

Evaluación de Productos Líquidos obtenidos de la Pirólisis del Poliestireno como Aditivo
Reductor de la Viscosidad en Crudos Pesados

Anderson Vaca Arévalo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

PhD. en Ingeniería Química

Codirectores

Emiliano Ariza León

PhD. en Ingeniería Química

Michell Andrey Jiménez Caballero

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

*A mi madre quien hizo posible esta dura tarea brindándome su amor y
acompañamiento.*

*A mi hermana por siempre estar ahí para escuchar y apoyarme en los momentos más
difíciles*

A mis amigos los cuales hicieron este camino más sencillo.

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a mi madre Nelly Arévalo, quien fue el pilar de este logro, quien con su amor y motivación me ha llevado hasta donde aquí.

A mi hermana Lenith Vanesa por su amor incondicional y apoyo desde la distancia, siendo otro pilar para seguir este sueño.

A mi director el PhD. Adan Yovani León Bermúdez quien con su apoyo hasta en los momentos no correspondientes estuvo para realizar este proyecto.

A mi codirector el químico Michell Andrey Jiménez Caballero, quien siempre me ayudo con los problemas presentados en el proceso.

A la universidad industrial de Santander por ayudarme en este proceso de superación haciendo crecer mis expectativas de lo que soy capaz de hacer.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	1
1. Objetivos.....	3
1.1. Objetivo general	3
1.2. Objetivos específicos	3
2. Marco teórico	4
2.1. El petróleo	6
2.1.1. Clasificación del petróleo	7
2.1.2. Crudo pesado	8
2.1.3. Tecnologías para transporte de crudos pesados	8
2.2. Plásticos	9
2.3. Poliestireno.....	11
2.3.1. Usos del poliestireno.....	12
2.3.2. Impacto ambiental del poliestireno expandido (EPS).....	13
2.4. Los residuos plásticos	13
2.5. Pirólisis.....	14
2.5.1. Tipos de pirólisis.....	16
2.5.2. Reactor batch	18
3. Estado del arte.....	20
4. Materiales y métodos	24
4.1. Equipos de laboratorio	24
4.1.1. Reactor batch	24

ADITIVOS REDUCTORES PARA CRUDOS PESADOS	5
4.1.2. Baño térmico	24
4.1.3. Centrifuga	25
4.1.4. Viscosímetro rotacional	26
4.1.5. Baño de circulación refrigerado.....	26
4.1.6. Picnómetro	27
4.2. Metodología experimental	27
4.2.1. Obtención de los productos líquidos por medio de la pirólisis.....	27
4.2.2. Separación de sólidos por centrifugación	28
4.2.3. Análisis de la composición química por RMN.....	28
4.2.4. Aplicación de los productos líquidos como agente reductor de la viscosidad.....	28
5. Análisis y resultados	30
5.1. Análisis del rendimiento de los productos líquidos	31
5.2. Caracterización de los productos líquidos por espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR).....	34
5.3. Evaluación de los productos líquidos como agente reductor de la viscosidad	39
5.3.1. Influencia de la temperatura.....	39
5.3.2. Efectos del tolueno y líquidos pirolíticos en crudos pesados	41
6. Conclusiones	49
7. Recomendaciones	50
Referencias bibliográficas.....	51

Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Clasificación de los crudos por su gravedad API</i>	7
Tabla 2. <i>Diseño de experimentos de las pruebas de pirólisis</i>	31
Tabla 3. <i>Distribución de regiones del espectro RMN 1H por tipo de hidrogeno.</i>	37
Tabla 4. <i>Caracterización de los crudos</i>	39

Lista de Figuras

Figura 1. <i>Producción mundial de plástico</i>	5
Figura 2. <i>Estructura y símbolo del poliestireno</i>	11
Figura 3. <i>Proceso de polimerización de poliestireno</i>	12
Figura 4. <i>Baño térmico</i>	25
Figura 5. <i>Diagrama de Pareto estandarizado para el rendimientos de los líquidos pirolíticos</i> ..	32
Figura 6. <i>Efectos de los factores sobre los rendimientos de los líquidos pirolíticos</i>	33
Figura 7. <i>Espectro de infrarrojo para líquidos obtenidos de la pirolisis del poliestireno</i>	35
Figura 8. <i>Espectro de resonancia magnética nuclear RMN 1H para líquidos obtenidos de la pirolisis del poliestireno</i>	36
Figura 9. <i>Compuestos principales obtenidos de los productos líquidos de la pirólisis del poliestireno expandido (EPS)</i>	38
Figura 10. <i>Efecto de la temperatura en la viscosidad de los crudos</i>	40
Figura 11. <i>Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de reducción de viscosidad de los crudos</i>	41
Figura 12. <i>Efectos del tolueno y líquidos pirolíticos sobre la viscosidad del crudo teca: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos</i>	42
Figura 13. <i>Porcentaje de reducción de la viscosidad del crudo teca para diferentes concentraciones de solvente: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos</i>	43

Figura 14. *Efectos del tolueno y líquidos pirolíticos sobre la viscosidad del crudo chichimene: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos 45*

Figura 15. *Porcentaje de reducción de la viscosidad del crudo chichimene para diferentes concentraciones de solvente: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos 45*

Figura 16. *Efectos del tolueno y líquidos pirolíticos sobre la viscosidad del crudo yariguies: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos 46*

Figura 17. *porcentaje de reducción de la viscosidad del crudo yariguies para diferentes concentraciones de solvente: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos 47*

Resumen

Título: Evaluación de Productos Líquidos obtenidos de la Pirólisis del Poliestireno como Aditivo Reductor de la Viscosidad en Crudos Pesados

Autor: Anderson Vaca Arévalo

Palabras clave: Crudos pesados, Poliestireno, pirólisis, dilución, viscosidad.

Los crudos pesados y extrapesados son de gran interés para la industria petrolera, puesto que son las energías fósiles con mayor abundancia en la actualidad en comparación con la producción de los crudos livianos. Por tanto, debido al difícil proceso de extracción y transporte de estos crudos pesados la industria del petróleo ha visto la necesidad de desarrollar nuevos estudios y tecnologías que faciliten la extracción y al mismo tiempo, reduzcan los costos operativos. Por otra parte, el incremento de los residuos plásticos como el poliestireno ha venido afectando los ecosistemas, por lo que existe la necesidad de buscar una solución, y una de ellas es la transformación hacia productos líquidos mediante el proceso de pirolisis. En esta investigación el poliestireno expandido de baja densidad (LDPE) se sometió a condiciones de craqueo térmico a 430 °C, 400 psi en atmosfera con nitrógeno durante 40 minutos de reacción. Luego, los productos líquidos del poliestireno fueron aplicados como agente reductor de viscosidad en 3 crudos pesados colombianos, los cuales presentaron viscosidades en el intervalo de 500 a 16000 cp (@ 30 °C). Entre tanto la adición de los líquidos de poliestireno con dosificaciones entre 0.5 a 7 % en volumen, permitió reducciones de viscosidad en el intervalo de 3 a 65 %. Sin embargo, los resultados mostraron mayores reducciones de viscosidad en los crudos más pesados. La caracterización de los productos líquidos mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR) indican que el poliestireno se transformó en estructuras aromáticas simples con cadenas alquílicas cortas. Lo anterior indica que la dosificación de estas estructuras aromáticas simples presenta interacciones favorables con los constituyentes de los crudos pesados. Por tanto, el tratamiento térmico del poliestireno expandido y la aplicación de sus productos líquidos son una alternativa para el mejoramiento permanente de las propiedades de los crudos pesados.

*Trabajo de grado

**Facultad de ingeniería fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez. Codirectores: Emiliano Ariza León, Michell Andrey Jiménez Caballero.

Abstract

Title: Evaluation of Liquid Products Obtained from Polystyrene Pyrolysis as an Additive to Reduce Viscosity in Heavy Crude Oils

Author: Anderson Vaca Arevalo

Key words: Heavy crudes, Polystyrene, pyrolysis, dilution, viscosity.

Heavy and extra-heavy crudes are of great interest to the oil industry since they are the most abundant fossil fuels at present, in comparison with the production of light crudes. Therefore, due to the difficult process of extraction and transportation these heavy crudes, the oil industry has seen the need to develop new studies and technologies, that facilitate extraction, at the same time reduce operating costs. On the other hand, the increase of plastic waste such as polystyrene has been affecting ecosystems, so there is a need to find a solution, and one of them is the transformation into liquid products through the pyrolysis process. In this research, low density expanded polystyrene (LDPE) was subjected to thermal cracking conditions at 430 °C, 400 psi in a nitrogen atmosphere for 40 minutes of reaction. Then, the polystyrene liquid products were applied as a viscosity reducing agent in 3 Colombian heavy crudes, which presented viscosities in the range of 500 to 16000 cp (@ 30 °C). Meanwhile, the addition of polystyrene liquids with dosages between 0.5 to 7 % in volume, allowed viscosity reductions in the range of 3 to 65 %. However, the results showed higher viscosity reductions in the heavier crudes. Characterization of the liquid products by infrared spectroscopy (FTIR-ATR) indicated that the polystyrene was transformed into simple aromatic structures with short alkyl chains. This indicates that the dosage of these simple aromatic structures has favorable interactions with the heavy crude constituents. Therefore, the thermal treatment of expanded polystyrene and the application of its liquid products are an alternative for the permanent improvement of the properties of heavy crudes.

*Degree work

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Adan Yovani León Bermúdez. Codirectors: Emiliano Ariza León, Michell Andrey Jiménez Caballero.

Introducción

La idea de la ejecución de este proyecto nace de una problemática que inquieta a la comunidad mundial en los últimos años. El constante agotamiento de las reservas de crudos livianos ha conllevado a su escasez, dejando a los crudos pesados y extrapesados como el recurso más abundantemente disponible en la actualidad. Sin embargo, la extracción de estos crudos presenta muchas complejidades y desafíos, lo que resulta en una baja rentabilidad para su explotación. Esta situación ha dado lugar a la incursión de nuevas tecnologías que buscan optimizar la producción de estos crudos pesados, como son la inyección de vapor (continua o cíclica), drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD), combustión in-situ, y para este proyecto dilución del crudo con productos líquidos obtenidos del reciclaje químico (aplicación de pirólisis) del poliestireno expandido de baja densidad (LDPE).

Por otro lado, el uso masivo de plásticos en todo el mundo ha generado un problema de contaminación ambiental. Aunque los plásticos han simplificado muchas tareas de la vida cotidiana, su vida útil es muy corta y su degradación es muy lenta, tardando entre 100 y 1.000 años en descomponerse. Con el tiempo, este problema se ha agravado, convirtiéndose en una amenaza real para el medio ambiente, ya que una gran cantidad de estos residuos contaminan los ecosistemas y afectan la salud humana y animal.

Uno de los tipos de reciclaje de plásticos es el tratamiento químico que utiliza tecnologías de aplicación como la pirólisis, este proceso térmico se hace atractivo para la presente investigación, ya que ataca dos problemas esenciales a la vez. Por un lado, permite transformar el poliestireno expandido de baja densidad (LDPE), del cual se obtienen productos líquidos

pirolíticos. Por otro lado, al aplicar estos productos en crudos pesados, se disminuye su viscosidad, lo que mejora la extracción y el transporte de estos crudos a escala de campo.

El objetivo principal de este proyecto es evaluar la eficacia del uso de productos pirolíticos en la disminución de la viscosidad de crudos pesados y extrapesados, y así mejorar la rentabilidad de su explotación. Para ello, se llevaron a cabo una serie de pruebas en un entorno controlado y se compararon los resultados con los obtenidos a partir de métodos convencionales de extracción de crudos.

En resumen, este proyecto tiene como objetivo abordar dos problemas globales a la vez: la disminución de las reservas de crudos livianos y la contaminación ambiental por poliestireno, a través de la utilización de productos pirolíticos.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar productos líquidos obtenidos de la pirólisis del poliestireno como aditivo reductor de la viscosidad de crudos pesados.

1.2. Objetivos específicos

- Analizar la influencia de la temperatura de reacción en un reactor *batch* sobre el rendimiento de los productos obtenidos de la pirólisis del poliestireno.
- Determinar la composición química de los productos líquidos obtenidos de la pirólisis del poliestireno mediante técnicas analíticas contempladas como espectroscopia de resonancia magnética nuclear RMN, espectroscopia de infrarrojo FTIR, entre otras.
- Evaluar el uso de productos líquidos obtenidos de la pirólisis del poliestireno como reductor de la viscosidad en crudos pesados mediante pruebas experimentales a escala laboratorio.

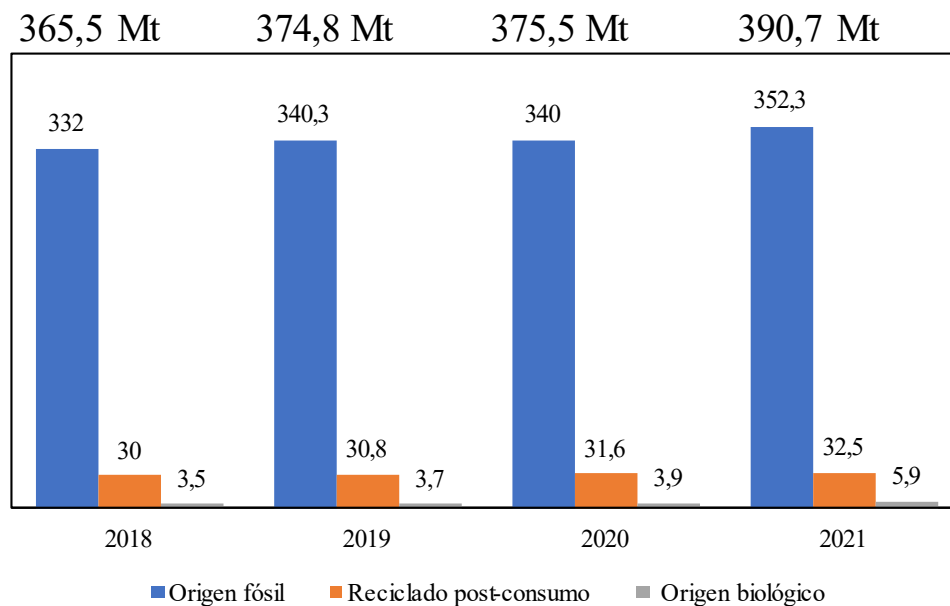
2. Marco teórico

El uso de plásticos se ha vuelto cada vez más común y necesario, ya que ofrecen un aporte fundamental a la sociedad dado su bajo costo de producción y la versatilidad que presentan para ser moldeados, sin embargo, el beneficio generado por los plásticos crea un problema y es la cantidad desproporcionada de desechos plásticos que va en aumento año tras año, estos residuos son más voluminosos que otros residuos y al tener una degradación tan lenta que puede tardar hasta 1000 años, hace que ocupen espacio masivo en vertederos por tiempos demasiado largos, y la incineración de estos residuos generan un aumento en la emisión de gases nocivos al medio ambiente, además de que su costos son altamente elevados; los distintos tipos de reciclaje son una opción prometedora que disminuye el uso de vertederos y/o la nociva incineración, además se obtiene una disminución en el uso de materia prima al ser recuperada, e incluso se puede recuperar energía y combustibles, aplicando el reciclaje químico o terciario con métodos como la pirolisis térmica o catalítica.(Almeida & De Fátima, 2016).

Los desechos plásticos alcanzan cifras alarmantes llegando a 390 millones de toneladas (Mt) en el año 2021 como se muestra en la figura 1. (Europe Plastics, 2022).

Figura 1.

Producción mundial de plástico.



Nota. Tomado y adaptado de Europe Plastics, (2022).

Actualmente las reservas de crudos parafínicos o livianos son una parte menor de los recursos hidrocarburos disponibles, por lo que el foco de atención son los crudos pesados y extrapesados. Con la mirada puesta en este recurso que cubre cerca del 80% de las reservas de petróleo, el estudio de nuevas tecnologías que ayuden a maximizar la producción y facilitar el transporte. En consecuencia, la alta disponibilidad de residuos plásticos como el poliestireno expandido (EPS) genera interés en la aplicación de pirólisis a estos residuos por su bajo costo de aplicación y alto rendimiento en productos líquidos obtenidos.

2.1. El petróleo

El petróleo es una mezcla heterogénea formada principalmente por hidrocarburos, que son compuestos de hidrogeno y carbonos inmiscibles en agua, su composición está formada por una gran cantidad de elementos, y de acuerdo con su distribución estos le confieren propiedades únicas para cada crudo. Por otra parte, la composición elemental media de los crudos está formada de un 85% de carbono (C), 12% de hidrogeno (H) y el 3% restante de azufre (S), oxigeno (O) y algunos metales. No obstante, dependiendo de la características y las condiciones del yacimiento se pueden encontrar otros elementos y/o compuestos como hierro (Fe), níquel (Ni), plomo (Pb), ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N), entre otros. Dada su complejidad estructural por la gran cantidad de especies presentes en el crudo hace que se le denomine como un conjunto de fracciones que permite denominarlos por su distinta volatilidad entre parafínicos, aromáticos o asfálticos, si ninguna de estas fracciones prevalece por sobre la otra se pueden denominar como mixto.(Casas, 2010).

En la actualidad, el petróleo es el recurso natural más explotado y con más aplicaciones industriales debido a la gran cantidad de derivados que se pueden extraer de él. El petróleo ha sido parte de la vida cotidiana desde el transcurso de las civilizaciones antiguas y tiene muchos usos, algunos como material de embalsamamiento en la antigua Babilonia, también hay evidencia del uso de este recurso en textos bíblicos y en la época precolombina en América como impermeabilizante para embarcaciones.

No obstante, a mediados del siglo XIX se utilizó con fines más complejos lo que provocó la producción de los primeros barriles de petróleo, detonando así el nacimiento de esta industria

donde la demanda de combustibles para las diversas actividades que las comunidades necesitan ha seguido creciendo desde entonces (Cárdenas, 2015).

2.1.1. Clasificación del petróleo

Los diferentes crudos que se extraen en el mundo son clasificados por sus características y, aunque cada yacimiento posee un crudo diferente a cualquier otro, se estandarizan las clasificaciones basados en su densidad o viscosidad, que son sus características más relevantes para clasificarlos como más ligero o pesado.

La clasificación estandarizada a nivel mundial y que da la referencia de si un crudo es más pesado que otro se denomina gravedad API (*American Petroleum Institute*), y es usada para clasificar los crudos según su densidad, como se parecía en la *Tabla 1*, donde a menor gravedad API indica un crudo más denso y pesado.

Tabla 1.

Clasificación de los crudos por su gravedad API

Crudo	Densidad (g/cm³)	Gravedad API
Extrapesado	> 1.0	10
Pesado	1.0-0.92	10.-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Super ligero	< 0.83	> 39

Nota. Tomado y adaptado de Cárdenas, (2015).

2.1.2. Crudo pesado

El crudo pesado es un sistema coloidal formado por partículas de asfaltenos disueltos en un disolvente compuesto por máltenos. Los asfaltenos son la fracción polar más aromática y pesada del petróleo crudo, los cuales consisten en anillos aromáticos con cadenas alifáticas que contienen grupos polares en sus extremos.

La alta viscosidad del crudo pesado se atribuye principalmente a la superposición de asfaltenos. Para comprender el comportamiento macroscópico de estos crudos, se realizaron estudios sobre las interacciones microscópicas entre los componentes del crudo, donde los estudios demuestran que la viscosidad aumenta con la concentración de asfaltenos.(Gaviria & Romero, 2017).

- Los crudos pesados y extrapesados son el producto del proceso de oxidación de los crudos convencionales, se produce por grupos bacterianos que habitan el yacimiento. Presentan diferentes propiedades físicas y químicas como una alta viscosidad, gravedad API inferior a 22.3, alto punto de fluidez (27- 37 °C), alto contenido de metales pesados, altos contenido de azufre, alta salinidad, entre otros. (Gaviria & Romero, 2017).

2.1.3. Tecnologías para transporte de crudos pesados

Actualmente existen cinco diferentes tecnologías para mejorar el transporte de los crudos pesados por medio de oleoductos; el calentamiento, la dilución y el mejoramiento de calidad (*upgrading*), son los métodos tradicionales; los métodos poco usados o en mejoría de desarrollo son la emulsificación y el flujo anular. El principio básico de cada uno de los métodos es reducir la viscosidad de los crudos o en su defecto reducir la fricción con la tubería. A continuación, se muestra la aplicabilidad de los métodos de calentamiento y dilución (Gaviria & Romero, 2017).

- El calentamiento del crudo es un método fácil de implementar y uno de los más usados, este consiste en precalentar el crudo antes del transporte y mantener una temperatura elevada hasta la llegada del mismo, sin embargo, debe haber intervalos de calentamiento a lo largo de la tubería y en las estaciones de bombeo para evitar la pérdida masiva de energía. Este método, aunque parece relativamente sencillo, se acompleja por la difícil tarea de mantener una temperatura elevada a lo largo de todo el tramo de tubería y, además el costo energético para el calentamiento es bastante elevado y aún más cuando se implementa en climas fríos, y sumado a ello el aumento de daño por corrosión en la tubería al encontrarse expuesta a temperaturas elevadas. Algunas opciones para reducir la pérdida de energía puede ser el recubrimiento de la tubería con aislante térmico o enterrando la misma.
- La dilución es uno de los métodos más empleados y de mayor preferencia como agente reductor de la viscosidad en crudos pesados, este método se viene aplicando desde los años 30's. La tecnología consiste en la adición de un solvente en x concentración al crudo, que va a actuar como un agente reductor de viscosidad; normalmente se suele usar como solvente condensado de la producción de gas natural, petróleo crudo más ligero y naftas; entre menos sea la viscosidad del solvente mayor será el grado de reducción de la viscosidad del crudo. Este método se puede ver afectado cuando al adicionar el solvente el crudo presenta cambios en su composición y dañar la calidad de dicho petróleo crudo. (Gaviria & Romero, 2017).

2.2. Plásticos

Los plásticos son toda una familia de materiales con diferentes usos, como aislantes, protectores, fundas, piezas para dispositivos electrónicos, embalajes y hasta tuberías en el sector

de la construcción. Debido a sus propiedades, se pueden moldear de innumerables formas dando como resultado miles de productos. El plástico ha reemplazado a otros materiales debido a su bajo costo, peso ligero, permeabilidad, durabilidad e higiene. La mayor parte del plástico proviene del petróleo y se estima que entre el 5% y el 7% de la producción mundial de este recurso se utiliza para fabricar este material. Se necesitan dos kilogramos de petróleo para producir un kilogramo de plástico.

El plástico es un material inorgánico de alta durabilidad. Se estima que, dependiendo del tipo de plástico, pueden tardar entre 100 y 1000 años en degradarse (Téllez, 2012).

Hay tres grandes grupos en los que se clasifican los plásticos.

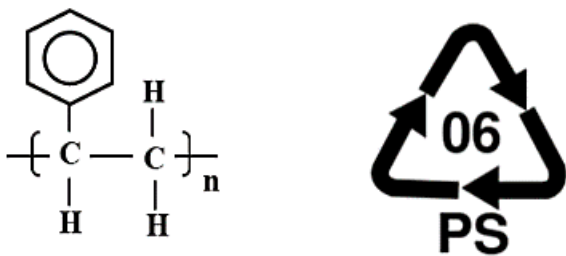
- Los **termoestables** o **termorígidos** se moldean con calor y presión y una vez están fríos adquieren una forma y no pueden volver a ser moldeados. Los termoestables son difíciles de reciclar, ya que para hacerlo se requiere la destrucción de su estructura molecular para poder fundirlos y esto hace que se alteren las propiedades originales, es decir, en vez de fundirse se queman cuando la temperatura aumenta.
- Los **elastómeros** presentan una gran elasticidad, tienen una gran resistencia a todo tipo de esfuerzos (tracción, compresión, torsión y flexión), se deforman cuando son sometidos a un esfuerzo, pero recuperan su forma original al dejar de ejercerse la fuerza. No toleran bien el calor, lo que dificulta su reciclado al degradarse con temperaturas no muy altas.
- Los **termoplásticos** se derriten con el calor y se endurecen cuando se enfrían. Estos pueden ser reciclados fácilmente, ya que mantienen sus propiedades plásticas. Pueden recalentarse y formar otros objetos. Sin embargo, van perdiendo propiedades por lo que no pueden ser reciclados más de 5 o 7 veces (Téllez, 2012).

2.3. Poliestireno

El poliestireno es un tipo de polímero aromático y es obtenido como producto de la polimerización del monómero denominado estireno, un producto petroquímico líquido. El poliestireno puede ser rígido o expandido con un color transparente y está formado por cadenas largas de $(\text{CH}_2\text{-CH-C}_6\text{H}_5)_n$, y su símbolo de reciclaje es el N°6, tal como se muestra en la figura 2

Figura 2.

Estructura y símbolo del poliestireno



Nota. Tomado de Rivera, (2021)

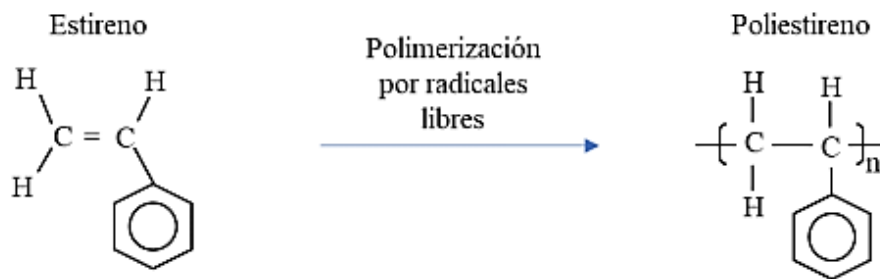
El poliestireno proviene del petróleo, se obtiene a partir de un monómero llamado estireno, el cual se polimeriza con agua y un agente espumante para obtener poliestireno expandible o expandido (Epoliestireno). Este material es utilizado como materia prima en la industria de transformación de artículos de construcción, envase y embalaje, entre otros usos, se clasifica no sólo como uno de los plásticos más simples, sino también como un residuo de alto valor.

El proceso de polimerización de estireno que se muestra en la **Figura 3** se lleva a cabo en presencia de un catalizador que aumenta la velocidad de reacción y disminuye el tiempo de residencia, generalmente se han utilizado peróxidos como catalizadores efectivos para el proceso, que comienza cuando un radical libre del catalizador se polimeriza sobre una molécula de

monómero y a partir de esta interacción comienza la fase de propagación para la cual se generan las cadenas poliméricas.

Figura 3.

Proceso de polimerización de poliestireno



Nota. Tomado de Rivera, (2021)

El poliestireno es muy usado en las industrias no solo por su bajo costo sino también por su bajo peso molecular que facilita la manipulación, su resistencia al calor, durabilidad, buena estabilidad ante los procesos de degradación y buena resistencia (Rivera, 2021).

2.3.1. Usos del poliestireno

En general, debido al aumento de la población mundial y la calidad de vida, el poliestireno expandido va en aumento, actualmente se utiliza en diversas industrias como: construcción, automotriz, medicina, embalaje y empaque, tecnología, fabricación de recipientes para alimentos, juguetes, electrodomésticos, sistemas de aislamiento térmico, equipos farmacéuticos, envasados, piezas de automóviles, mobiliario, etc.

Los productos hechos de poliestireno para aplicaciones de envasado de alimentos, cosméticos y electrodomésticos tienen un ciclo de vida muy corto, por lo que parte de este material

termina rápidamente como desecho. Se puede reciclar, pero la mayor parte se incinera (Rivera, 2021).

2.3.2. *Impacto ambiental del poliestireno expandido (EPS)*

El poliestireno expandido es un polímero muy utilizado en el sector del embalaje, el principal motivo para aplicar la recuperación de este es que tiene un ciclo de vida corto y ocupa un gran volumen. Sin embargo, el reciclado de poliestireno no es rentable debido a su baja densidad, por lo que no es un tipo de residuo que se separe y recicle. Estos desechos generalmente no son biodegradables, por lo que sin un tratamiento previo pueden acumularse en vertederos o cuerpos de agua durante siglos.

Las preocupaciones ambientales sobre el poliestireno giran en torno a tres elementos fundamentales: degradación lenta, falta de sustitutos y generación de desechos; Su fuente de generación es el petróleo, materia prima no renovable, y algunos de los insumos químicos utilizados en su fabricación son contaminantes, sin embargo, las emisiones al medio ambiente están involucradas en toda la cadena productiva de este polímero, en la que se encuentra la formación de dióxido de carbono (CO₂), que también es responsable del efecto invernadero.

En el caso del poliestireno, además del daño ambiental, se cuestiona su uso en elementos que entran en contacto con productos de consumo humano, ya que es un compuesto bencénico conocido por ser cancerígeno; y el estireno, una neurotoxina y posible carcinógeno (Rivera, 2021).

2.4. Los residuos plásticos

Hoy en día las cosas están hechas para ser efímeras y fáciles de desechar dado por la industrialización, la producción en masa y la distribución que han creado más productos y más residuos dando lugar a un crecimiento de los mercados para determinados productos que requieren

un desperdicio continuo. El crecimiento económico del siglo XXI ha sido impulsado por el desperdicio, naciendo así la sociedad del “usar y botar”, donde el plástico es una combinación perfecta para este cambio cultural hacia los desechos, gracias a su bajo costo haciendo posible el éxito de los productos desechables. Estos productos han cambiado los hábitos, ofreciendo la posibilidad de un menor esfuerzo, lo que facilitaba ciertas actividades diarias, además ha jugado un papel clave en la prevención de la transmisión de enfermedades y la mejora del saneamiento.

Hay una eficiencia energética que viene con productos más ligeros. Un ejemplo de la industria del plástico es que transportar un camión lleno de refrescos en botellas de plástico consume menos energía que las botellas de vidrio debido a su peso. Pero lo que inicialmente era un ahorro, ahora se convierte en un desperdicio cuando las botellas de plástico se desechan y las de vidrio se reutilizan.

El plástico ofrece una vida cómoda y eficiente, pero no supone un ahorro total de materiales y energía. Lo que se ahorra en una unidad de producción finalmente se genera en la cantidad total producida. Es claro que los plásticos ayudan a mejorar el confort y bienestar de la sociedad moderna, pero la cantidad de residuos generados representa un reto ambiental, en consecuencia, se identifican los plásticos, sus propiedades, usos y clasificaciones; especificando los impactos ambientales que producen a diferentes escalas espaciales y las posibilidades técnicas que proponen como solución al problema ambiental (Téllez, 2012).

2.5. Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en productos útiles, con alto rendimiento mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350-650°C) y en ausencia de oxígeno (Camacho, 2021).

El reciclaje terciario o químico incluye una variedad de procesos que permiten la creación de productos de alta calidad, como combustibles o productos químicos, este proceso se caracteriza por transformar los desechos plásticos y producir compuestos petroquímicos básicos que pueden usarse como materia prima para nuevos plásticos, además que este método tiene la ventaja de utilizar plásticos mezclados y contaminados, llamando recientemente la atención de la investigación y mejoramiento del reciclaje químico, particularmente al craqueo térmico no catalizado (termólisis), la descomposición por vapor y el craqueo catalítico como métodos para recuperar varias fracciones de hidrocarburos ubicados en los rangos de combustible generados de desechos plásticos.

Cuando se trata de polímeros, la pirólisis se destaca como un método de reciclado terciario, pero este craqueo conduce a sustancias de bajo peso molecular, aunque desafortunadamente en muchos productos para la pirólisis no catalizada. La pirólisis se puede realizar a diferentes temperaturas, tiempos de reacción, presiones, en presencia o ausencia de catalizadores y gases reactivos. El proceso de pirólisis implica la ruptura de enlaces y suele ser endotérmico, por lo que el suministro de calor es fundamental para que el material reaccione. En muestras poliméricas, el proceso de descomposición puede ocurrir mediante la eliminación de moléculas pequeñas, rompimiento de cadena (despolimerización) o división aleatoria.

En el proceso de pirólisis, la muestra se calienta en ausencia de oxígeno y los compuestos orgánicos se descomponen generando productos gaseosos y líquidos. Por otro lado, la parte inorgánica de la muestra permanece prácticamente libre de materia orgánica inalterada en la fracción sólida, lo que permite su separación y recuperación para su posterior reutilización. Por lo

tanto, la pirólisis es una técnica alternativa atractiva para el reciclaje de residuos plásticos. (Almeida & De Fátima, 2016)

2.5.1. Tipos de pirólisis

El tipo de pirólisis va a variar dependiendo las especificaciones para dicho proceso y con ello el tipo de reactor. Entre los tipos de pirólisis se encuentra: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis *flash* de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida, pirólisis al vacío, hidro-pirólisis y metano pirólisis. A continuación, se explican los métodos de pirólisis más comunes. (Camacho, 2021).

La pirólisis convencional se da con una velocidad de calentamiento lenta, alcanzando una temperatura máxima de 500 °C. con estas condiciones en la pirólisis convencional se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, dando un rendimiento mayor para los resultados sólidos.

La pirólisis rápida se implementa en ausencia de oxígeno a temperaturas muy altas que van de los 500 a los 800 °C, a una gran velocidad. Su utilización es en mayor medida para producir aceites naturales amigables con el medio ambiente. Los rendimientos en peso son muy superiores a los que se obtienen por medio de la pirólisis convencional. Al calentarse rápidamente la materia prima a altas temperaturas acompañado posteriormente de un enfriamiento rápido, ocasiona que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleve a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasan a formar parte de los gases no condensados.

La pirólisis *flash* o Pirólisis ultra rápida a diferencia de la pirólisis rápida se da a más alta temperatura, de alrededor de 700 °C y los tiempos de residencia son aún más cortos, y a diferencia de la Pirólisis rápida, su mayor rendimiento son los gases, claro está que, para las

condiciones mencionadas, si se varían las condiciones se puede obtener buenos resultados en productos líquidos también. (Camacho, 2021).

La pirólisis térmica es la pirólisis de residuos plásticos, la descomposición térmica tiene lugar en ausencia de oxígeno. Durante la pirólisis, los materiales poliméricos se calientan a altas temperaturas y luego sus macromoléculas se descomponen en moléculas más pequeñas, lo que resulta en la formación de una variedad de hidrocarburos. Los productos de la pirólisis se pueden dividir en una fracción gaseosa no condensable, una fracción líquida (compuesta por parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) y residuos sólidos. La gasolina (C4-C12), el diésel (C12-C23), el queroseno (C10-C18) y el aceite de motor (C23-C40) se pueden recuperar de la fracción líquida. El craqueo térmico generalmente produce una mezcla de hidrocarburos de bajo valor que tiene una amplia gama de productos, incluidos del hidrógeno hasta el coque. En general, si la temperatura de la pirólisis es alta, se produce una mayor producción de fracciones gaseosas no condensables y menor de combustibles líquidos como el diésel. El rendimiento y la composición de los productos obtenidos están controlados no solo por la temperatura sino también por el tiempo de reacción. (Almeida & De Fátima, 2016).

La pirólisis térmica requiere temperaturas bastante elevadas con pocas opciones de selección en las condiciones, una posible solución para reducir estas condiciones de temperatura es la implementación de catalizadores. **La pirólisis catalítica** conlleva las reacciones de descomposición a temperaturas más bajas con una reducción significativa en los costos de consumo de energía; produce un gama de productos más selectiva dando mayor rendimientos en productos de mayor valor, inhibe la formación de productos no deseados.

La pirólisis catalítica emplea catalizadores homogéneos y heterogéneos, comúnmente se implementan los heterogéneos debido a su facilidad para separar y recuperar de la reacción; algunos de los más utilizados son ácidos sólidos convencionales como zeolitas, sílice-alúmina, alúmina y catalizadores FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), catalizadores mesoestructurados como MCM-41 y zeolitas nanocristalinas como n-HZSM-5

Los catalizadores homogéneos especialmente utilizados son los ácidos de *Lewis* como AlCl_3 , tetracloroaluminatos metálicos fundidos como $(\text{M}(\text{AlCl}_4)_n)$, donde el metal puede ser litio, sodio, potasio, magnesio, calcio o bario y n puede ser 1 o 2.(Almeida & De Fátima, 2016).

2.5.2. *Reactor batch*

Un reactor *batch* es un tanque con agitación en donde ocurre una o más reacciones por un tiempo determinado. Al inicio del proceso se introduce los materiales, se lleva a condiciones de presión y temperatura requeridas, se deja reaccionar por un tiempo preestablecido y finalmente, se descargan los productos obtenidos de la reacción junto con los reactantes no convertidos. Cuanto más tiempo permanezcan los reactantes en el reactor, mayor será el rendimiento de estos hasta que llegue al equilibrio o se agote el reactivo (Hernandez & Mejia, 2009).

El reactor *batch* opera con un sistema cerrado en el cual se deben cargar los reactantes y catalizadores, posteriormente se sellan a la presión y atmósfera deseada para iniciar la reacción, la cual puede ser endotérmica o exotérmica, siguiendo este principio el reactor debe ser cubierto por un baño térmico capaz de controlar y mantener la temperatura deseada de manera uniforme en el reactor para obtener los mejores resultados posibles de la reacción al transcurrir el tiempo definido para dicha reacción. También puede contar con un sistema de agitación que puede ser un motor sobre la tapa que conecta un eje con un conjunto de paletas o este puede estar conectado a un

brazo mecánico que agité el reactor generando movimientos de arriba-abajo dentro del fluido del baño térmico con la intención de mantener homogéneo el contenido dentro del reactor y optimizar sus productos. (Lifeder, 2020).

3. Estado del arte

Onwudili et al., (2009) estudió la pirólisis de polietileno y poliestireno en condiciones estáticas en un reactor batch. En este estudio, se examinó el efecto de la temperatura y el tiempo de residencia en la pirólisis, resaltando la composición de los productos resultantes. Los resultados del estudio mostraron que, en general, a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de residencia, se produce un aumento en la producción de gases y una disminución en la producción de coques y aceites. Además, la temperatura y el tiempo de residencia también tienen un impacto en la composición química de los productos, como la proporción de compuestos orgánicos volátiles y la distribución de hidrocarburos.

Dehaghani & Badizad, (2016) analizaron el comportamiento de la viscosidad en dos diferentes crudos pesados provenientes de Irán, el método de reducción de la viscosidad implementado fue dilución con diferentes disolventes (tolueno, *n*-heptano y metanol), nafta y gras condensado de 50 °API. Cada muestra se proporcionó en fracción volumétrica con concentraciones definidas de disolventes (4, 8 y 12 %). En general, los disolventes dieron los resultados esperados reduciendo significativamente la viscosidad de las muestras de crudo implementadas. Sin embargo, el metanol fracasó como agente reductor de la viscosidad, mostrando un aumento considerable en la viscosidad, ya que poseían un grupo funcional hidroxilo (OH) en sus moléculas, el cual tiende a romper los agregados de asfaltenos, transformándolos en moléculas más pequeñas y, además, estos alcoholes podrían formar enlaces de hidrógeno con sus propias partículas, afectando la viscosidad negativamente.

Almeida & De Fátima, (2016) se enfocaron en la pirólisis térmica y catalítica de los residuos plásticos como una alternativa para el manejo y reciclaje de estos materiales. Los autores

examinaron diferentes tipos de catalizadores y condiciones de pirólisis, incluyendo la temperatura y el tiempo de reacción, y evaluaron la influencia de estos factores en la producción de productos y su composición. También discutieron los aspectos económicos y ambientales de la pirólisis catalítica, incluidas las emisiones de gases y la disposición de los residuos.

Los resultados del estudio mostraron que la pirólisis catalítica es una técnica prometedora para el tratamiento de residuos plásticos, ya que puede producir productos de alto valor, a partir de materiales que de otra manera se desecharán o almacenarán en vertederos. Además, los productos de la pirólisis catalítica, como los combustibles y los monómeros, pueden ser reutilizados en una variedad de aplicaciones, lo que reduce la necesidad de recursos y la demanda de materiales nuevos. Los autores sugieren que la pirólisis catalítica puede ser una solución efectiva para el manejo y el reciclaje de residuos plásticos, y que esta técnica debe ser considerada como una alternativa a la gestión tradicional de residuos.

Ordaz et al., (2020) realizaron un estudio sobre el uso de nitrógeno como una herramienta para mejorar la eficiencia de la pirólisis térmica de poliestireno (PS), el cual actuaba como un agente de disfunción, afectando la eficiencia de la pirólisis. Para ello, se realizaron experimentos en un reactor termoquímico y se modeló el proceso mediante la simulación computacional. El estudio concluyó afirmándose que la adición de nitrógeno puede mejorar significativamente la eficiencia de la pirólisis, lo que se traduce en una mayor producción de productos deseados. Además, se demostró que la presencia de nitrógeno acelera la descomposición térmica de PS y permite una mejor controlabilidad del proceso. Este estudio proporcionó una valiosa información sobre cómo la adición de nitrógeno puede mejorar la eficiencia de la pirólisis térmica de

poliestireno. Estos resultados pueden tener importantes implicaciones para el desarrollo de procesos más eficientes de reciclaje de plásticos y para la protección del medio ambiente.

Rivera, (2021) implementaron la pirólisis térmica al poliestireno expandido (EPS) con el fin de usar los productos líquidos obtenidos de la reacción como un depresor del punto de fluidez. Las pruebas se llevaron a las condiciones descritas en la metodología implementada por Onwudili et al. (2009), las cuales fueron de 187 psi y 425 °C por un tiempo de 60 minutos. Los rendimientos fueron de 95,6 %p/p para los líquidos; 3,84 %p/p para los gases y 0,55 %p/p para los sólidos, arrojando un rendimiento excepcional para los productos líquidos donde sus principales proporciones fueron tolueno, etilbenceno, cumeno y trifenilbenceno. Los resultados obtenidos de la implementación de los líquidos como depresores del punto de fluidez variaron en consecuencia con la composición de crudo, en donde a mayor contenido de carbonos alifáticos en los componentes de los líquidos, estos se comportaban de una mejor manera como depresores del punto de fluidez.

Finalmente, Yansaneh & Zein, (2022) realizaron una revisión crítica de los avances recientes en la pirólisis térmica de plásticos residuos, encontrándose una serie de estudios publicados en los últimos años sobre la pirólisis térmica de plásticos residuos, con un enfoque en su eficiencia, seguridad y sostenibilidad. Asimismo, discutieron las diferentes técnicas y tecnologías utilizadas en la pirólisis térmica, así como los diferentes tipos de plásticos que se pueden tratar. De igual manera, se examinaron los desafíos y barreras a la implementación de la pirólisis térmica a gran escala, incluyendo cuestiones de costo, calidad de los productos e impacto ambiental. Finalmente, concluyeron que la pirólisis térmica es una alternativa prometedora para el manejo de los residuos plásticos y que se requiere un mayor esfuerzo para mejorar su eficiencia,

seguridad y sostenibilidad. Sin embargo, también se destaca la importancia de seguir investigando y desarrollando nuevas soluciones para abordar los desafíos actuales y futuros.

4. Materiales y métodos

4.1. Equipos de laboratorio

4.1.1. *Reactor batch*

El reactor *batch* de la marca *AISI 316 Swagelok* se utiliza para realizar las pruebas de pirólisis en el laboratorio. El equipo está formado por una base cilíndrica y una tapa roscada que cuenta con una llave para aplicar las presurizaciones adecuadas, el cilindro presenta un roscado externo, con un diámetro interno de 3.8 cm y un volumen de 170 cm³ y pesa 1278 g aproximadamente; la tapa cuenta con un roscado interno y un peso de 790 g aproximadamente para un peso total de reactor de 2068 g, el sellado del reactor debe ser impecable, puesto que cualquier fuga arruinaría la prueba ejecutada por lo que, para garantizar el sellado correcto, dentro de la tapa se coloca un sello de grafito, y para el correcto sellado de la rosca se implementa grasa de alta calidad que garantice la hermeticidad.

4.1.2. *Baño térmico*

El baño térmico de la marca *Techne-Calibration* es el sistema encargado de llevar las condiciones operacionales de temperatura y agitación necesarios para la prueba; el equipo se divide en tres secciones: el sistema térmico, mecánico y neumático.

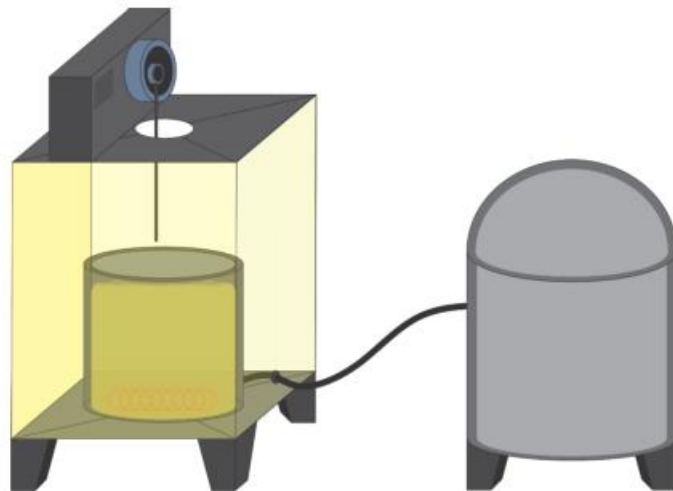
El sistema térmico consta de un recipiente recubierto con aislante térmico para concentrar la temperatura deseada en su interior que se encuentra lleno de óxido de aluminio, el cual cumple la función de transmisor de energía hacia el reactor *batch* que se encuentra sumergido en su interior hasta la base de la tapa en constante agitación; el óxido de aluminio es calentado por resistencias eléctricas que se encuentran en el fondo del recipiente.

El sistema mecánico se encarga de que el reactor este en agitación (si así lo requiere la prueba) durante el tiempo requerido para llevar a cabo la reacción, el sistema está compuesto por una biela con un brazo que se conecta a la válvula del reactor y así proporcionar la agitación deseada por medio de un tablero de control en el cual se pueden ajustar las revoluciones por minuto que se requieran.

El sistema de neumático o de suministro de aire, cuenta con un compresor que va conectado directamente al recipiente del sistema térmico y este se encarga de suministrar movimiento al oxido de aluminio y mantener la temperatura lo más uniforme posible en todo el sistema.

Figura 4.

Baño térmico



Nota. Tomado de: Salas & Núñez, (2020)

4.1.3. Centrifuga

La centrifuga *Hettich Universal 320* es utilizada para eliminar las impurezas solidas que aún quedan en los líquidos pirolíticos. El equipo cuenta con un rotor angular que posee 12

posiciones para ubicar tubos *falcon* de máximo 15 ml, y alcanza un velocidad máxima de 6000 rpm; las dimensiones de este equipo son 346 mm de alto, 401 mm de ancho y 529 mm de profundidad, con un peso aproximado de 31 kg. Cumple certificación bajo las normas **ISO 9001**, **ISO 13485 e ISO 14001**.

4.1.4. Viscosímetro rotacional

El viscosímetro rotacional **Lamy First Pro-Plus®** (*Lamy Rheology*©, Francia) es implementado para las mediciones de viscosidad de las muestras de crudo preparadas. El equipo cuenta con una pantalla digital de 7 pulgadas, número ilimitado de velocidades entre 0,3 y 600 rpm y un rango de torque de 0.05 a 13 mNm, incluye 7 husillos diferentes de tipo plato, cada uno para diferente rango de viscosidad a medir, adicional cuenta con una termocupla incorporada para la medida exacta de la temperatura de muestra, permite el ajuste de la velocidad (rpm), tiempo de medida y unidades deseadas para los resultados. Las dimensiones de este equipo son 780 mm de alto, 280 mm de ancho y 200 mm de profundidad, con un peso aproximado de 6,7 kg. Cumple certificación bajo las normas **ASTM D789**, **ASTM D2196**, **ISO 1652**.

4.1.5. Baño de circulación refrigerado

El baño de circulación de la marca **VWR Collection** opera en conjunto con el viscosímetro rotacional y es el encargado de aplicar la temperatura deseada a las muestras, cuenta con un controlador de temperatura ajustable que permite llevar la muestra a la temperatura deseada y el rango va desde los -40 a 200 °C, el volumen máximo de refrigerante es de 7 litros. Sus dimensiones son de 645 mm de ancho, 211 mm de profundidad y 541 mm de alto.

4.1.6. Picnómetro

El picnómetro tipo *Gay Lussac* certificado bajo la norma *ASTM D70-09* es usado para la medición de las densidades de las diferentes muestras de crudo, para las pruebas se utilizaron dos picnómetros, ambos certificados por la norma *ASTM D70-09* con volúmenes de 5,013 y 5,108 ml con un peso de 10,0097 y 14,4089 g respectivamente.

4.2. Metodología experimental

4.2.1. Obtención de los productos líquidos por medio de la pirólisis

Para el montaje de la prueba pirolítica fue clave la limpieza del reactor para evitar impurezas y/o contaminantes no deseados que puedan afectar los resultados de la prueba. El poliestireno expandido reciclado a implementar fue diluido en diclorometano, lo cual se realizó en un vaso de precipitado que contenía 300 ml de diclorometano, el cual se le agregaron 60 gramos de poliestireno expandido (EPS) hasta conseguir una mezcla altamente viscosa. Posteriormente, la mezcla se depositó sobre vidrios de reloj para un secado natural de 72 horas aproximadamente, consiguiéndose un poliestireno sólido y libre de trazas de solvente. Con el poliestireno listo para la prueba, se implementó el proceso de molienda y tamizado para reducir el volumen consiguiendo un tamaño de partícula de 2mm. Luego de ello, se cargó el reactor *batch* con 20 g de muestra y se agregaron 5 balines para mejorar la agitación interna de la reacción, posteriormente se selló y se presurizó del reactor a la presión de 435 o 750 psi a condiciones ambiente. Luego, se verificó la no presencia de fugas sumergiendo el reactor en un recipiente lleno de agua para así comenzar el proceso de pirólisis montando el reactor en su respectivo baño térmico hasta alcanzar la temperatura experimental (430 o 470 °C). Transcurrido el tiempo de la prueba (40 o 80 min), se bajó el reactor del baño térmico y se dejó enfriar por 6 horas, para así realizar el desmontaje del reactor y realizar el respectivo análisis de los rendimientos de los productos pirolíticos.

4.2.2. Separación de sólidos por centrifugación

El producto de interés obtenido de la aplicación de la pirólisis al poliestireno fueron los líquidos pirolíticos, pero adicional a éstos también se obtuvieron gases y sólidos. Los gases fueron liberados en la descompresión del reactor junto con el nitrógeno usado como agente presurizador, mientras que los sólidos se precipitaron o quedaron suspendidos en los líquidos, por lo que es necesario hacer centrifugación. Para ello, se dispusieron los líquidos en tubos Falcon y se realizó el centrifugado a 6000 rpm durante 15 minutos mediante una centrifuga *Hettich Universal 320*, repitiendo el proceso dos veces, con lo cual se retiraron completamente los residuos sólidos.

4.2.3. Análisis de la composición química por RMN

Los espectros de RMN ^1H fueron tomados con el equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance IIITM HD 400 MHz (9.4 T) (Bruker Corporation©, EE.UU.). La obtención de los espectros RMN- ^1H se determinó diluyendo cada muestra en cloroformo deuterado (CDCl_3) en una relación muestra:disolvente de 1:20, utilizando el tetrametilsilano (TMS) como patrón de referencia interno para la calibración de los desplazamientos químicos. Los espectros fueron procesados y analizados utilizando el software MestReNova V. 14.3.1.® (Mestrelab Reseach©, España). Esta técnica de caracterización se utilizó con el objetivo de verificar el efecto posterior de la emulsificación y de las pruebas de detergencia en el crudo pesado estudiado.

4.2.4. Aplicación de los productos líquidos como agente reductor de la viscosidad

Para la aplicación adecuada de los líquidos, se optó por realizar el proceso inicialmente con un disolvente comercial como el tolueno, con el cual se procedió a hacer diluciones con tres crudos diferentes: Crudo Teca (11,9 °API), Chichimene (18,3 °API) y Yariguies (19,7 °API). Para cada

crudo se tomaron 8 muestras de 50 g con concentraciones porcentuales en peso de 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 5 y 7 más el 10% de cada concentración para minimizar las pérdidas en la aplicación.

Las mediciones de viscosidad fueron realizadas en un viscosímetro Lamy First Pro-Plus® (Lamy Rheology©, Francia) con el set de husillos R-02 a R-07 y adaptado a un baño de circulación refrigerado con una solución de propilenglicol y con controlador de temperatura VWR AD07R-20-V12E® (VWR International, EE.UU.), con el fin de analizar el efecto del agente reductor de la viscosidad expuesto a cambios de temperatura, una vez analizado el comportamiento de la viscosidad con el tolueno solo se conservaron las concentraciones de 0,5; 1; 2; 3 y 7 % para la investigación con los líquidos pirolíticos y se le realizó el mismo proceso a cada muestra con los líquidos como agente reductor de la viscosidad.

5. Análisis y resultados

Los análisis y resultados de la investigación se presentan con base en lo propuestos en los objetivos, analizando los factores de influencia en el proceso de pirolisis del poliestireno expandido de baja densidad, la composición química de los productos líquidos obtenidos y su impacto como agente reductor de la viscosidad en crudos pesados.

5.1. Análisis del rendimiento de los productos líquidos**Tabla 2.***Diseño de experimentos de las pruebas de pirólisis*

Prueba	Tiempo [min]	Temperatura [°C]	Presión [psi]	Rendimientos líquidos [%]
1	80	430	750	97,97
2	80	470	750	96,48
3	80	430	435	90,81
4	80	470	435	96,63
5	40	430	435	92,98
6	40	430	750	97,09
7	40	470	435	91,8
8	40	470	750	94,34
DUPLICADOS				
1	80	430	750	94,25
2	80	470	750	94,65
3	80	430	435	93,24
4	80	470	435	94,8
5	40	430	435	91,25
6	40	430	750	98,64
7	40	470	435	93,12
8	40	470	750	93,12

En la **tabla 2** se evidencia el diseño de experimentos realizados para la evaluación de las pruebas de pirólisis al poliestireno; se realizaron 8 corridas con sus respectivos duplicados. Los resultados obtenidos de las pruebas principales arrojó con el mejor rendimiento de líquidos pirolíticos la prueba número 1, obteniendo un rendimiento de 97,97 % a las condiciones máximas de presión y tiempo, pero a la condición mínima de temperatura; la prueba numero 3 obtuvo el menor rendimiento de líquidos, dando un 90,81 % a los parámetros mínimos de presión y temperatura, y con el máximo parámetro de tiempo.

Para interpretar adecuadamente los resultados obtenidos en las diferentes pruebas se implementó el uso del software *Statgraphics* donde por medio del diagrama de Pareto y el efecto de los factores principales se identifican las variables con mayor índice de influencia para obtener el mejor rendimiento en cuanto a productos líquidos se refiere.

Figura 5.

Diagrama de Pareto estandarizado para el rendimientos de los líquidos pirolíticos

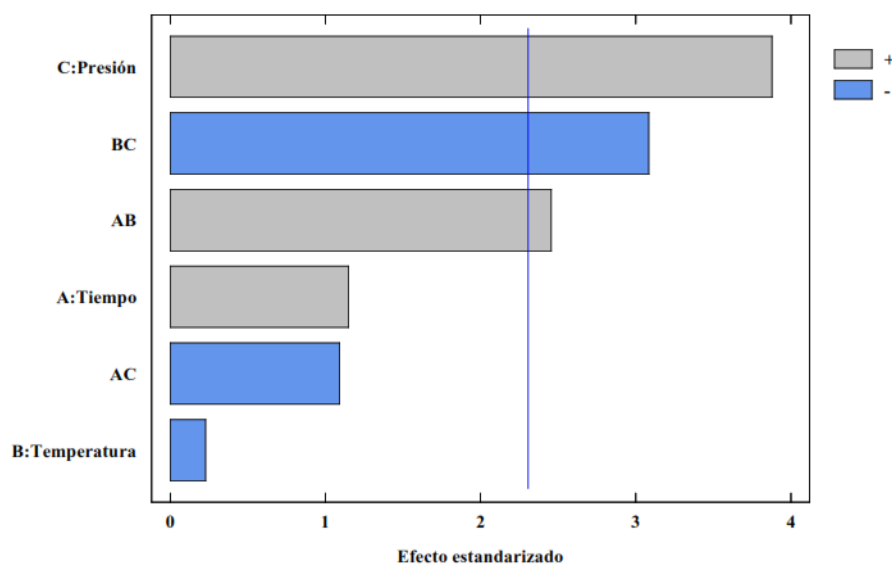
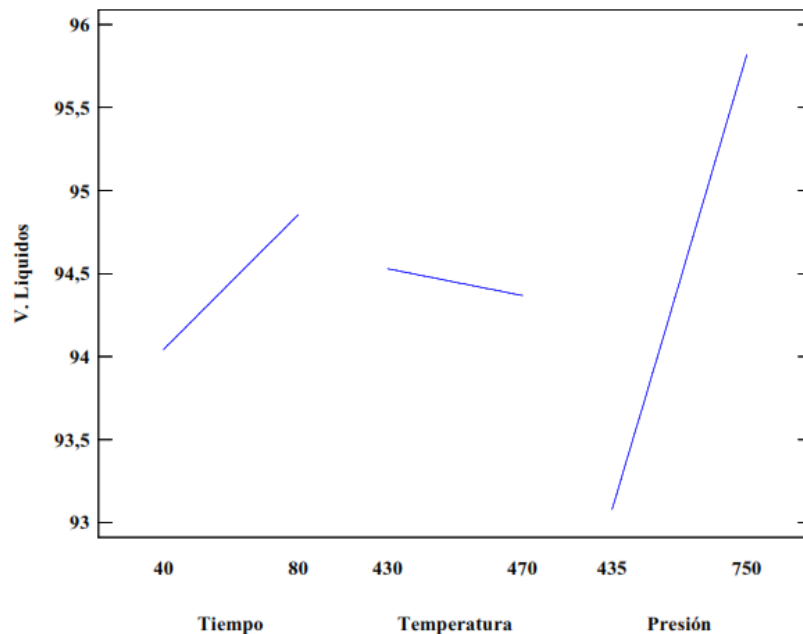


Figura 6.

Efectos de los factores sobre los rendimientos de los líquidos pirolíticos



En la **figura 5** se aprecian los factores que tienen un impacto significativo en la producción de líquidos pirolíticos, los cuales son la presión (factor C), la interacción tiempo-temperatura (factor AB), y la interacción temperatura-presión (factor BC); identificados en el diagrama como los factores que sobrepasan el valor crítico (línea azul vertical).

Con los factores definidos como estadísticamente significativos, se obtuvo como factor predominante la presión al momento de obtener mayor cantidad de productos líquidos, además las interacciones tiempo-temperatura y temperatura-presión también contribuyen a la mejora de los resultados en cuanto a productos líquidos se refiere. Onwudili et al., (2009) investigó el efecto de la temperatura y del tiempo en procesos de degradación con pirólisis para el polietileno de baja densidad (LDPE) y el poliestireno (PS); una vez que la muestra alcanzó la temperatura de degradación total la cantidad de líquidos obtenidos comenzó a disminuir por la aparición de

reacciones secundarias y mayores craqueos a medida que aumentaba la temperatura y el tiempo de reacción; P. Carniti et al., (1991) citado por Onwudili et al., (2009) realizó la pirólisis del poliestireno en un recipiente cerrado comprobando que los resultados del proceso son directamente proporcionales a las condiciones del sistema cerrado. Por lo que es correcto afirmar que los factores AB y BC son no significativos y especialmente el factor A (la presión), lo cual es lógico si se refuerza este resultado con la ley de Gay-Lussac, la cual indica que en un proceso isocórico (como correspondió en el reactor *batch*) la temperatura aumenta a medida que aumenta la presión, es decir a mayor presión mayor será la temperatura para alcanzar la presión de vapor; por esta razón la presión tiene tanto impacto en el rendimiento de los productos líquidos, puesto que a mayor presión se reduce la generación de gases dentro del reactor disminuyendo los craqueos y las reacciones secundarias una vez se degrade el poliestireno expandido.

En la **figura 6** se observan los efectos principales de las variables estudiadas; como ya se demostró la presión es la única variable con efectos altamente significativos. De esta misma manera se observa el bajo impacto del tiempo y la temperatura, que anteriormente se identificaron como no significativas en su interacción individual. La temperatura muestra una disminución en el rendimiento de líquidos a medida que esta aumenta, esto debido a la generación de gases y sólidos por alcanzar la presión de vapor y de esta forma permitiendo mayores procesos de craqueo y reacciones secundarias.

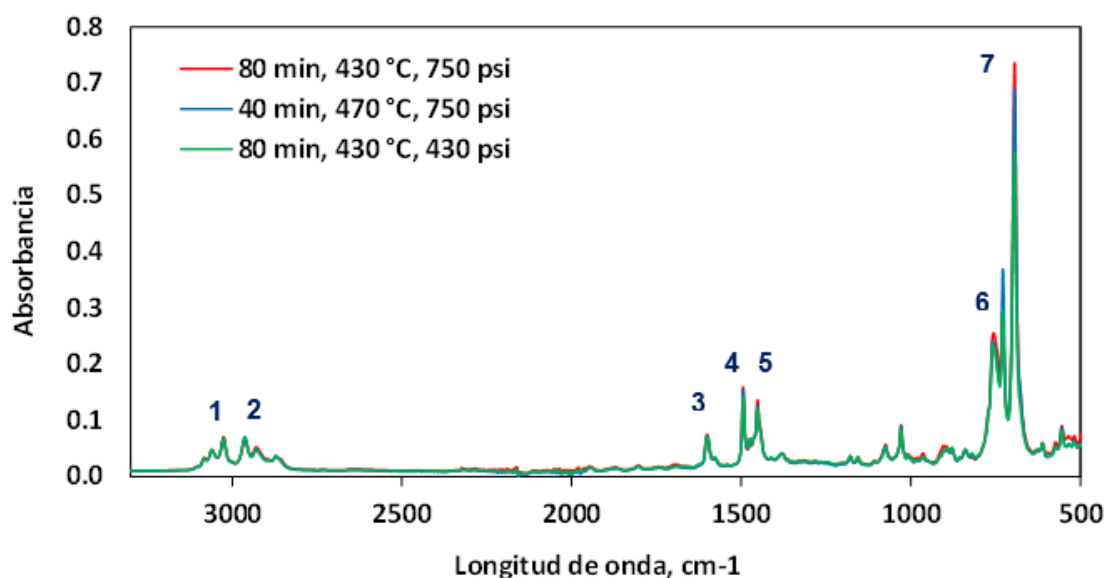
5.2. Caracterización de los productos líquidos por espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR)

Para la determinar la naturaleza química de los productos líquidos obtenidos de la pirólisis del poliestireno mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR, fue necesario seleccionar las muestras

con mayor (80 min, 430 °C, 750 psi), medio (40 min, 470 °C, 750 psi) y menor rendimiento de líquidos (80 min, 430 °C, 430 psi) con valores de 97.97, 94.34 y 90.81 % en peso, respectivamente. En la figura 7 se muestran los espectros FTIR-ATR en el intervalo de longitud de onda de 500 a 3300 cm^{-1} .

Figura 7.

Espectro de infrarrojo para líquidos obtenidos de la pirolisis del poliestireno



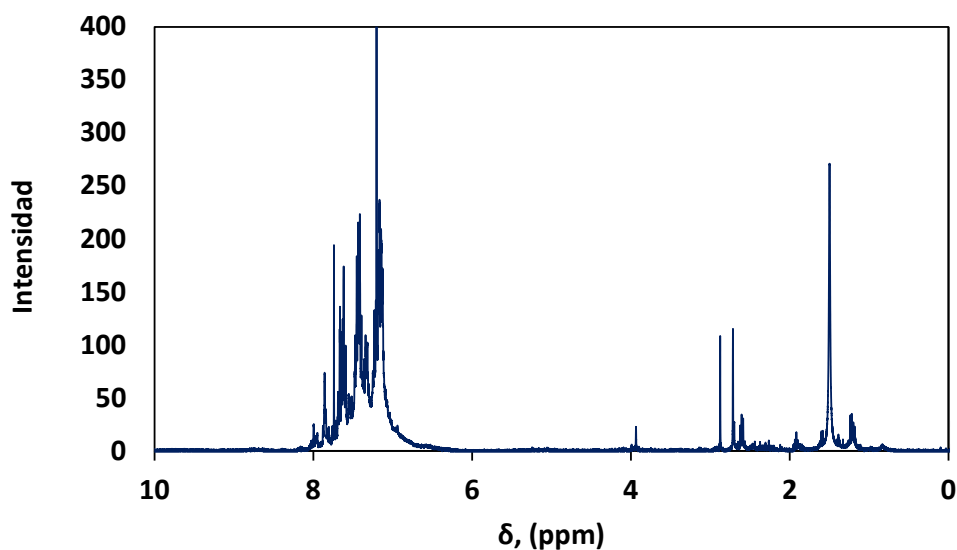
En la figura anterior se reportan 7 picos principales los cuales corresponden a vibraciones de tensión para carbonos aromáticos tipo C-H y =C-H ubicados en las bandas a 3025 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} . Por otra parte, se presentan bandas fuera del plano de flexión con una conjugación en el anillo aromático alrededor de entre 1450 y 694,4 cm^{-1} y vibración de tijera de CH₂ en 1491 cm^{-1} . Además, se aprecian vibraciones de enlaces aromáticos -CH entre 695 a 757 cm^{-1} . Adicionalmente, se presentan enlaces de tensión simétrica y asimétrica para el grupo -CH₃ en 2872 y 2964 cm^{-1} , y tensión asimétrica para el -CH₂ en 2931 cm^{-1} característicos a estructuras con cadenas alquílicas.

Los resultados de caracterización de infrarrojo FTIR concuerdan con los resultados reportados por otros autores (Castellanos & Navarro, 2013).

La composición química de los líquidos obtenidos de la pirolisis del poliestireno expandido es una mezcla y su composición cambia con las condiciones de cada prueba. Por tanto, con la finalidad de comprender los grupos funcionales presentes en estos líquidos se seleccionó la muestra líquida obtenida a 430 °C y 750 psi, durante 80 min de reacción. En la figura 8 se muestra un espectro de RMN ¹H típico.

Figura 8.

Espectro de resonancia magnética nuclear RMN ¹H para líquidos obtenidos de la pirolisis del poliestireno



Adicionalmente, para la identificación de los cambios estructurales promedio en los líquidos obtenidos de la pirolisis del poliestireno, el espectro de RMN ¹H se dividió en 12 regiones por tipo de hidrógeno como se muestra en la **Tabla 3**.

Tabla 3.*Distribución de regiones del espectro RMN 1H por tipo de hidrogeno.*

Desplazamiento químico (ppm)	Nomenclatura	Tipo de hidrógeno
0,5-1,0	H1	γ CH ₃ de parafinas, hidrógenos parafínicos, algunos nafténicos y CH ₂
1,0-1,7	H2	β CH ₂ , y algunos β CH; hidrógenos parafínicos β aromáticos
1,7-1,9	H3	CH y CH ₂ de naftenos; primordialmente β -CH y β - CH ₂ a sistemas aromáticos
1,9-2,1	H4	α CH ₂ de olefinas
2,1-2,4	H5	α -CH ₃ a carbonos aromáticos
2,4-3,5	H6	α -CH y α - CH ₂ a carbonos aromáticos
3,5-4,5	H7	Puente CH ₂ o CH
4,5-6,0	H8	CH y CH ₂ de olefinas
6,0-7,2	H9	CH de anillos mono-aromáticos
7,2-8.3	H10	Di aromáticos, algunos tri y tetra aromáticos
8,3-8,9	H11	Algunos tri y tetra aromáticos
8,9-9,3	H12	Algunos tetra aromáticos

A partir de los resultados del espectro de RMN 1H y la clasificación de regiones por tipo de hidrogeno, se puede indicar que los productos formados durante la prueba de pirolisis contienen enlaces tipo -CH₂ y -CH₃ correspondientes a cadenas alquílicas asociadas a anillos aromáticos entre 0.5 y 4.3 δ (ppm). Adicionalmente, la distribución de las señales entre 6.2 y 8.3 δ (ppm) permiten evidenciar que los productos formados presentan alto contenido de enlaces -CH

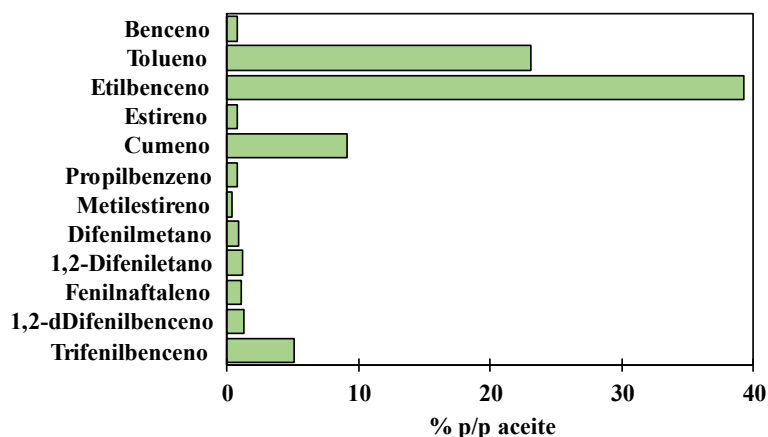
característico a anillos mono aromáticos y en menor proporción especies con algunos diaromaticos.

A partir de los resultados de los espectros FTIR y RMN 1H se puede indicar que los productos líquidos producto de la pirólisis del poliestireno están constituidos por compuestos de anillos aromáticos simples y algunas cadenas alquílicas. Sin embargo, al observar los espectros de FTIR se puede indicar que, aunque los productos se hallan obtenido en diferentes condiciones de reactividad, estos presentan las mismas especies, pero de acuerdo con la intensidad de las bandas el contenido de los componentes varia.

Para realizar un análisis composicional, se consideró la información de los productos líquidos obtenidos a partir del poliestireno en el trabajo realizado por otros autores (Onwudili et al., 2009).

Figura 9.

Compuestos principales obtenidos de los productos líquidos de la pirólisis del poliestireno expandido (EPS)



Nota. Tomado y adaptado de: Onwudili et al., (2009)

Considerando que las condiciones de las pruebas realizadas en la presente investigación son muy cercanas a las realizadas por Onwudili et al., 2009, en la **figura 9** se puede contemplar que los productos líquidos están constituidos por benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, cumeno, propilbenceno, difenilmetano, fenilnaftaleno y trifenilbenceno, entre otros.

5.3. Evaluación de los productos líquidos como agente reductor de la viscosidad

Tabla 4.

Caracterización de los crudos

Crudo	°API	Maltenos (%)	Asfaltenos (%)
Teca	11,9	97,3	2,7
Chichimene	18,3	84,2	15,8
Yariguies	19,7	94,5	5,5

La adición de solvente y la temperatura son factores con principales interacciones significativas en la disminución de viscosidad en crudos, principalmente en crudos pesados. A continuación, se presenta el análisis sobre los resultados obtenidos de la aplicación de diluyente (comercial y líquidos pirolíticos) y los efectos de la temperatura sobre los crudos Teca (11.9 API), Chichimeme (18,7 API) y Yariguies (19,7 API)

5.3.1. *Influencia de la temperatura*

Inicialmente se realizó una medición de la viscosidad de los crudos sin ningún tipo de diluyente agregado, esto para analizar la influencia de la temperatura en los tres crudos y su respuesta en reducción de la viscosidad. En la **figura 10** se aprecia el efecto que tiene la temperatura sobre los tres crudos y es notorio que su mayor impacto se da en el crudo teca, siendo

este el más pesado de los tres. En la **figura 11** se representa gráficamente el porcentaje de reducción de cada uno de los crudos a 45 y 60 °C siendo la temperatura de referencia de 30 °C (temperatura inicial para esta investigación) dados por la ecuación

$$\%Red@Temp = \frac{V@30^{\circ}C - V@Temp}{V@30^{\circ}C} * 100$$

Donde $V@30^{\circ}C$ representa la viscosidad a 30°C y $V@Temp$ es la viscosidad a la temperatura que se desea hallar la reducción porcentual.

Figura 10.

Efecto de la temperatura en la viscosidad de los crudos

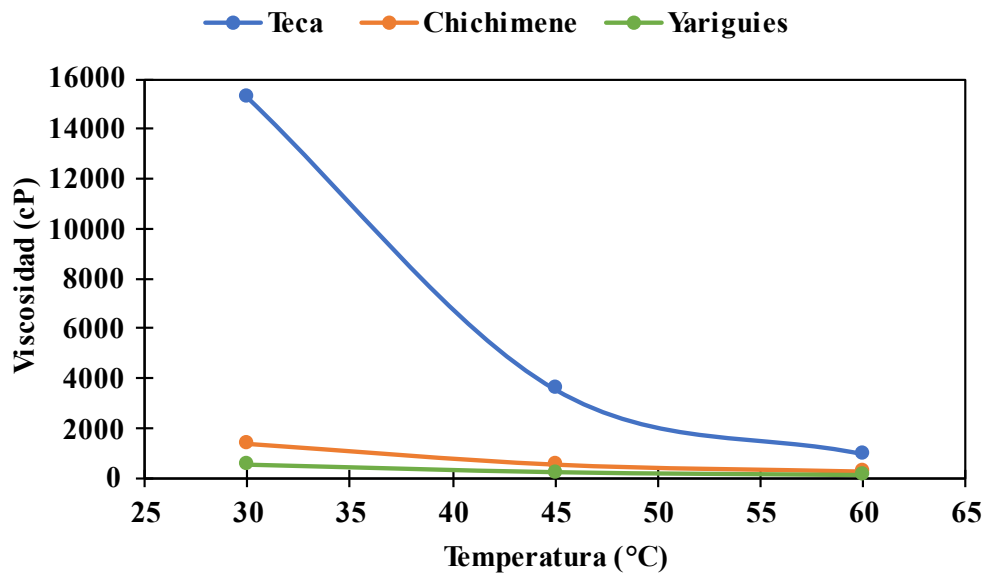
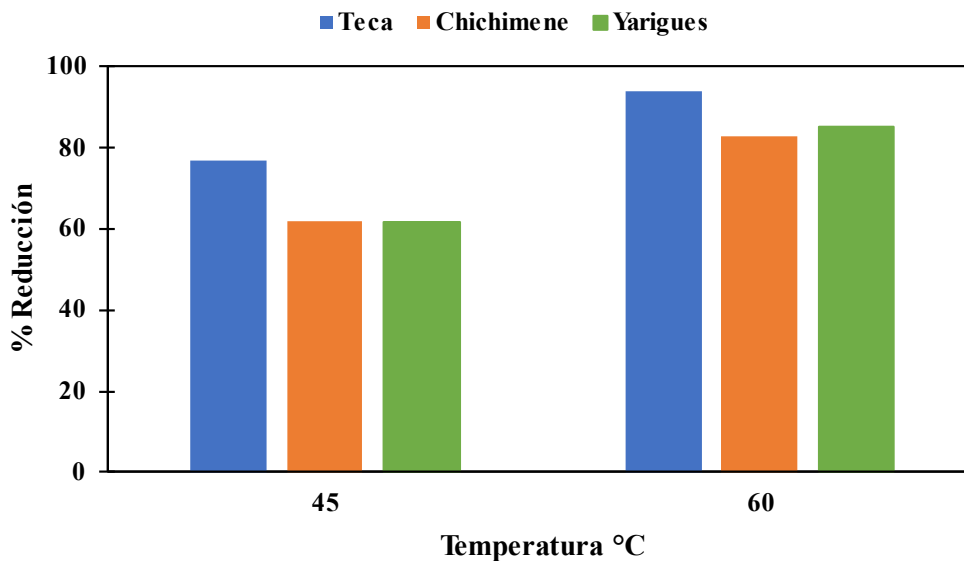


Figura 11.

Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de reducción de viscosidad de los crudos



La **figura 10** se evidencia la fuerte disminución de la viscosidad en el crudo teca a diferencia de los crudos chichimene y yarigues que muestran un cambio muy tenue, sin embargo, en la **figura 11** se evidencia un alto porcentaje de reducción, por lo que su impacto es representativo. Con esto se puede afirmar que la viscosidad del crudo es una función fuerte de la temperatura ya que sigue una tendencia de disminución exponencial como se representa en la **figura 10**.

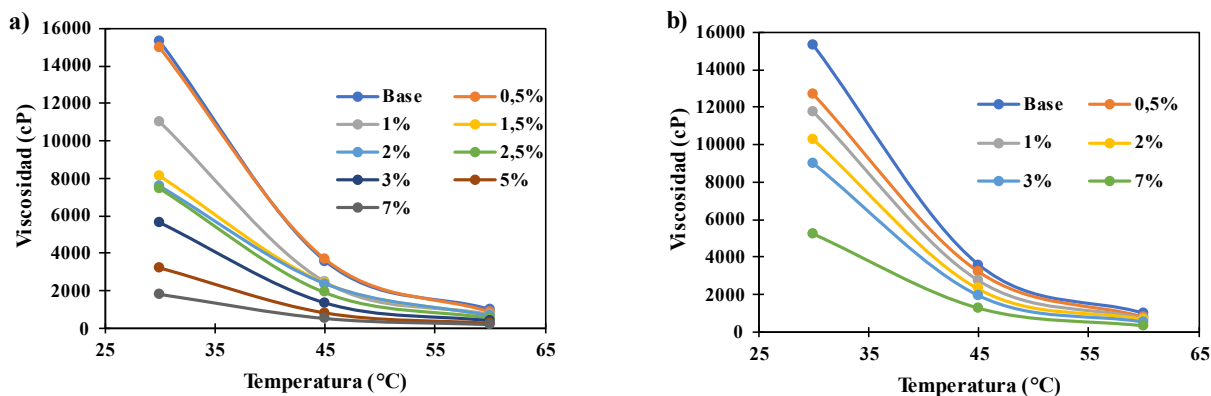
5.3.2. Efectos del tolueno y líquidos pirolíticos en crudos pesados

Para interpretar y corroborar que tan efectivo son los líquidos pirolíticos como aditivo reductor de viscosidad se realizaron las pruebas tanto con los productos líquidos como con un solvente comercial, que para esta investigación se implementó el tolueno.

Al medir las viscosidades de los 3 crudos con el solvente tolueno a las diferentes concentraciones, se tomó la decisión de eliminar algunas medidas, puesto que en casi todos los casos no representaba un cambio significativo de una concentración a la otra, dejando únicamente para los líquidos cinco concentraciones, las consideras más efectivas, que fueron las 0.5, 1, 2, 3 y 7 %.

Figura 12.

Efectos del tolueno y líquidos pirolíticos sobre la viscosidad del crudo teca: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos



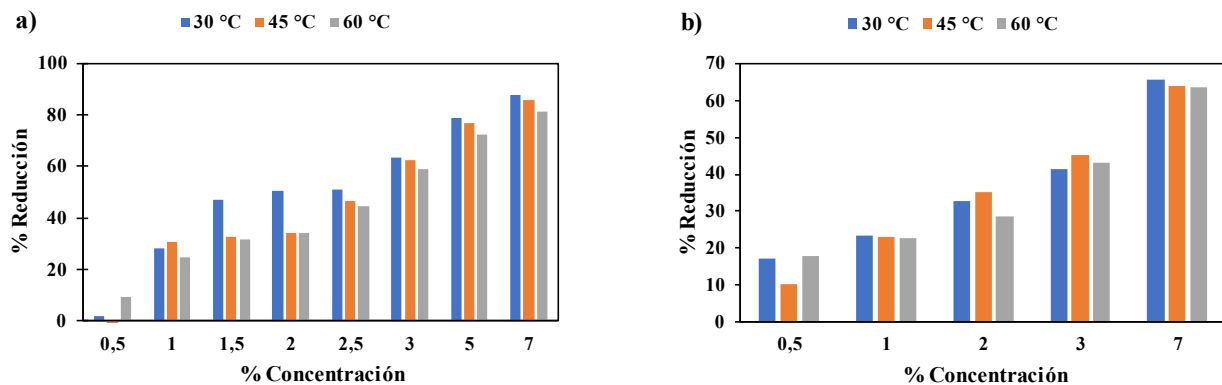
En la **figura 12** se observa el cambio en las viscosidades en el crudo teca tanto con el solvente comercial, como con el solvente de líquidos pirolíticos, los cambios más significativos ocurren a la temperatura de 30 °C, reduciendo la viscosidad con los líquidos pirolíticos en más del 60% evidenciado en la **figura 13**.

Lo observado en las gráficas de viscosidad contra temperatura, podría llevar a una conclusión equivocada para las temperaturas de 45 y 60 °C. que muestras cambios pequeños que parecen no significativos con relación a los cambios conseguidos a 30 °C, y si es verdad que a altas temperaturas, esta misma es la principal variable reductora de viscosidad, sin embargo

observando los diagramas de reducción (**figura 13**) se observa cambios muy similares a los obtenidos a 30 °C por lo que se puede afirmar que el efecto causado por los líquidos en el crudo teca es constante sin importar la temperatura a la que se aplique, generando cambios permanentes en el crudo.

Figura 13.

Porcentaje de reducción de la viscosidad del crudo teca para diferentes concentraciones de solvente: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos



Dehaghani & Badizad, (2016) realizó un estudio sobre la efectividad de varios solventes comerciales y su influencia en dos crudos pesados, dentro del estudio se evaluó el tolueno y como en esta investigación es muy efectivo como agente reductor de la viscosidad, incluso alcanzo los mismo impactos que el n-heptano; que si se tiene en cuenta a ambos solo por efecto dilución simple, el n-heptano debería reducir más la viscosidad que el tolueno al ser menos viscoso, sin embargo este alcanzó prácticamente los mismo resultados, debido a que el tolueno es una sustancia de carácter aromática, por lo que además de tener el efecto de dilución simple, también cuenta con las interacciones solvente/asfáltenos. La aromaticidad del tolueno aumenta su efecto en las propiedades reológicas de los crudos; los crudos pesados suelen tener porcentajes elevados de

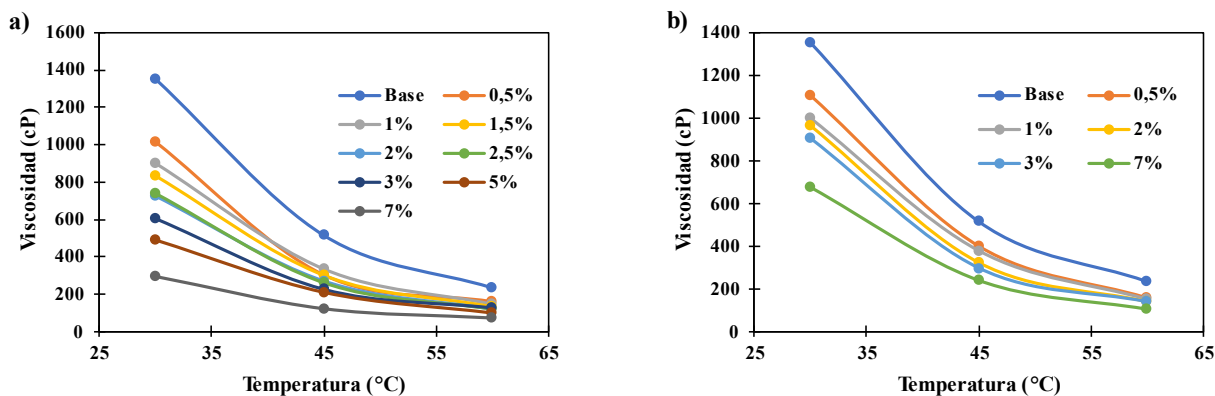
asfáltenos por lo que al diluirse con el tolueno interfiere en el proceso de agregación de asfáltenos al perturbar su autoensamblaje. Las moléculas de solventes aromáticos tienden a ubicarse entre las láminas de asfáltenos lo que reduce la superposición de grandes moléculas de asfáltenos rompiendo sus agregados.

Los productos líquidos obtenidos de la pirolisis, según el estudio de composición química realizado por medio resonancia magnética nuclear (RMN-1H) muestra que su mayor proporción son sustancias aromáticas con estructuras simples, indicando interacciones favorables con las características de los crudos pesados, y aunque presenta una gran gama de productos, los resultados arrojados como agente reductor de la viscosidad es excelente, por lo que es una clara alternativa de bajo costo en comparación con la implementación de tolueno para mejorar las propiedades reológicas de crudos pesados, gracias a sus componentes aromáticos que hacen posible la interacción solvente/asfáltenos.

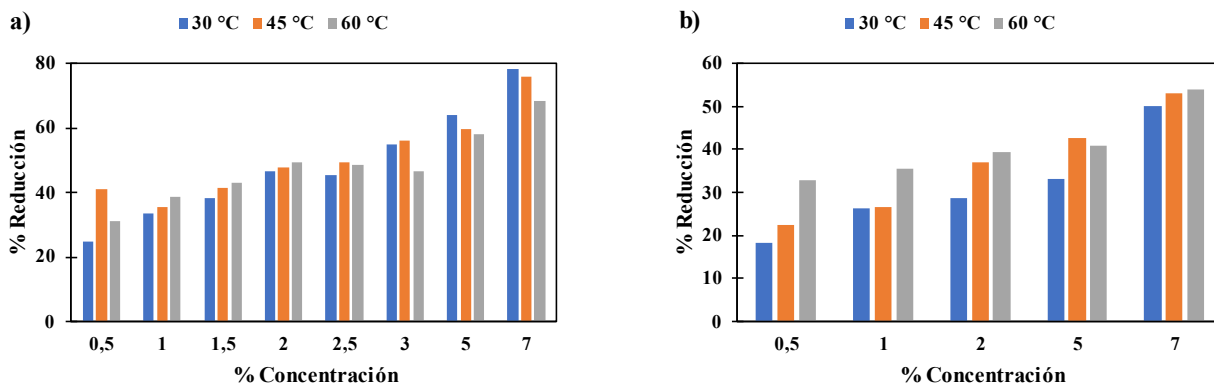
Estas mismas pruebas se implementaron en los crudos chichimene y yariguies. Los resultados del crudo chichimene se muestran en la **figuras 14 y 15**.

Figura 14.

Efectos del tolueno y líquidos pirolíticos sobre la viscosidad del crudo chichimene: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos

**Figura 15.**

Porcentaje de reducción de la viscosidad del crudo chichimene para diferentes concentraciones de solvente: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos



Para el crudo chichimene los resultados fueron muy similares a los obtenidos en el crudo teca como se observa en las **figuras 14** y **15**, sin embargo, el porcentaje de reducción es menor, esto debido a que es un crudo menos pesado y la interacción del solvente/asfáltenos es menor, no

obstante, los resultados son muy buenos, sobrepasando el 50% de reducción para una concentración del 7%.

Para el crudo yariguies, aunque con el tolueno presento resultados similares a los anteriores, con los líquidos pirolíticos fue bastante irregular en comparación a como se venía presentando en los casos anteriores. En las **figuras 16 y 17** se evidencian los resultados obtenidos.

Figura 16.

Efectos del tolueno y líquidos pirolíticos sobre la viscosidad del crudo yariguies: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos

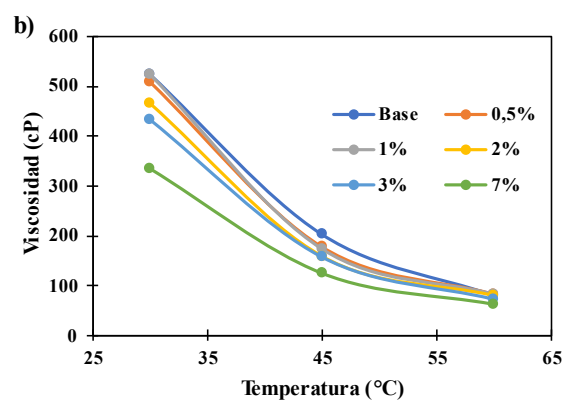
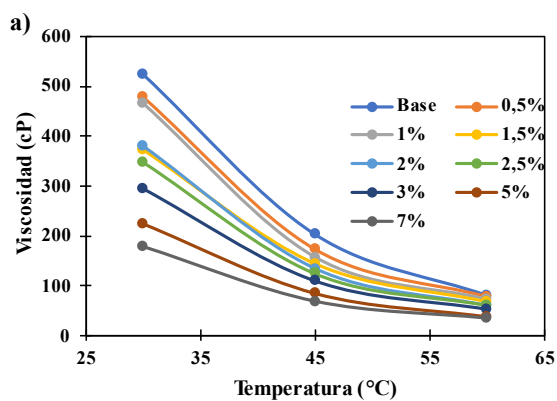
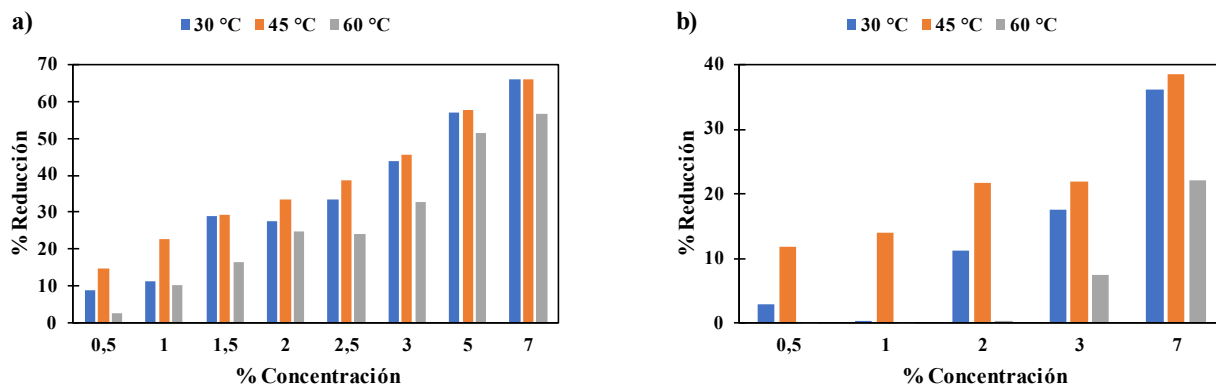


Figura 17.

porcentaje de reducción de la viscosidad del crudo yariguies para diferentes concentraciones de solvente: a) dilución con tolueno, b) dilución con líquidos pirolíticos



Con el tolueno se presentó la misma tendencia de los crudos anteriormente analizados, pero los líquidos si obtuvieron cambios a la tendencia que se presentó anteriormente en el crudo teca y chichimene, aunque para la concentración final (7%) tuvo un comportamiento similar pero su reducción de viscosidad fue bastante baja sin siquiera superar el 40%.

Los líquidos al estar compuestos por una gama muy amplia de productos y al ser el crudo yariguies el más liviano (19,7 API), el efecto de interacción de solvente/asfáltenos fue realmente bajo o nulo y predominando solo el efecto de dilución simple; por eso el tolueno si fue efectivo, por su alta aromaticidad sin otros componentes que afecten su interacción, de esta manera al no ser tan viscoso y los liquido tener tantos componentes, afecto la eficiencia que venía presentando en los crudos más pesados, incluso presentando algunos valores de reducción negativo en las concentraciones de 0,5 y 1%.

Otro efecto para tener muy en cuenta es la naturaleza química de cada crudo, aunque la cantidad de asfáltenos presentes sea muy similares su estructura química puede variar mucho, lo que hace que se comporte de manera muy diferente ante un solvente altamente aromático.

6. Conclusiones

Los resultados de las pruebas de pirolisis a las condiciones propuestas generaron rendimientos en los productos líquidos superiores a un 90%, otorgando resultados muy significativos para la implementación de este método como reciclaje químico, para el uso de sus productos líquidos como agente reductor de la viscosidad en crudos pesados.

Los resultados de caracterización mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR y resonancia magnética nuclear RMN ^1H , permitieron establecer que los productos líquidos obtenidos en condiciones de pirolisis sobre el poliestireno expandido (icopor) están constituidos principalmente por estructuras aromáticas simples con presencia de cadenas alquílicas sustituidas.

La aplicación de los líquidos obtenidos del tratamiento de poliestireno expandido por medio de la pirólisis como un agente reductor de la viscosidad logró alcanzar un porcentaje de reducción superior al 60% con solo una concentración del 7% en peso en el crudo teca siendo este el más pesado con una gravedad API de 11,9. De esta manera se obtiene un material capaz de mejorar las propiedades reológicas del crudo de manera permanente y de bajo costo comparado con el uso de solventes comerciales.

7. Recomendaciones

Implementar catalizadores (pirólisis catalítica) con distintos tipos de atmosferas en investigaciones futuras que permitan la transformación de diferentes tipos de plásticos hacia la obtención de líquidos pirolíticos con un valor agregado en el sector de la industria del petróleo.

Evaluar a detalle los beneficios que generaría la implementación de la pirólisis como método de reciclaje terciario de plásticos y disminuir el impacto ambiental que somete al planeta.

Realizar la evaluación económica a escala industrial del uso de líquidos pirolíticos obtenidos a partir de diferentes plásticos como agentes reductores de la viscosidad en producción y transporte de crudos pesados.

Analizar el comportamiento de los crudos con los solventes según su naturaleza química con técnicas ampliadas de caracterización como resonancia magnética nuclear (RMN) y/o espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR).

Referencias bibliográficas

- Abbas-Abadi, M. S., Haghghi, M. N., & Yeganeh, H. (2013). Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor. *Fuel Processing Technology*, 109, 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.042>.
- Almeida, D., & De Fátima, M. (2016). Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros*, 26(1), 44–51. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2100>.
- Alomair, O., Jumaa, M., Alkorie, A., & Hamed, M. (2016). Heavy oil viscosity and density prediction at normal and elevated temperatures. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 6(2), 253–263. <https://doi.org/10.1007/s13202-015-0184-8>.
- Anene1 A., Fredriksen S., Sætre A. and Tokheim L. (2018). Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components. *Sustainability* 2018,10, 3979.
- Arandes, J. M., Bilbao, J., & Valerio, D. L. (2004). reciclado de residuos plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 5(1). Pag. 28-45.
- Camacho C., cámara J. (2014). Evaluación de las tecnologías aplicadas al transporte de crudo pesado en tuberías. Tesis de pregrado ed. Ciudad de México. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Camacho, K. A. (2021). Plan de negocio para la creación de una planta de pirólisis que mediante el aprovechamiento de neumáticos fuera de uso obtenga combustible sintético, así como

negro de humo y acero ubicada en el departamento de Santander. Tesis de pregrado ed. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander.

Cárdenas, C. G. (2015). Análisis del número ácido que presentan crudos de diferente gravedad api y sus fracciones típicas. Tesis de pregrado. Instituto Politécnico Nacional.

Casas, P. (2010). El petróleo. historia y refino. Tesis de postgrado ed. Zaragoza. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.

Condori d. (2019). Generación, acumulación e impactos de los residuos plásticos en el suelo y agua. Tesis de pregrado ed. Lima. Universidad Científica del Sur.

Dehaghani, A. H. S., & Badizad, M. H. (2016). Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha. *Petroleum*, 2(4), 415–424. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.012>.

Europe Plastics. (2022). Plásticos - Situación en 2022.

Gateau P., Hénaut I., Barré L. and Argillier J. (2004). Heavy Oil Dilution. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 59 (2004), No. 5, pp. 503-509

Gaviria, A., & Romero, E. (2017). factibilidad económica del acople de los mecanismos de dilución y calentamiento para mejorar el transporte de crudo pesados en líneas de tuberías. Tesis de pregrado ed. Cartagena de Indias. Universidad de San Buenaventura Seccional Cartagena.

- Hernandez, E., & Mejia, L. (2009). Elaboración de una herramienta para la simulación de reactores batch en aspen hysys. Tesis de pregrado ed. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander.
- León E. (2020). Efecto de la hidroconversion sobre el poliestireno reciclado para reducir su impacto ambiental. Tesis de pregrado ed. Bucaramanga. Unidades Tecnológicas de Santander.
- Mastral, J. F., Berrueco, C., & Ceamanos, J. (2007). Theoretical prediction of product distribution of the pyrolysis of high density polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 427–438. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.07.009>
- Morillas A., Espinosa R., Beltran M. y Velazco M. el reciclaje de los plásticos. Universidad autónoma metropolitana.
- Navarro R. (2007). Pirólisis catalítica de polietileno. Estudio de la evolución de la distribución de productos y desactivación del catalizador. Tesis doctoral. Universidad de Alicante.
- Onwudili, J. A., Insura, N., & Williams, P. T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>.
- Ordaz, A., Monroy, A., & Saldívar, E. (2020). Thermal pyrolysis of polystyrene aided by a nitroxide end-functionality. Experiments and modeling. *Processes*, 8(4). <https://doi.org/10.3390/PR8040432>.

Rivera, S. (2021). Uso de productos líquidos obtenidos a partir de la conversión del poliestireno como depresores del punto de fluidez en crudos parafínicos. Tesis de pregrado ed. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander.

Téllez, A. (2012). La complejidad de la problemática ambiental de los residuos plásticos: una aproximación al análisis narrativo de política pública en Bogotá. Tesis de maestría ed. Bogotá. Universidad Nacional de Colombia.

Yansaneh, O. Y., & Zein, S. H. (2022). Recent Advances on Waste Plastic Thermal Pyrolysis: A Critical Overview. In *Processes* (Vol. 10, Issue 2). MDPI. <https://doi.org/10.3390/pr10020332>.