>.
- Aznar, N.L. (2013). *Predicción del comportamiento de degradación térmica de plásticos industriales y sus residuos como vía de revalorización*. Tesis de doctorado. Universitat Politècnica de València. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/32825>.
- Ballice, L., Reimert, R. (2002). Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (pp), atactic-polypropylene (app) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **41**, 289–296. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00144-1](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00144-1).
- Barot, A.A., Tirth M Panchal, A.P.C.M.P. (2019). Polyester the workhorse of polymers: A review from synthesis to recycling. *Scholars Research Library* **11**, 19.
- Beck, K.R., Korsmeyer, R., Kunz, R.J. (1984). An overview of the glass transition temperature of synthetic polymers. *Journal of Chemical Education* **61**, 668. <https://doi.org/10.1021/ed061p668>.
- Bellon Hernandez, O., Munoz, E. (2017). Obtención de modelo dinámico del proceso de pirólisis de polímeros utilizando datos de una termogravimetría. *Revista Politécnica* **13**, 53–64. <https://doi.org/10.33571/rpolitec.v13n25a4>.
- Beyler, C.L., Hirschler, M.M. (2002). Thermal decomposition of polymers. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* **2**, 111–131.
- Bhowmik, R., Sihni, S., Varshney, V., Roy, A.K., Vernon, J.P. (2019). Calculation of specific heat of polymers using molecular dynamics simulations. *Polymer* **167**, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.013>.
- Bonanno, G., Orlando-Bonaca, M. (2018). Ten inconvenient questions about plastics in the sea. *Environmental Science and Policy* **85**, 146 – 154. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.04.005>.

REFERENCIAS

- Brown, T., LeMay, H., Bursten, B., Burdge, J. (2004). *Química: la Ciencia Central*. Pearson Educación, Pearson Educación.
- Campo, E.A. (2008). 3 - thermal properties of polymeric materials, en: Campo, E.A. (Ed.), *Selection of Polymeric Materials*. William Andrew Publishing, Norwich, NY. Plastics Design Library, pp. 103–140.
- Cerdá, Emilio y Khalilova, A. (2016). Economía circular. *Economía Industrial* **401** (3), 11 – 20.
- Chabuka, B.K., Kalivas, J.H. (2020). Application of a hybrid fusion classification process for identification of microplastics based on fourier transform infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **74**, 1167–1183. <https://doi.org/10.1177/0003702820923993>.
- Chowlu, A.C.K., Reddy, P.K., Ghoshal, A. (2009). Pyrolytic decomposition and model-free kinetics analysis of mixture of polypropylene (pp) and low-density polyethylene (ldpe). *Thermochimica Acta* **485**, 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.12.004>.
- Corcoran, P., Jazvac, K., Ballent, A. (2018). Plastics and the anthropocene, en: Dellasala, D.A., Goldstein, M.I. (Eds.), *Encyclopedia of the Anthropocene*. Elsevier, Oxford, pp. 163–170. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.10000-X>.
- Coreño-Alonso, J., Méndez-Bautista, M.T. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación Química* **21**, 291–299. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30098-3](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30098-3).
- Cortéz, P.M.M. (2017). *Espectroscopía de Infrarrojo para todos ...y 51 espectros de alimentos consumidos en México*. Recuperado de <https://ciatej.mx/files/divulgacion/divulgacion5a43b7c09fdc1.pdf>. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A. C. Accesado el 25 de Enero del 2021.
- Cowger, W., Zacharias Steinmetz, A.G., Hannah Hapich, J.L., Hannah De Frond, K.M., Chelsea Rochman, S.P., Herodotou, O. (2020). Open specy: Analyze, process, identify, and share, raman and ftir spectra. version 0.9.1. Accesado el 29 de Abril del 2021.

- Crawford, C.B., Quinn, B. (2017a). 1 - the emergence of plastics, en: Crawford, C.B., Quinn, B. (Eds.), *Microplastic Pollutants*. Elsevier, pp. 1 – 17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00001-3>.
- Crawford, C.B., Quinn, B. (2017b). 10 - microplastic identification techniques, en: Crawford, C.B., Quinn, B. (Eds.), *Microplastic Pollutants*. Elsevier, pp. 219–267. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00010-4>.
- Das, P., Tiwari, P. (2017). Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. *Thermochimica Acta* **654**, 191 – 202. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.001>.
- David, M.E. (2017). Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. *Recycling* **2**, 24. <https://doi.org/10.3390/recycling2040024>.
- Diaz Silvarrey, L., Phan, A. (2016). Kinetic study of municipal plastic waste. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, 16352 – 16364. Special Issue: Hydrogen and Fuel Cell Developments: A special issue on the 8th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection (SEEP 2015), 11–14 August 2015, Paisley, Scotland, UK. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.202>.
- Dubdub, I., Al-Yaari, M. (2021). Thermal behavior of mixed plastics at different heating rates: I. pyrolysis kinetics. *Polymers* **13**. <https://doi.org/10.3390/polym13193413>.
- Durán-Romero, G. (2019). España 2018. Un balance. Progresando hacia un modelo de economía circular. *Economistas. Colegio de Economistas de Madrid* **162-163**, 211–215.
- Edmondson, S., Gilbert, M. (2017). Chapter 2 - the chemical nature of plastics polymerization, en: Gilbert, M. (Ed.), *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, Eighth edition edición. pp. 19–37. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00002-5>.
- Fang, J., Zhang, L., Sutton, D., Wang, X., Lin, T. (2012). Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres. *Journal of Nanomaterials* **2012**. <https://doi.org/10.1155/2012/382639>.

- Fivga, A., Dimitriou, I. (2018). Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment. *Energy* **149**, 865–874. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.094>.
- Flynn, J. (1983). The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. *Journal of thermal analysis* **27**, 95–102. <https://doi.org/10.1007/BF01907325>.
- Gilbert, M. (2017). Chapter 4 - relation of structure to thermal and mechanical properties, en: Gilbert, M. (Ed.), *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, Eighth edition edición. pp. 59–73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00004-9>.
- Groenewoud, W. (2001). Chapter 1 - differential scanning calorimetry, en: Groenewoud, W. (Ed.), *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 10 – 60. <https://doi.org/10.1016/B978-044450604-7/50002-9>.
- Gulmine, J., Janissek, P., Heise, H., Akcelrud, L. (2002). Polyethylene characterization by ftir. *Polymer Testing* **21**, 557–563. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00124-6).
- Gushue, J.N. (2013). Chapter 11 - principles and applications of gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry, en: Ferrer, I., Thurman, E.M. (Eds.), *Advanced Techniques in Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS–MS and GC–TOF–MS) for Environmental Chemistry*. Elsevier. volumen 61 de *Comprehensive Analytical Chemistry*, pp. 255–270. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62623-3.00011-3>.
- Han, Z., Fina, A. (2011). Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science* **36**, 914–944. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>.
- Hedrick, S.A., Chuang, S.S. (1998). Temperature programmed decomposition of polypropylene: in situ ftir coupled with mass spectroscopy study. *Thermochimica Acta* **315**, 159–168. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00283-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00283-4).
- Honus, S., Kumagai, S., Molnár, V., Fedorko, G., Yoshioka, T. (2018). Pyrolysis gases produced

- from individual and mixed pe, pp, ps, pvc, and pet—part ii: Fuel characteristics. *Fuel* **221**, 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.075>.
- INECC (2020). Panorama general de las tecnologías de el reciclaje de plásticos en México y en el mundo. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/608513/892020_documento_plastico.pdf. Accesado el 26 de Octubre de 2021.
- INSP (2020). Impuesto al refresco. Recuperado de <https://www.insp.mx/epppo/blog/2946-imp-refresco.html>. Accesado el 19 de Octubre de 2021.
- Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K., Karapanagioti, H., Geraga, M., Zeri, C., Papathanassiou, E., Galgani, F., Papatheodorou, G. (2016). The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An atr-ftir based approach. *Scientific Reports* **6**, 23501. <https://doi.org/10.1038/srep23501>.
- J. Sheehan, R. (2011). Terephthalic Acid, dimethyl terephthalate, and isophthalic acid. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. capítulo 3. https://doi.org/10.1002/14356007.a26_193.pub2.
- Jenekhe, S., Lin, J., Sun, B. (1983). Kinetics of the thermal degradation of polyethylene terephthalate. *Thermochimica Acta* **61**, 287–299. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80283-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80283-4).
- Jiménez, C.M.B. (2019). *Estudio de desgasificación en materiales plásticos para un portalámparas de iluminación automotriz*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Kartalis, C., Papaspyrides, C., Pfaendner, R., Hoffmann, K., Herbst, H. (2000). Mechanical recycling of post-used hdpe crates using the restabilization technique. ii: Influence of artificial weathering. *Journal of Applied Polymer Science* **77**, 1118 – 1127. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000801\)77:5<1118::AID-APP20>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000801)77:5<1118::AID-APP20>3.0.CO;2-J).
- Kaza, S., Yao, L.C., Bhada-Tata, P., Woerden, F.V. (2018). *What a Waste 2.0*. Recuperado de

- <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317>. Número 30317 en World Bank Publications, The World Bank.
- Kong, Y., Hay, J. (2002). The measurement of the crystallinity of polymers by dsc. *Polymer* **43**, 3873–3878. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00235-5).
- Król-Morkisz, K., Pielichowska, K. (2019). 13 - thermal decomposition of polymer nanocomposites with functionalized nanoparticles, en: Pielichowski, K., Majka, T.M. (Eds.), *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*. Elsevier. Micro and Nano Technologies, pp. 405–435. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814064-2.00013-5>.
- Kusch, P. (2017). Chapter 7 - Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (py-gc/ms), en: Rocha-Santos, T.A., Duarte, A.C. (Eds.), *Characterization and Analysis of Microplastics*. Elsevier. volumen 75 de *Comprehensive Analytical Chemistry*, pp. 169–207. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.003>.
- Lagrille, C., Natalie, M. (2015). Estudio de las variables de operación del proceso de pirólisis catalítica de polietileno. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
- Lanyi, F.J., Wenzke, N., Kaschta, J., Schubert, D.W. (2020). On the determination of the enthalpy of fusion of -crystalline isotactic polypropylene using differential scanning calorimetry, x-ray diffraction, and fourier-transform infrared spectroscopy: An old story revisited. *Advanced Engineering Materials* **22**, 1900796. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adem.201900796>.
- LGPGIR (2003). Ley general para la Prevención y Gestión integral de los Residuos. Última reforma publicada dof 18-01-2021. Recuperado de <http://www.diputados.gob.mx/leyesbiblio/pdf/263180121.pdf>. Accesado el 12 de Octubre de 2021.
- Li, J., Gu, J.D., Pan, L. (2005). Transformation of dimethyl phthalate, dimethyl isophthalate and dimethyl terephthalate by rhodococcus rubber sa and modeling the processes using the modified

- gompertz model. *International Biodeterioration and Biodegradation* **55**, 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2004.12.003>.
- Lide, D. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Número v. 85 en CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed, Taylor & Francis.
- Lili Fuhr, M.F. (2020). Atlas del plástico, datos y cifras sobre el mundo de los polímeros sintéticos 2020. Recuperado de https://mx.boell.org/sites/default/files/2021-04/web_atlas_plasticos_mexico04.pdf. Accesado el 28 de Octubre de 2021.
- Lopes, C.M., Felisberti, M.I. (2004). Thermal conductivity of pet/(ldpe/ai) composites determined by mdsc. *Polymer Testing* **23**, 637 – 643. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2004.01.013>.
- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M. (2018). Recent advances in the gasification of waste plastics. a critical overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **82**, 576 – 596. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.032>.
- Lopez, G., Erkiaga, A., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M. (2015). Effect of polyethylene co-feeding in the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel* **153**. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.006>.
- Maier, C., Calafut, T. (1998). 1 - chemistry, en: Maier, C., Calafut, T. (Eds.), *Polypropylene*. William Andrew Publishing, Norwich, NY. *Plastics Design Library*, pp. 3–9. <https://doi.org/10.1016/B978-188420758-7.50006-0>.
- Maraschin, N. (2001). Ethylene Polymers, LDPE. American Cancer Society. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst121>.
- McKeen, L. (2018). 2 - introduction to plastics and polymers, en: McKeen, L. (Ed.), *The Effect of Sterilization Methods on Plastics and Elastomers (Fourth Edition)*. William Andrew Publishing. *Plastics Design Library*, Fourth edition edición. pp. 41–61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814511-1.00002-0>.

- Mecozzi, M., Pietroletti, M., Monakhova, Y.B. (2016). Ftir spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: Application to monitoring studies. *Marine Pollution Bulletin* **106**, 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.012>.
- Menczel, J.D., Judovits, L., Prime, R.B., Bair, H.E., Reading, M., Swier, S. (2009). Differential Scanning Calorimetry (DSC). John Wiley and Sons, Ltd. capítulo 2. pp. 7–239. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch2>.
- Miandad, R., Barakat, M., Aburiazaza, A.S., Rehan, M., Ismail, I., Nizami, A. (2017). Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration and Biodegradation* **119**, 239–252. Environmental Biotechnologies for Sustainable Development (EBSuD). <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>.
- Moad, G., Solomon, D.H. (2005). 3 - initiation, en: Moad, G., Solomon, D.H. (Eds.), *The Chemistry of Radical Polymerization (Second Edition)*. Elsevier Science Ltd, Amsterdam, Second edition edición. pp. 49–166. <https://doi.org/10.1016/B978-008044288-4/50022-4>.
- NIST (2018). Libro del web de química del national institute of standards and technology NIST.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. Wiley InterScience electronic collection, Wiley.
- ONU, M. (2018a). El estado de los plásticos. perspectiva del día mundial del medio ambiente 2018. Recuperado de https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25513/state_plastics_wed_sp.pdf?isallowed=ysequence=5. Accesado el 16 de Octubre de 2021.
- ONU, M. (2018b). Plásticos de un solo uso. una hoja de ruta para la sostenibilidad. Recuperado de <https://www.unep.org/es/resources/informe/plasticos-de-un-solo-uso-una-hoja-de-ruta-para-la-sostenibilidad>. Accesado el 18 de Octubre de 2021.
- Pereira, A.P., Silva, M., Jr, Paula, A., Tommasini, F. (2017). Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. *Materials Research* **20**, 411–420. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0734>.

- PlasticsEurope, A.o.p.M. (2020). Plastics the facts 2020. an analysis of european plastics production, demand and waste data. Recuperado de [https : //www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020](https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020). Accesado el 16 de Julio de 2021.
- PNUMA, M. (2020). Financiando la circularidad: Desmitificando las finanzas para economías circulares. Recuperado de [https : //www.unepfi.org/wordpress/wp-content/uploads/2021/04/circular-economy-report-2020-esp.pdf](https://www.unepfi.org/wordpress/wp-content/uploads/2021/04/circular-economy-report-2020-esp.pdf). Accesado el 25 de Octubre de 2021.
- Posch, W. (2011). 3 - polyolefins, en: Kutz, M. (Ed.), *Applied Plastics Engineering Handbook*. William Andrew Publishing, Oxford. Plastics Design Library, pp. 23-48. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10003-0>.
- Prime, R.B., Bair, H.E., Vyazovkin, S., Gallagher, P.K., Riga, A. (2009). Thermogravimetric Analysis (TGA). John Wiley and Sons, Ltd. capítulo 3. pp. 241-317. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch3>.
- Primpeke, S., Wirth, M., Lorenz, C., Gerdts, G. (2018). Reference database design for the automated analysis of microplastic samples based on fourier transform infrared (ftir) spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **410**. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1156-x>.
- Pudack, C., Stepanski, M., Fässler, P. (2020). Pet recycling – contributions of crystallization to sustainability. *Chemie Ingenieur Technik* **92**, 452-458. <https://doi.org/10.1002/cite.201900085>.
- Ray, S., Cooney, R.P. (2018). Chapter 9 - thermal degradation of polymer and polymer composites, en: Kutz, M. (Ed.), *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition)*. William Andrew Publishing, Third edition edición. pp. 185-206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00009-5>.
- Ray, S., Ralph, P. (2018). *and Polymer Composites*. Elsevier Inc.. third edit edición. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00009-5>.

REFERENCIAS

- Robertson, G. (2014). Food packaging, en: Van Alfen, N.K. (Ed.), *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*. Academic Press, Oxford, pp. 232–249. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52512-3.00063-2>.
- Rockwood, A.L., Kushnir, M.M., Clarke, N.J. (2018). 2 - mass spectrometry, en: Rifai, N., Horvath, A.R., Wittwer, C.T. (Eds.), *Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry*. Elsevier, pp. 33 – 65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816063-3.00002-5>.
- Roine, A., Mansikka-aho, Jarkko; Björklund, P., Jussi-PekkaKentala; Lamberg, P., Talonen, T. (1974-2006). HSC Chemistry 6 (v. 6.00).
- Ronca, S. (2017). Chapter 10 - polyethylene, en: Gilbert, M. (Ed.), *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, Eighth edition edición. pp. 247–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4>.
- Ríos, L., Muñoz, P., Giraldo, J., Gaviria, G., Rojas, A., Mantilla, J. (2013). Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín* **12**, 113–129. <https://doi.org/10.22395/rium.v12n23a9>.
- Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G.S., Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—tga. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **98**, 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
- Sarker, M., Rashid, M.M., Rahman, M.S. (2012). Low density polyethylene (ldpe) waste plastic transformation into renewable heavy fuel using thermal cracking. *World Environment* **2**, 140–147. <https://doi.org/10.5923/j.env.20120206.06>.
- Schebor, C.C. (2000). *Estudios sobre la transición vítrea y la estabilidad de biomateriales de baja humedad*. Tesis de doctorado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. <http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis3227schebor.pdf>. Accesado el 04 de Enero de 2022.

- SEMARNAT (2018). Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales, indicadores clave, de desempeño ambiental y de crecimiento verde. Recuperado de https://apps1.semarnat.gob.mx/8443/dgeia/informe18/tema/pdf/informe2018gmx_web.pdf. Accesado el 16 de Julio de 2019.
- SEMARNAT (2019). Visión nacional hacia una gestión sustentable: Cero residuos. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/435917/vision_nacional_cero_residuos_6_feb_2019.pdf. Accesado el 09 de Julio de 2019.
- SEMARNAT (2020). Diagnóstico básico para la gestión integral de los residuos. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/dbgir_15_mayo_2020.pdf. Accesado el 28 de Octubre de 2021.
- Shrivastava, A. (2018a). 1 - Introduction to plastics engineering, en: Shrivastava, A. (Ed.), *Introduction to Plastics Engineering*. William Andrew Publishing. Plastics Design Library, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00001-0>.
- Shrivastava, A. (2018b). 2 - Polymerization, en: Shrivastava, A. (Ed.), *Introduction to Plastics Engineering*. William Andrew Publishing. Plastics Design Library, pp. 17–48.
- Sierra, N., Plazas, C., Guillén, L., Rodríguez, P. (2010). Protocolo para el control de calidad de envases de plástico, utilizados en la industria farmacéutica, de cosméticos y de alimentos. *Revista Colombiana de Ciencias Químico - Farmacéuticas* **39**, 149–167.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education* **39**, 546. <https://doi.org/10.1021/ed039p546>.
- Singh, A., Singh, S., Soni, P.K., Mukherjee, N. (2020). Non-isothermal thermogravimetric degradation kinetics, reaction models and thermodynamic parameters of vinylidene fluoride based fluorinated polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **59**, 1–24. <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1679986>.

REFERENCIAS

- Singh, B., Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* **93**, 561–584. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>.
- Singh, R., Ruj, B., Sadhukhan, A., Gupta, P. (2019). Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism. *Journal of Environmental Management* **239**, 395–406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.067>.
- Skoog, D., Crouch, S., Holler, F., Anzures, M. (2008a). *Principios de analisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning.
- Skoog, D., Crouch, S., Holler, F., Anzures, M. (2008b). *Principios de analisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning.
- Song, H., JIN, R., KANG, M., Chen, J. (2013). Progress in synthesis of ethylene glycol through c1 chemical industry routes. *Chinese Journal of Catalysis* **34**, 1035–1050. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60529-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60529-4).
- Supriyanto, Ylivero, P., Richards, T. (2021). Gaseous products from primary reactions of fast plastic pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **158**, 105248. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105248>.
- Tavares, R., Ramos, A., Rouboa, A. (2018). Microplastics thermal treatment by polyethylene terephthalate-biomass gasification. *Energy Conversion and Management* **162**, 118 – 131. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.001>.
- UNEP/EA.4/Res.9 (2019). Resolución aprobada por la Asamblea de las Naciones Unidas sobre el medio ambiente el 15 de marzo de 2019. Recuperado de <https://undocs.org/es/UNEP/EA.4/Res.9>. Accesado el 27 de Octubre de 2021.
- Van Leeuwen, P. (2016). Homogeneous metal catalysis: An undergraduate introduction, en: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11101-1>.

- Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N. (2011). Ictac kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta* **520**, 1 – 19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- Wade, L.G. (2018). Ethylene glycol, properties, uses & structure. Recuperado de <https://www.britannica.com/science/ethylene-glycol>. Accesado el 02 de Marzo de 2021.
- Wendlandt, W., Gallagher, P. (1981). Chapter 1 - instrumentation, en: TURI, E.A. (Ed.), *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Academic Press, pp. 1 – 90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-703780-6.50006-7>.
- Wenzel, T. (2020). Introduction to infrared spectroscopy. Recuperado de <https://chem.libretexts.org/@go/page/111678>. Accesado el 06 de Abril de 2021.
- Witkowski, A., Stec, A.A., Hull, T.R. (2016). Thermal Decomposition of Polymeric Materials. Springer New York, New York, NY. pp. 167–254. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2565-0_7.
- Wypych, G. (2012a). Ldpe low density polyethylene, en: Wypych, G. (Ed.), *Handbook of Polymers*. Elsevier, Oxford, pp. 172–177. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-47-8.50058-8>.
- Wypych, G. (2012b). Pet poly(ethylene terephthalate), en: Wypych, G. (Ed.), *Handbook of Polymers*. Elsevier, Oxford, pp. 385–390. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-47-8.50116-8>.
- Wypych, G. (2012c). Pp polypropylene, en: Wypych, G. (Ed.), *Handbook of Polymers*. Elsevier, Oxford, pp. 479–486. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-47-8.50144-2>.
- Xu, F., Wang, B., Yang, D., Hao, J., Qiao, Y., Tian, Y. (2018). Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by tg-ftir: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis. *Energy Conversion and Management* **171**, 1106 – 1115. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.047>.

REFERENCIAS

- Zaferani, S.H. (2018). 1 - introduction of polymer-based nanocomposites, en: Jawaid, M., Khan, M.M. (Eds.), *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*. Woodhead Publishing. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, pp. 1–25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102262-7.00001-5>.
- Çit, , Sinağ, Ali; Yumak, T., Uçar, Suat; Misirlioğlu, Z., Canel, M. (2010). Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and pet. *Polymer bulletin (Berlin. Print)* **64**, 817–834. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0225-x>.

APÉNDICE A

AVANCES EN LA REGULACIÓN ESTATAL EN MATERIA DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Tabla A.1. Avances en la regulación estatal en materia de residuos plásticos.

Estado	Marco regulatorio	Fecha de publicación	Medidas
Baja California	Decreto No. 276 mediante el cual se aprueba la reforma a los artículos 8 y 141 de la Ley de Protección al Ambiente para el Estado de Baja California.	23 de febrero de 2019	Se prohíbe la venta de plásticos de un solo uso en comercios y autoservicios.
		-	Plazo máximo: 22 de febrero de 2020.
Baja California Sur	Ley de Equilibrio Ecológico y Protección del Ambiente del Estado de Baja California Sur Artículos: 1° Fracción VIII, 2° Fracción V a XXI, 3° Fracción VII, 4° Fracción XVIII y 77 BIS, 77 TER.	18 de julio de 2018	Restricción definitiva de venta de bolsas plásticas, unicel y popotes plásticos.
Chihuahua	Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos del Estado de Chihuahua Artículos: 21 Fracción IX y 22 Fracción X.	29 de agosto de 2018	Utilizar únicamente materiales biodegradables en las bolsas plásticas que se distribuyan al consumidor final.
		-	Plazo máximo: 29 de agosto de 2019.

Sigue en la página siguiente

APÉNDICE A. AVANCES EN LA REGULACIÓN ESTATAL EN MATERIA DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Estado	Marco regulatorio	Fecha de publicación	Medidas
Ciudad de México	Ley de Residuos Sólidos del Distrito Federal.	25 de junio de 2019	Prohibición en la comercialización, distribución, y entrega de bolsas de plástico al consumidor, en los puntos de venta, excepto si son compostables. 2.- La comercialización, distribución, y entrega de cubiertos, popotes, bastoncillos para hisopos de algodón, globos y varillas para globos, vasos y sus tapas, charolas para transportar alimentos, excepto los que sean compostables. Plazo máximo: 15 de enero del 2020.
Coahuila de Zaragoza	Decreto No. 187-18 del Congreso del Estado Independiente, Libre y Soberano de Coahuila de Zaragoza.	16 de diciembre de 2018	Se restringe la venta de bolsas plásticas y contenedores de EPS, así como de popotes plásticos en supermercados, tiendas de autoservicio, farmacias, tiendas de conveniencia, mercados y restaurantes. Plazo máximo: 1 de enero de 2020.
Colima	Decreto Número 114 Por el que se reforman la Fracción XXV BIS del Artículo 3°, La Fracción XIV del Artículo 25 y El Artículo 26BIS, Todos de la Ley de Residuos Sólidos del Estado de Colima.	14 de septiembre de 2019	Prohibición de cualquier tipo de plásticos de un solo uso para fines de envoltura, carga o traslado de productos o mercancías, incluyendo sus similares de EPS. Plazo máximo: 13 de septiembre de 2020.
Durango	Ley de Gestión Ambiental Sustentable para el Estado de Durango. Artículo: 5° Fracción XXXIX y Fracción XL.	17 de noviembre de 2019	Prevenir, controlar y abatir la contaminación por el uso de bolsas de plástico de uso único, así como del EPS que se entreguen a título gratuito.
Hidalgo	Decreto Número 178 que reforma diversas disposiciones de la Ley de Prevención y Gestión Integral de Residuos del Estado de Hidalgo Art. 44 Fracción XVI.	15 de abril de 2019	Prohibición de plásticos de un solo uso, en supermercados, en comercios en general y establecimientos donde se comercialicen alimentos y bebidas, para fines de envoltura, transportación, carga o traslado de productos o mercancías. Plazo máximo: 15 de octubre de 2019.
Jalisco	Norma Ambiental Estatal NAESEMADET-010/2019		Establece los criterios y especificaciones técnicas ambientales para la producción de bolsas de plástico para acarreo y popotes de un solo uso que vayan a ser distribuidas y/o comercializadas. ^{em} el Estado de Jalisco.
Michoacán	Decreto Artículo Primero. Se expide la Ley para la Prevención y Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos y de Manejo Especial para el Estado de Michoacán de Ocampo. Artículo 1º Fracción XIV	11 de octubre de 2018.	Prohibición de gradual del uso de bolsas, popotes de plástico y uniceL. Plazo máximo: 11 de enero de 2019.

Sigue en la página siguiente

Estado	Marco regulatorio	Fecha de publicación	Medidas
Nayarit	Decreto que reforma y adiciona diversas disposiciones de la Ley Estatal de Equilibrio Ecológico y Protección al Medio Ambiente del Estado de Nayarit.	3 de junio de 2019	Promoverá que sea obligatorio el uso de bioplásticos que permitan pronta degradación.
Nuevo León	Ley Ambiental del Estado de Nuevo León. Reforma a los Artículos 168 y 168 BIS	10 de mayo de 2019	Prohíbe la venta de bolsas y uso de popotes elaborados con LDPE, LLDPE, HDPE, PP, polímero de plástico y cualquier otro de sus derivados. Plazo máximo: 25 de enero de 2020.
Oaxaca	Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos Sólidos artículo 4; se adicionan una Fracción XXIX al Artículo 8; y los párrafos segundo y tercero al Artículo 28; se reforma el Artículo 68; se adicionan el Artículo 68 bis; y las Fracciones XI y XII al Artículo 98; se reforma el Artículo 99; y la Fracción I del Artículo 107	11 de abril de 2019	Se prohíbe el obsequio, venta o entrega al consumidor final de bolsas de plástico y uso de popotes que sean elaboradas con LDPE, LLDPE, HDPE, PP, polímero de plástico y cualquier otro de sus derivados.
Puebla	Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos Sólidos Urbanos y de Manejo Especial para el Estado de Puebla. Artículo 40 Bis.	12 de julio de 2019	Se prohíbe a los establecimientos el uso y entrega de bolsas de plástico, para transportación, carga o traslado de productos o mercancías. Plazo máximo: 1 de mayo de 2021.
Querétaro	Ley de Prevención y Gestión Integral de Residuos del Estado de Querétaro. Título Cuarto de la Generación de Residuos. Capítulo I de las Obligaciones Generales. Artículo 44. Fracción XIV	18 de octubre de 2019	Queda prohibida la venta, facilitación y obsequio de bolsas de plástico desechable para acarreo, así como de popotes. Plazo máximo: 18 de octubre de 2020.
Quintana Roo	Ley para la Prevención, Gestión Integral y Economía Circular de los Residuos del Estado de Quintana Roo. Artículo 22 Fracción II y IV	18 de junio de 2019	Queda prohibido en el Estado y sus zonas de exclusión previstas en esta Ley, el uso, comercialización y distribución de los productos siguientes: Popotes de plástico; Envases para bebidas, platos, vasos, tazas, copas, charolas y cubiertos desechables de plástico; Los productos derivados del EPS; Bolsas de plástico desechables.
San Luis Potosí	Ley Ambiental del Estado de San Luis Potosí. Artículo 104	1 de octubre de 2018	Se prohíbe proporcionar bolsas de plástico de un solo uso para el traslado de mercancías, de manera gratuita o a la venta para ese propósito. Prohibido proporcionar popotes. Plazo máximo: 1 de octubre de 2019.

Sigue en la página siguiente

APÉNDICE A. AVANCES EN LA REGULACIÓN ESTATAL EN MATERIA DE RESIDUOS PLÁSTICOS

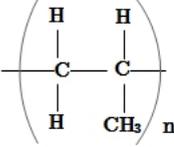
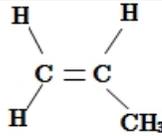
Estado	Marco regulatorio	Fecha de publicación	Medidas
Sonora	Ley del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente del Estado de Sonora. Párrafo 1o. del Artículo 143 BIS y Fracción I del Artículo 143 BIS.	25 de junio del 2018.	Las personas físicas o morales que otorguen bolsas de plástico por cualquier acto comercial, para la transportación, carga o traslado de productos vendidos, deberán garantizar: I. Que en su composición cuenten al menos con 10 % de plástico reciclado. - Plazo máximo: 25 de agosto de 2018.
Tabasco	Ley de Protección Ambiental del Estado de Tabasco. Artículo 196 Fracciones IX, X y XI.	8 de mayo de 2019	Prohibir se otorgue de manera gratuita bolsas de plástico, popotes y la venta de alimentos en recipientes de unicel a los consumidores. - Plazo máximo: 31 de diciembre de 2019.
Tamaulipas	Decreto Número LXIII 461 mediante el cual se adicionan los párrafos 6 Y 7 al Artículo 36, del Código para el Desarrollo Sustentable del Estado de Tamaulipas.	28 de septiembre de 2018.	Se restringe la venta, y uso de bolsas elaboradas con LDPE, LLDPE, HDPE, PP, polímero de plástico y cualquier otro de sus derivados. - Plazo máximo: 29 de septiembre del 2018.
Veracruz	Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. Artículo 1o, Fracción XIV, Artículo 4 Fracción XXV y Artículo 23 Ter.	28 de mayo de 2018	Prevenir, controlar y abatir la contaminación por el uso de bolsas de plástico de uso único, con motivo de cualquier acto comercial, para transportación, carga o traslado al consumidor final. Solo se permitirá el uso de bolsas biodegradables. - Plazo máximo: 28 de agosto de 2018.
Yucatán	Ley para la Gestión Integral de los Residuos en el Estado de Yucatán. Artículo 9 Fracción II y Artículo 13 Bis.	18 de junio de 2019	El Poder Ejecutivo establecerá un plan de manejo para la gestión de los residuos derivados de bolsas plásticas de acarreo de un solo uso, contenedores de PS y popotes entregadas de en establecimientos mercantiles al consumidor final, a fin de propiciar su manejo, producción y consumo responsable; y promover el uso de materias primas provenientes de recursos naturales renovables y reciclables. - Plazo máximo: 19 de junio de 2019.
Zacatecas	Norma Técnico Ecológica Municipal NETM-002-ZAC19 apartado V.24.A	13 de junio de 2019	Prohibición de la venta de alimentos en contenedores de EPS, así como el suministro de popotes y bolsas de plástico. - Plazo máximo: 1 de enero de 2020.

Elaboración propia. Adaptado de (INECC, 2020).

APÉNDICE B

PROPIEDADES DEL PP

Tabla B.1. Propiedades del Polipropileno (PP).

Parámetro General	Unidad	Valor	Referencia
Nombre común		Polipropileno	
Fórmula química		$(C_3H_6)_n$	
Estructura			
Acrónimo		PP	
CAS		9003-07-0	
Clasificación		Termoplástico	
Orientación molecular en fase sólida		Semicristalino	
Monómeros		Propeno	
Estructura Monómeros			
CAS Monómeros		115-07-1	
Masa molecular de Monómeros	g/mol	42.08	
Método de síntesis.			
Propiedades físicas			
Densidad @ 15 °C	g/cm_3	0.86	(Anuar Sharuddin <i>y col.</i> , 2016)

Sigue en la página siguiente

APÉNDICE B. PROPIEDADES DEL PP

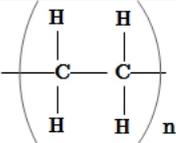
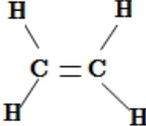
Parámetro General	Unidad	Valor	Referencia
Temperatura de fusión	$^{\circ}C$	175.69	(Chowlu <i>y col.</i> , 2009)
Conductividad térmica	$Wm^{-1}K^{-1}$	0.11	(Han y Fina, 2011)
Capacidad calorífica específica	kJ/kgK	1.92	(Honus <i>y col.</i> , 2018)
Temperatura de transición vítrea	$^{\circ}C$	-18	(Robertson, 2014)
Calor de fusión	J/g	62.38	(Chowlu <i>y col.</i> , 2009)
Viscosidad			

Elaboración propia, adaptado de (Wypych, 2012c).

APÉNDICE C

PROPIEDADES DEL LDPE

Tabla C.1. Propiedades del Polietileno de baja densidad (LDPE).

Parámetro General	Unidad	Valor	Referencia
Nombre común		Polietileno de baja densidad	
Fórmula química		$(C_2H_4)_n$	
Estructura			
Acrónimo		LDPE	
CAS		9002-88-4	
Clasificación		Termoplástico	
Orientación molecular en fase sólida		Semicristalino	
Monómeros		Etileno	
Estructura Monómeros			
CAS Monómeros		74-85-1	
Masa molecular de Monómeros	g/mol	28.05	
Método de síntesis.			
Propiedades físicas			
Densidad @ 15 °C	g/cm_3	0.78	(Anuar Sharuddin y col., 2016)

Sigue en la página siguiente

APÉNDICE C. PROPIEDADES DEL LDPE

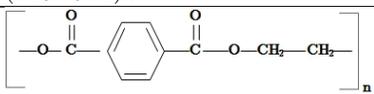
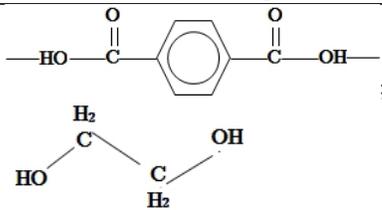
Parámetro General	Unidad	Valor	Referencia
Temperatura de fusión	$^{\circ}C$	128.7	(Chowlu <i>y col.</i> , 2009)
Conductividad térmica	$Wm^{-1}K^{-1}$	0.30	(Han y Fina, 2011)
Capacidad calorífica específica @ 20 $^{\circ}C$	kJ/kgK	2.300	(Lopes y Felisberti, 2004)
Temperatura de transición vítrea	$^{\circ}C$	-25	(Robertson, 2014)
Calor de fusión	J/g	38.37	(Chowlu <i>y col.</i> , 2009)
Viscosidad			

Elaboración propia, adaptado de (Wypych, 2012a).

APÉNDICE D

PROPIEDADES DEL PET

Tabla D.1. Propiedades del Politereftalato de etileno (PET).

Parámetro General	Unidad	Valor	Referencia
Nombre común		Politereftalato de Etileno	
Fórmula química		$(C_{10}H_8O_4)_n$	
Estructura			
Acrónimo		PET	
CAS		25038-59-9	
Clasificación		Termoplástico	
Orientación molecular en fase sólida		Semicristalino	
Monómeros		Ácido tereftálico, Etilenglicol	
Estructura Monómeros			
CAS Monómeros		100-21-0; 107-21-1	
Masa molecular de Monómeros	<i>g/mol</i>	166.13; 62.07	
Método de síntesis.		Transesterificación, esterificación directa y policondensación	
Propiedades físicas			
Densidad @ 15 °C	<i>g/cm₃</i>	0.90	(Anuar Sharuddin <i>y col.</i> , 2016)

Sigue en la página siguiente

APÉNDICE D. PROPIEDADES DEL PET

Parámetro General	Unidad	Valor	Referencia
Temperatura de fusión, DSC	$^{\circ}C$	267	(Robertson, 2014)
Conductividad térmica	$Wm^{-1}K^{-1}$	0.15	(Han y Fina, 2011)
Capacidad calorífica específica	kJ/kgK	1.250	(Bhowmik <i>y col.</i> , 2019)
Temperatura de transición vítrea	$^{\circ}C$	69	(Robertson, 2014)
Calor de fusión	J/g	24.1	
Viscosidad			

Elaboración propia, adaptado de (Wypych, 2012b).

APÉNDICE E

MATERIA PRIMA UTILIZADA PARA LA COMPARACIÓN DE LOS ANÁLISIS FTIR

Tabla E.1. Materia prima utilizada para la comparación de los análisis FTIR.

Material	Técnica de medición	Forma del material	Fabricante	Descripción del material	Referencia
PP	ATR	lámina		recipiente transparente para envasado de comida	esta investigación
PP	ATR		Hoechst AG	20 % fibra de vidrio, homopolímero	Base de datos integrada al software OPUS/Ident de Bruker
PP	ATR	lámina	RSH Polymere		(Primpke <i>y col.</i> , 2018)
PP	ATR	fibra	Lampraseal®	envase de productos de conservación	(Asensio <i>y col.</i> , 2009)
PP		película	El-Sheriff		(Abdel-Hamid, 2005)
PP	ATR		Equistar Chemicals, LP (USA)		(Fang <i>y col.</i> , 2012)
PP		película	Monteil polyolefins		(Hedrick y Chuang, 1998)
LDPE	ATR	película		bolsa plástica	esta investigación
LDPE	ATR	pellet	Bayreuth University		(Primpke <i>y col.</i> , 2018)
LDPE	ATR		ESSO		Base de datos integrada al software OPUS/Ident de Bruker
LDPE	ATR		BASF AG		Base de datos integrada al software OPUS/Ident de Bruker

Sigue en la página siguiente

APÉNDICE E. MATERIA PRIMA UTILIZADA PARA LA COMPARACIÓN DE LOS ANÁLISIS FTIR

Material	Técnica de medición	Forma del material	Fabricante	Descripción del material	Referencia
LDPE	ATR	película			Gulmine <i>y col.</i> (2002)
PE				envase de polietileno usado para cosméticos	Sierra <i>y col.</i> (2010)
LDPE	ATR	película	Cell-Aire®		(Asensio <i>y col.</i> , 2009)
PET	ATR	lámina		envase de refresco	esta investigación
PET	ATR				Base de datos integrada al software OPUS/Ident de Bruker
PET					(Chabuka y Kalivas, 2020)
PET	ATR	lámina	Germeta		(Primpke <i>y col.</i> , 2018)
PET	ATR	película	Melinex®		(Asensio <i>y col.</i> , 2009)
PET	ATR	película		colectado en el medio marino	(Ioakeimidis <i>y col.</i> , 2016)
PET			Sigma Aldrich	geopolimero a partir de residuos de demolición	(Pereira <i>y col.</i> , 2017)
PET		película			(Aflori y Drobot, 2015)

Elaboración propia con datos experimentales.

APÉNDICE F

GRÁFICOS OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE COATS-REDFREN

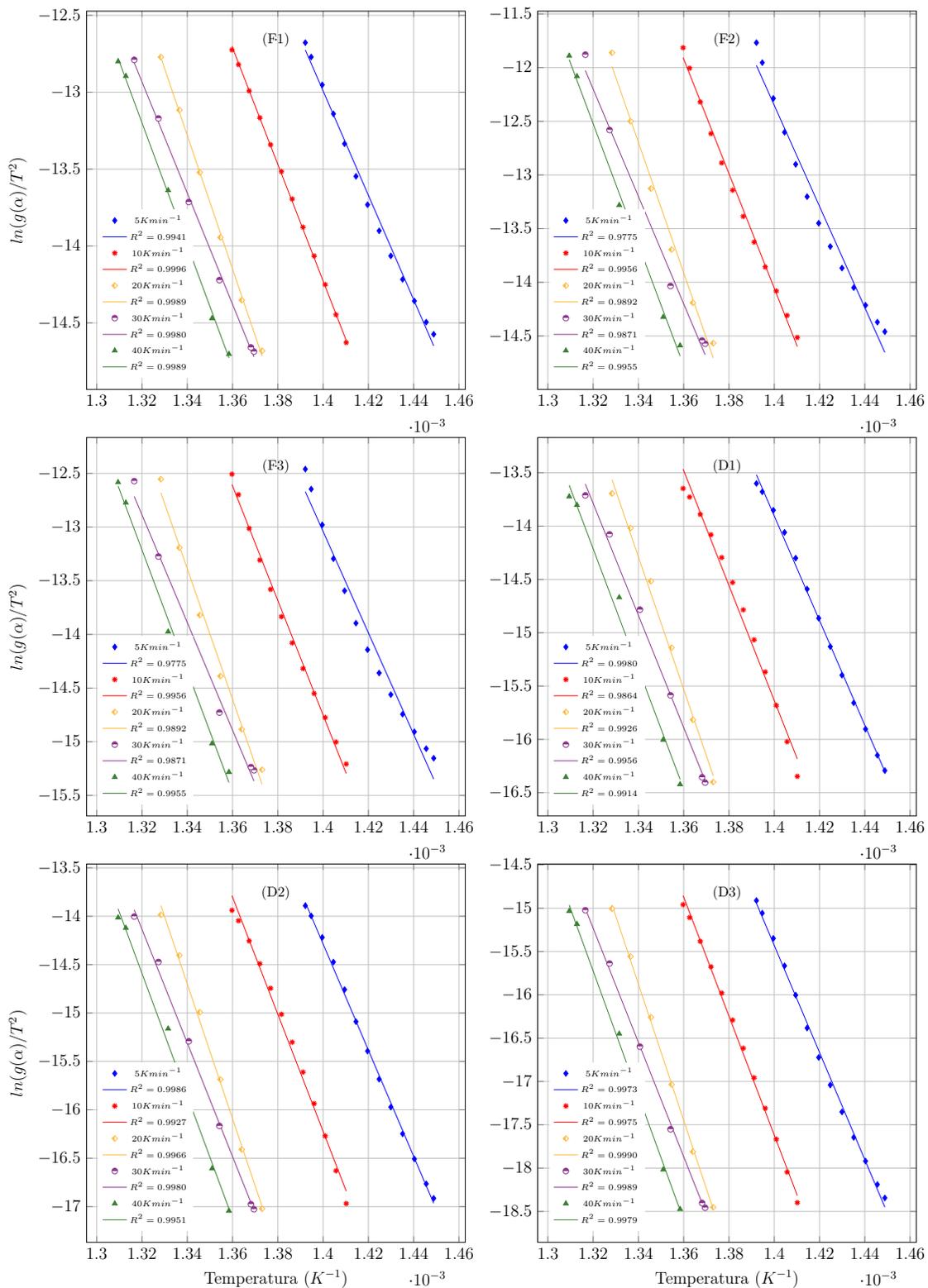


Figura F.1. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica de PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 K min^{-1} utilizando los modelos de reacción F1, F2, F3, D1, D2, D3. Elaboración propia con datos calculados.

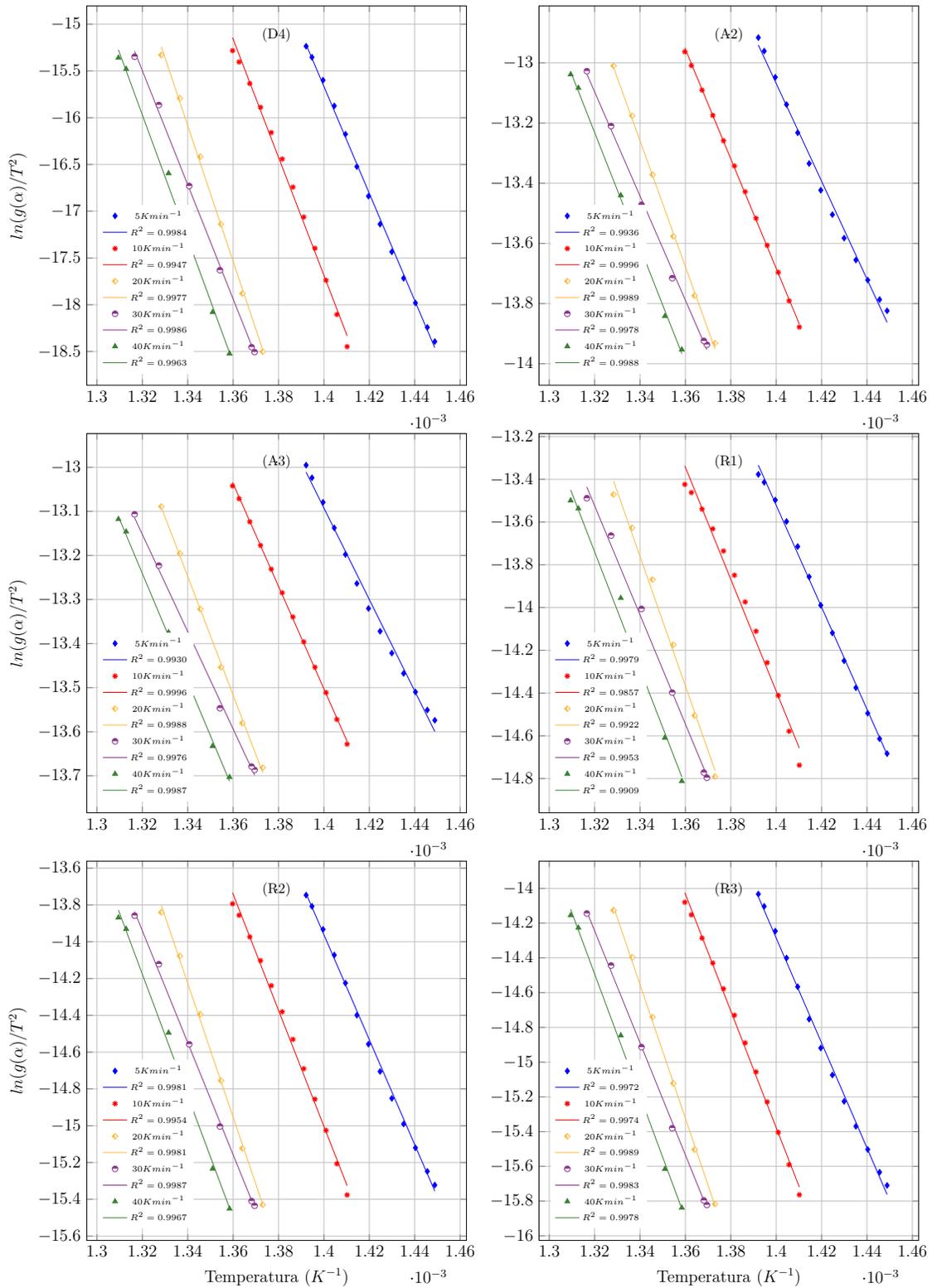


Figura F.2. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PP usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 Kmin^{-1} utilizando los modelos de reacción D4, A2, A3, R1, R2, R3. Elaboración propia con datos calculados.

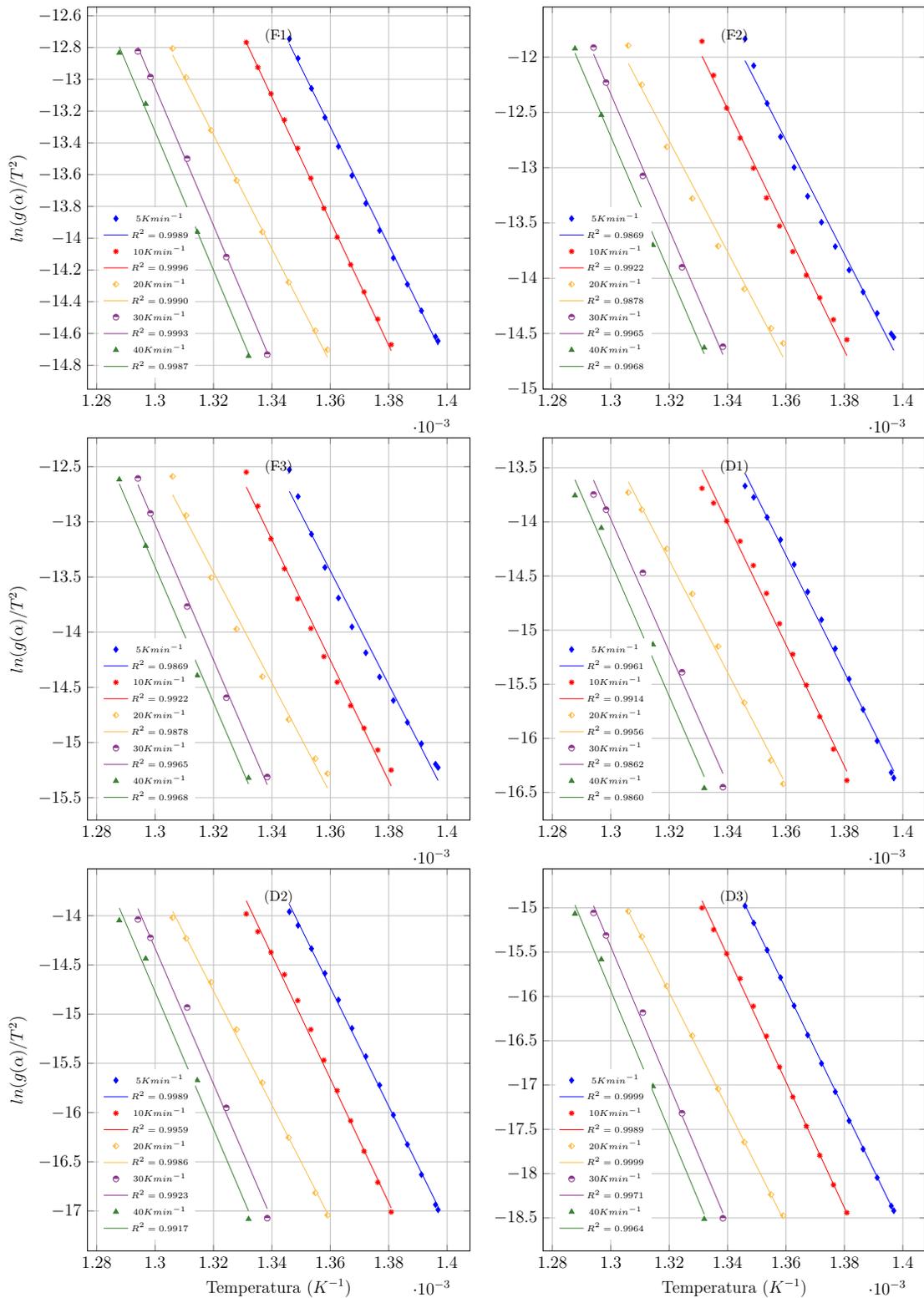


Figura F.3. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 $K \text{ min}^{-1}$ utilizando los modelos de reacción F1, F2, F3, D1, D2, D3. Elaboración propia con datos calculados.

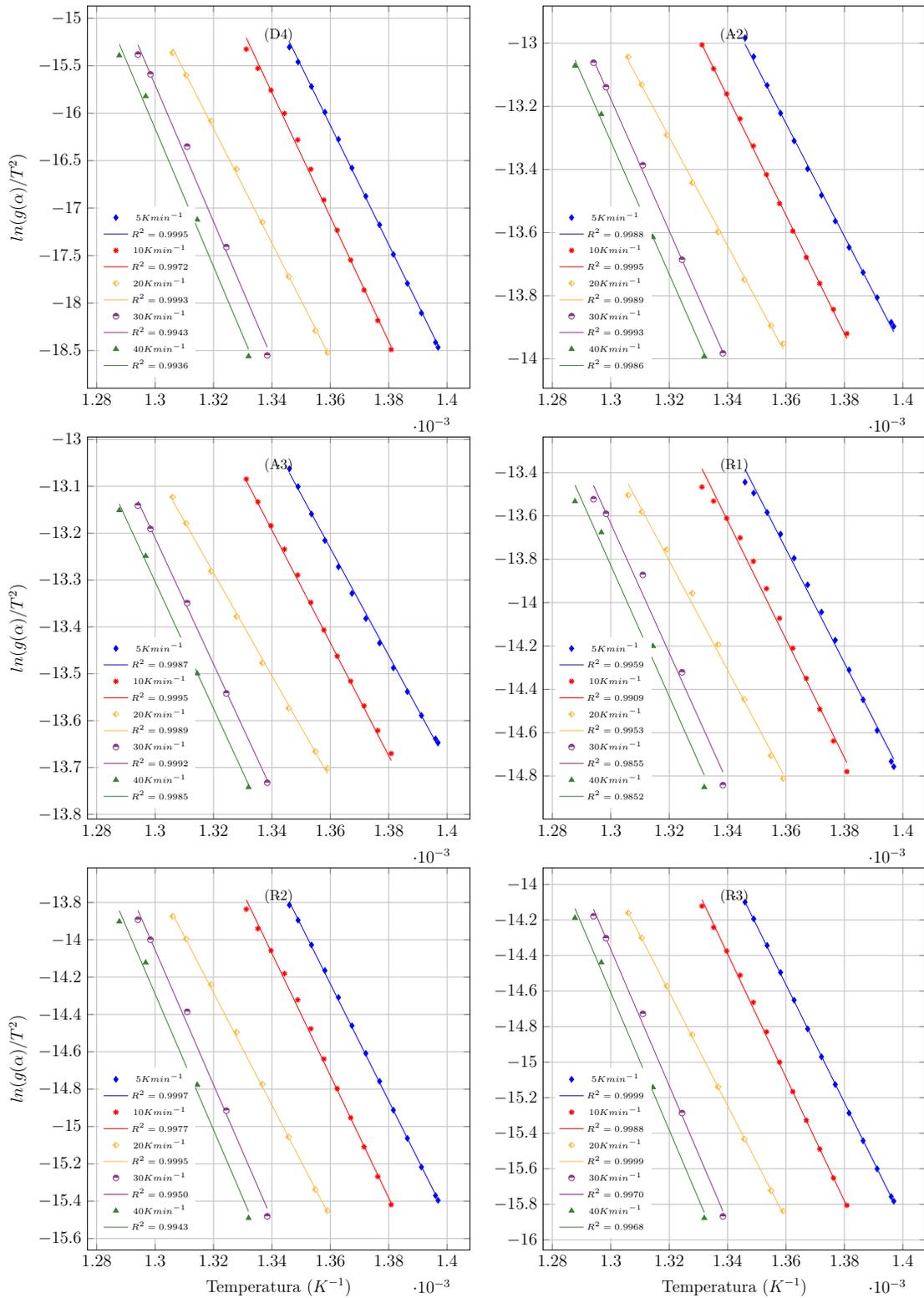


Figura F.4. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del LDPE usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 Kmin^{-1} utilizando los modelos de reacción D4, A2, A3, R1, R2, R3. Elaboración propia con datos calculados.

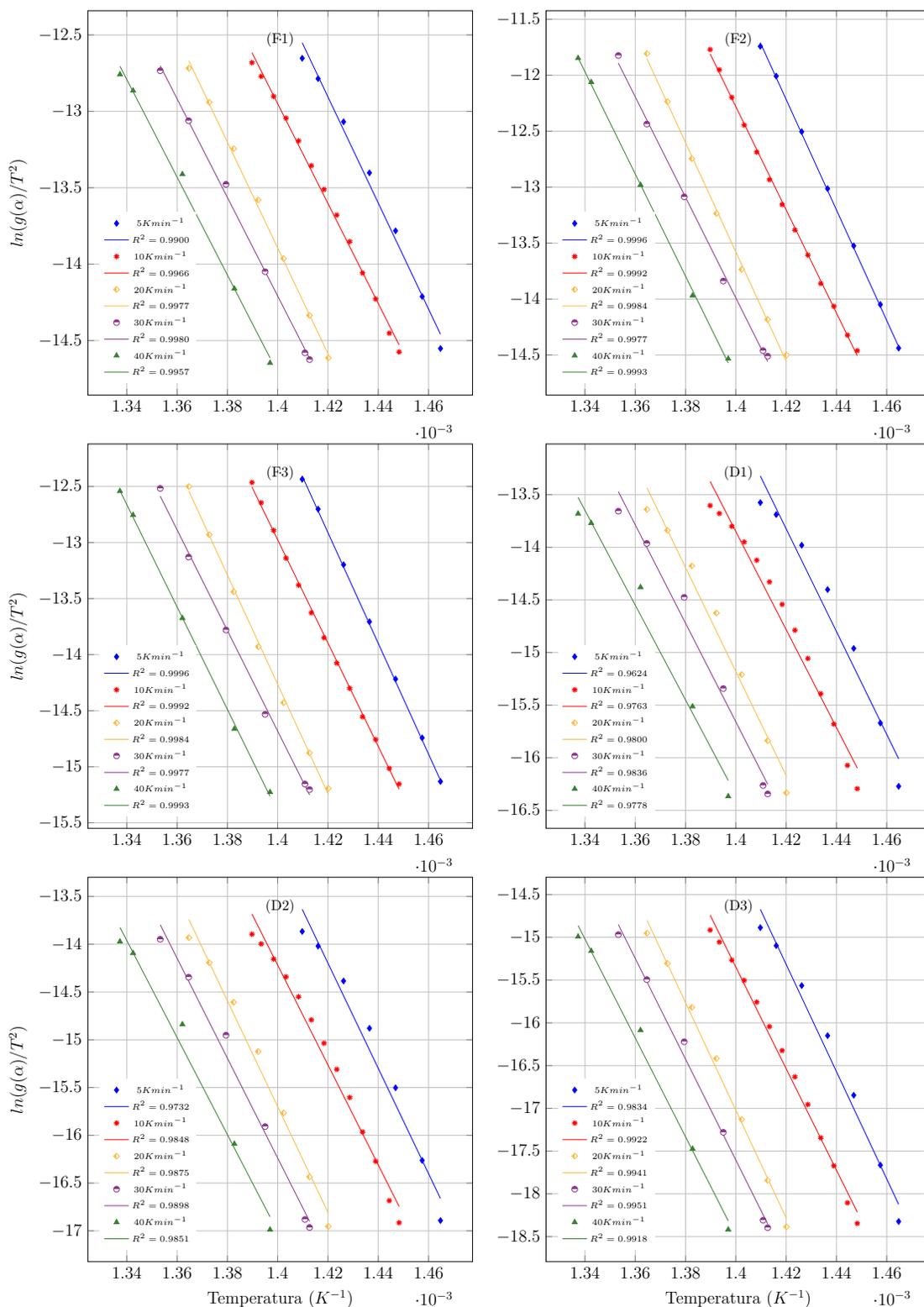


Figura F.5. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 Kmin^{-1} utilizando los modelos de reacción F1, F2, F3, D1, D2, D3. Elaboración propia con datos calculados.

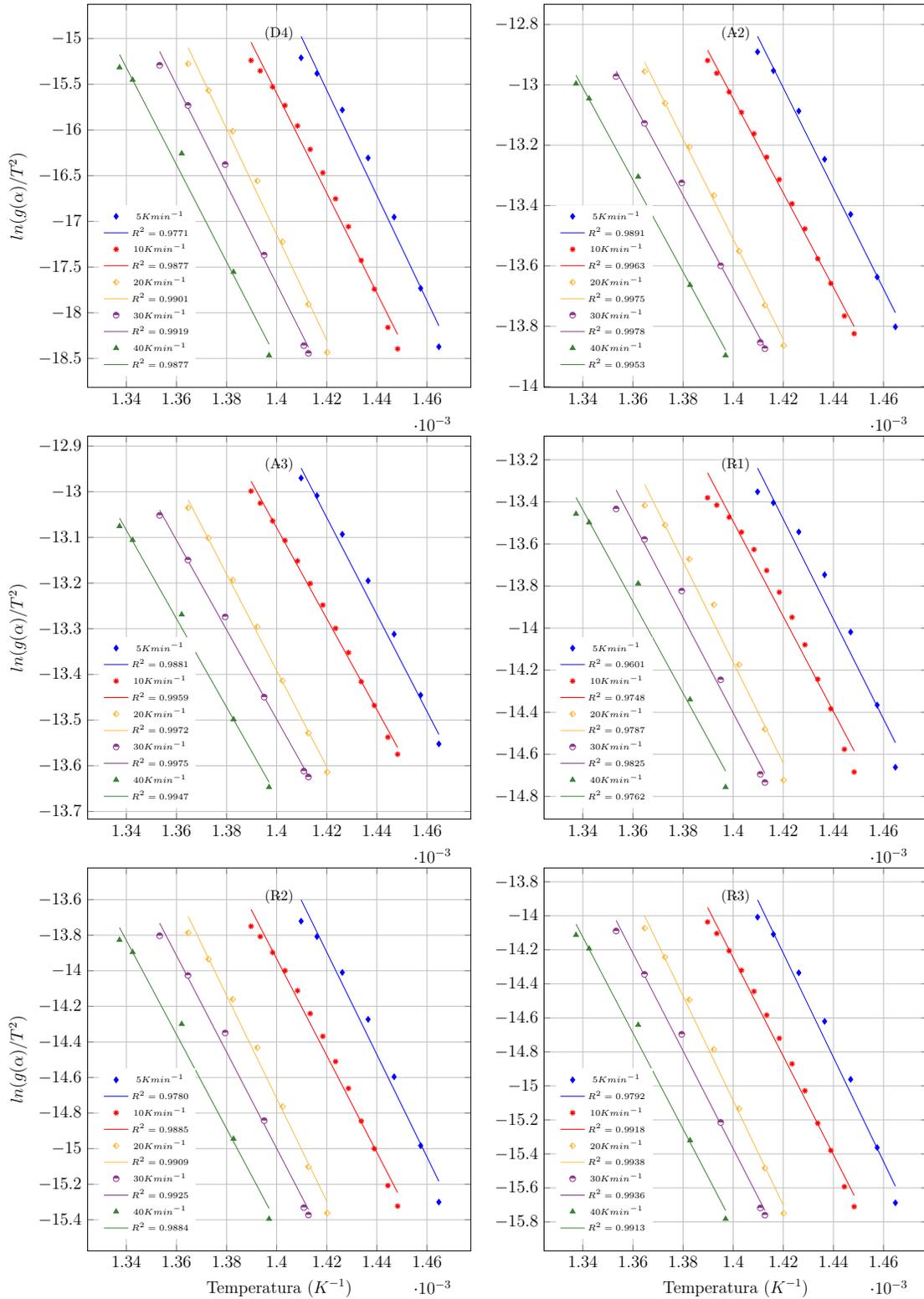


Figura F.6. Método de Coats-Redfern para la estimación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PET usando 5 tasas de calentamiento 5, 10, 20, 30 y 40 Kmin^{-1} utilizando los modelos de reacción D4, A2, A3, R1, R2, R3. Elaboración propia con datos calculados.

APÉNDICE G

CURVAS MAESTRAS OBTENIDAS A PARTIR DEL MÉTODO DE
CRIADO 1977.

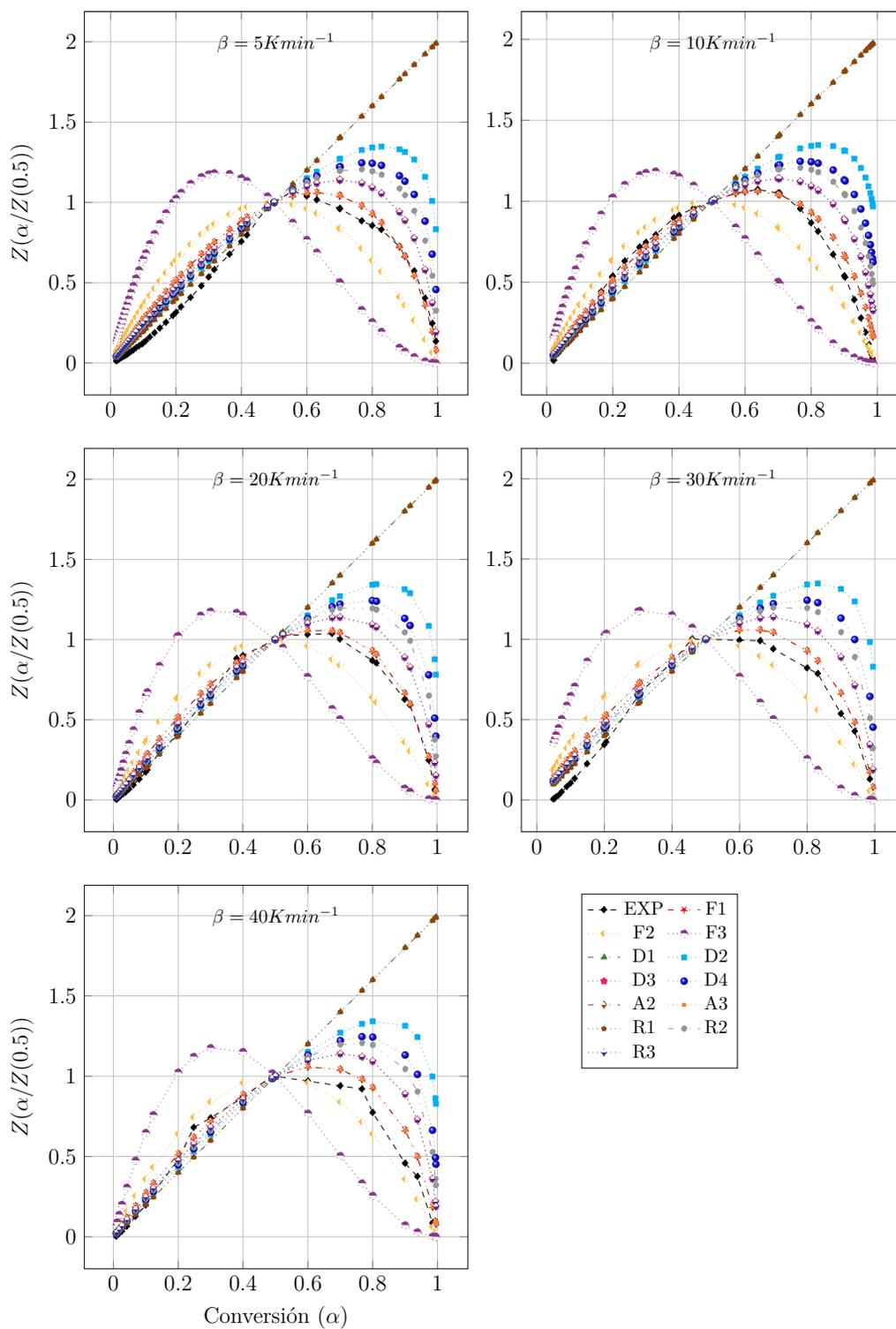


Figura G.1. Curvas Maestras obtenidas a partir del Método de Criado para la estimación del modelo de reacción de la degradación térmica del PP a diferentes rampas de calentamiento. Elaboración propia con datos calculados.

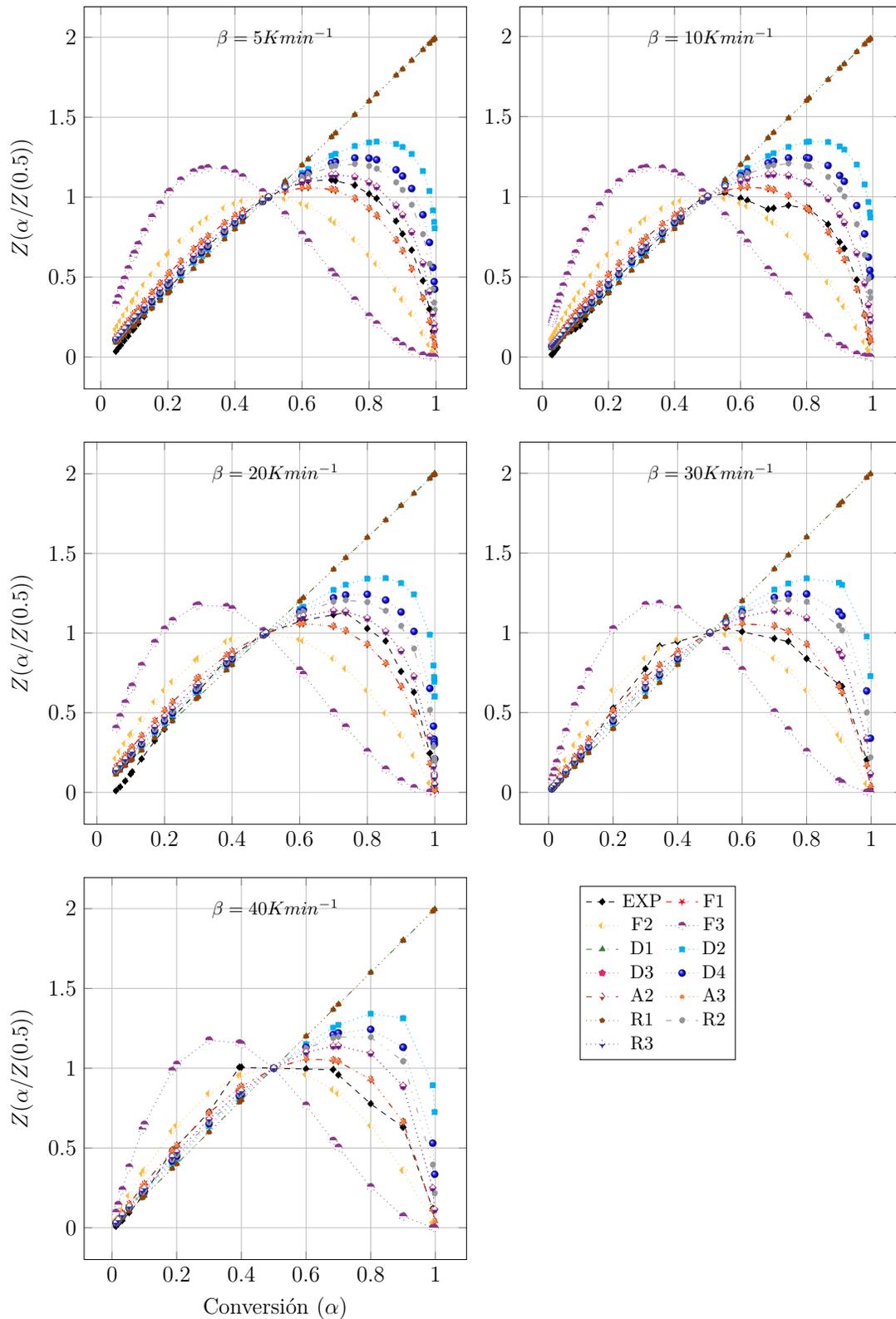


Figura G.2. Curvas Maestras obtenidas a partir del Método de Criado para la estimación del modelo de reacción de la degradación térmica del LDPE a diferentes rampas de calentamiento. Elaboración propia con datos calculados.

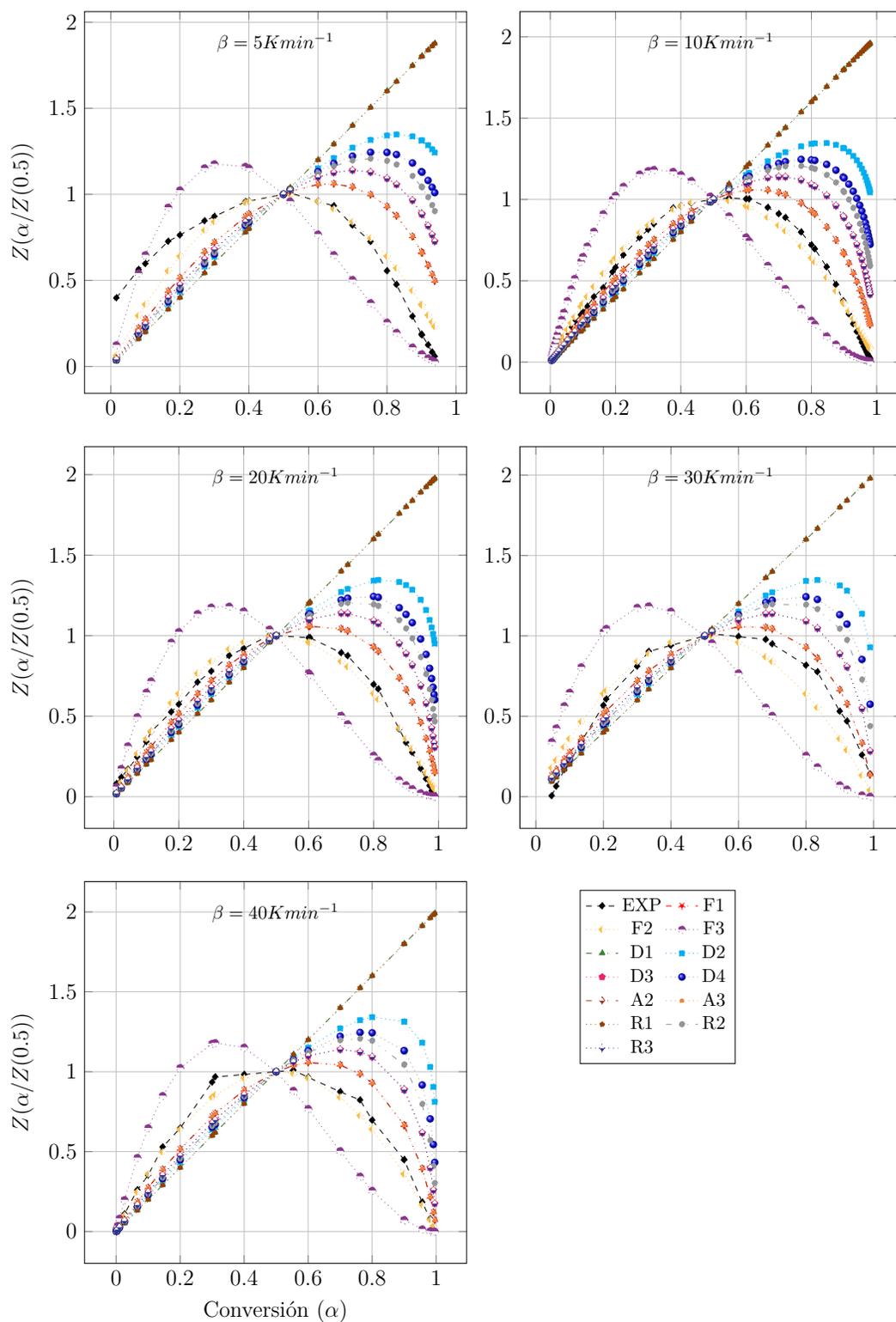


Figura G.3. Curvas Maestras obtenidas a partir del Método de Criado para la estimación del modelo de reacción de la degradación térmica del PET a diferentes rampas de calentamiento. Elaboración propia con datos calculados.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00091

Matrícula: 2181800315

Estudio del proceso de pirólisis de polímeros de desecho no clorados para su aplicación en la producción de gas de síntesis a través de la gasificación solar

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 11:00 horas del día 25 del mes de febrero del año 2022 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA
DRA. HEIDI ISABEL VILLAFAN VIDALES
DR. HUMBERTO VAZQUEZ TORRES



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: ROSALBA CARRERA PERALTA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA

VOCAL

DRA. HEIDI ISABEL VILLAFAN VIDALES

SECRETARIO

DR. HUMBERTO VAZQUEZ TORRES

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella