

VALORIZACIÓN DE DESECHOS DE POLÍMERO POR PIRÓLISIS

GINNA PAOLA SILVA ARCHILA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

VALORIZACIÓN DE DESECHOS DE POLÍMERO POR PIRÓLISIS

GINNA PAOLA SILVA ARCHILA

**Trabajo de grado para optar por el título de
INGENIERO QUÍMICO**

Directores:

Ph.D. Gilles H. Gauthier

Universidad Industrial de Santander

Ph.D. Sophie Duquesne

École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIA

*A la pequeña Ginna. Te prometí sentirte orgullosa de mí; hoy
te estoy cumpliendo, permíteme terminar.*

Con el más profundo amor, Ginna Paola

Colombia, Febrero de 2016

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque su voluntad me ha permitido culminar satisfactoriamente mi carrera profesional.

A los profesores Gilles Gauthier y Sophie Duquesne por brindarme la confianza y oportunidad de llevar a cabo mi pasantía de investigación, experiencia con la cual crecí personal y profesionalmente. A ellos mi gratitud y cariño.

Del mismo modo, a los integrantes del grupo Unité Matériaux et Transformations (UMET) de la École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) quienes hicieron de mi estancia en Francia una experiencia enriquecedora y amena.

Al profesor Gustavo Ramírez Caballero, por sus aportes a la mejora de este proyecto.

A mis padres, ya que sin su educación, esfuerzo, apoyo y amor nada de esto sería posible.

A la Universidad Industrial de Santander, y especialmente a la Escuela de Ingeniería Química por todos los conocimientos recibidos. A todos y cada uno de los profesores mi respeto y admiración.

A Dios nuevamente y siempre, por todo lo que me dio, pero aún más por todo lo que me quitó durante mi vida universitaria, pues su voluntad es más que perfecta.

TABLA DE CONTENIDO

	Pag
INTRODUCCIÓN.....	16
1. MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
1.1 MATERIALES.....	19
1.2 MONTAJE EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA.....	19
1.2.1 Preparación de los materiales: Trituración criogénica.....	19
1.2.2 Pirólisis acoplada a (Cromatografía en fase gaseosa / Espectrometría de masa) (Py-GC/MS).....	20
1.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG).....	20
1.2.4 Análisis cinético de la degradación térmica.....	21
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	23
2.1 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS POR GC/MS.....	23
2.1.1 Pirólisis de polímeros modelo, efecto de la temperatura.....	23
2.1.2 Pirólisis de mezclas.....	25
2.2 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA EN PRESENCIA DE ZEOLITA.....	29
2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	31
2.3.1 Degradación térmica de los polímeros y mezclas formuladas....	31
2.3.2 Estabilidad térmica de los sistemas de mezcla formulados.....	33
2.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO: INFLUENCIA DEL CATALIZADOR.....	35
2.4.1 Degradación térmica del catalizador y de la mezcla modelo.....	35
2.4.2 Estabilidad térmica de PA6 en presencia de Zeolita como catalizador.....	37
2.5 ESTUDIO CINETICO DE LAS REACIONES DE DEGRADACIÓN.....	38

2.5.1 Efecto de la Zeolita sobre la degradación de PA6.....	39
2.5.2 Efecto de PMMA en la degradación de PA6.....	39
2.5.3 Descripción modelo cinético.....	41
3. CONCLUSIONES.....	42
4. RECOMENDACIONES.....	43
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	51

LISTA DE FIGURAS

	Pag
Figura 1. Cromatograma Py-GC/MS de PA6 a diferentes temperaturas.....	23
Figura 2. Cromatograma Py-GC/MS de PMMA a diferentes temperaturas.....	24
Figura 3. Cromatograma Py-GC/MS a 500°C de una mezcla 50/50 en masa de PA6 y PMMA.....	26
Figura 4. Cromatograma Py-GC/MS a 500°C de una mezcla 90/10 en masa de PA6 y PMMA.....	26
Figura 5. Cromatograma Py-GC/MS a 700°C de una mezcla 50/50 en masa de PA6 y PMMA.....	27
Figura 6. Cromatograma Py-GC/MS a 700°C de una mezcla 90/10 en masa de PA6 y PMMA.....	28
Figura 7. Cromatograma Py-GC/MS a 500°C de una mezcla 90/10 en masa de PA6 y Zeolita.....	30
Figura 8. Curvas ATG bajo nitrógeno de los polímeros y sus mezclas a una velocidad de calentamiento 200°C/min.....	31
Figura 9. Curva diferencia de pérdida de peso del sistema 0.5PA6/0.5PMMA a una velocidad de calentamiento de 300°C/min.....	34
Figura 10. Curva diferencia de pérdida de peso del sistema 0.9PA6/0.1PMMA a una velocidad de calentamiento de 400°C/min.....	34
Figura 11. Curvas ATG bajo nitrógeno de la PA6, Zeolita y de la mezcla modelo a una velocidad de calentamiento de 500°C/min.....	36

Figura 12. Curva diferencia de pérdida de peso de la fórmula 0.9PA6/0.1Zeolita a una velocidad de calentamiento de 500°C/min.....37

Figura 13. Representación gráfica de las curvas modeladas respecto a las experimentales de la mezcla 0.9PA6/0.1PMMA.....41

LISTA DE TABLAS

	Pag
Tabla 1. Valores estimados introducidos al software Thermokinetics de Netzsch.....	22
Tabla 2. Temperatura inicial de descomposición e intervalo de temperatura de cada etapa de degradación de los polímeros a cada velocidad de calentamiento.....	33
Tabla 3. Parámetros formales cinéticos de la degradación de PA6, Zeolita y mezcla modelo.....	39
Tabla 4. Parámetros formales cinéticos de la degradación de PMMA.....	39
Tabla 5. Parámetros formales cinéticos de la reacción de degradación de las mezclas PA6/PMMA	40

LISTA DE ANEXOS

	Pag
ANEXO A. MODELO CINÉTICO.....	51
ANEXO B. MOLÉCULAS PRESENTES EN LA PIRÓLISIS DE PA6 Y PMMA....	53
ANEXO C. CURVAS ATG BAJO NITRÓGENO DE LOS POLÍMEROS PUROS Y MEZCLAS.....	54
ANEXO D. CURVAS ATG BAJO NITRÓGENO A CADA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.....	56
ANEXO E. CURVAS DIFERENCIA DE PÉRDIDA DE PESO DEL SISTEMA 0.5PA6/0.5PMMA A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO.....	58
ANEXO F. CURVAS DIFERENCIA DE PÉRDIDA DE PESO DEL SISTEMA 0.9PA6/0.1PMMA A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO.....	60
ANEXO G. CURVAS ATG BAJO NITRÓGENO DE ZEOLITA Y MEZCLA MODELO.....	62
ANEXO H. CURVAS ATG BAJO NITRÓGENO DE PA6, ZEOLITA Y MEZCLA MODELO A CADA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO.....	63
ANEXO I. CURVAS DIFERENCIA DE PÉRDIDA DE PESO DEL SISTEMA 0.9PA6/0.1ZEOLITA A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO...	65
ANEXO J. PARÁMETROS FORMALES CINÉTICOS DE LAS REACCIONES.....	67
ANEXO K. OPTIMIZACIÓN VISUAL DADA POR EL SOFTWARE THERMOKINETICS DE NETZSCH DE LAS REACCIONES.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

DEEE	Desechos de Equipos Eléctricos y Electrónicos
VFU	Vehículos Fuera de Uso.
PA6	Poliamida 6
PMMA	Poli (metacrilato de metilo)
Py-GC/MS	Pyrolysis - Gas Chromatography/ Mass Spectrometry
ATG	Análisis termogravimétrico
An	Reacción nucleación n-dimensional, Avrami-Erofeev
Fn	Reacción n-ésimo orden

RESUMEN

TITULO: VALORIZACION DE DESECHOS DE POLIMERO POR PIRÓLISIS¹

AUTOR: GINNA PAOLA SILVA ARCHILA²

PALABRAS CLAVE: PIRÓLISIS, CATALIZADOR, ZEOLITA, POLÍMEROS, PA6, ATG, DEGRADACIÓN TÉRMICA, CINÉTICA.

Con el objetivo de valorizar desechos plásticos provenientes de vehículos fuera de uso o equipos eléctricos y electrónicos compuestos por poliamida 6 y polimetacrilato de metilo, la pirólisis en atmosfera inerte ha sido seleccionada como método de recuperación ya que representa numerosas ventajas respecto a la incineración empleada normalmente en el tratamiento de desechos de polímero.

Basada en experiencias anteriores realizadas por el laboratorio UMET, esta investigación prosiguió con el estudio de la influencia de la temperatura en los productos de degradación obtenidos de la pirólisis de polímeros vírgenes y en mezcla a 500°C y 700°C, con composiciones de 1/1 y 0.9/0.1 p/p de PA6 y PMMA respectivamente. Los resultados muestran que a cualquier temperatura el producto principal se obtiene en mayor proporción; sin embargo, a 700°C y/o en mezcla disminuye la cantidad producida.

La cinética de la pirólisis se siguió con un análisis termogravimétrico en ausencia de oxígeno a diferentes velocidades de calentamiento: 200, 300, 400 y 500 °C/min, con el fin de determinar las diferentes etapas de degradación y señalar cambios potenciales en la estabilidad térmica de las mezclas. Simultáneamente, la influencia de la adición de Zeolita como catalizador en los productos de pirólisis a 500°C fue investigada en la degradación y estabilidad térmica de PA6 basados en una relación polímero:catalizador de 10:1 a las mismas rampas de temperatura. Se observó un efecto negativo en los productos de pirólisis ya que causa una disminución respecto a la pirólisis en carencia de zeolita, así como no disminuir la temperatura de degradación.

Finalmente, la cinética de la degradación fue detallada por medio del software Thermokinetics de Netzsch que permitió determinar los parámetros cinéticos del mecanismo de descomposición de los polímeros y de las mezclas, además de confirmar las interacciones entre los polímeros cuando no son degradados como sustancias puras.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Gilles Henri Gauthier, Ph.D., Sophie Duquesne, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: VALORIZATION OF POLIMER WASTE BY PYROLYSIS³

AUTHOR: GINNA PAOLA SILVA ARCHILA⁴

KEYWORDS: PYROLYSIS, CATALYST, ZEOLITE, POLYMERS, PA6, TGA, THERMAL DEGRADATION, KINETICS.

With the aim to value plastic waste from end-of-life vehicles (ELV) or electrical and electronic equipments (WEEE) composed mainly of polyamide 6 (PA6) and polymethyl methacrylate (PMMA), the pyrolysis in inert atmosphere has been selected as recovery method since it represents numerous advantages with respect to conventional incineration used normally in the treatment of polymer waste.

Based on previous experiences realized in UMET laboratory, our investigation deals with the study of temperature influence on the degradation products obtained from the pyrolysis of virgin and mixed polymers at 500°C and 700°C, with compositions of 1/1 and 0.9/0.1 w/w of PA6 and PMMA respectively. The results shows that at any temperature the main product (monomer) is obtained in the highest proportion; however, at 700°C and/or in mixture, the produced quantity is lower.

The kinetics of pyrolysis was followed by a thermogravimetric analysis in absence of oxygen at different heating rates: 200, 300, 400 and 500 °C/min, in order to determine the different degradation steps and to point out increase or decrease in thermal stability of the mixtures. Simultaneously, the influence of the incorporation of Molecular Sieves 4Å Zeolite as catalyst on the pyrolysis products at 500°C was investigated on the degradation and thermal stability of PA6 based on a polymer:catalyst ratio of 10:1. A negative effect on the pyrolysis products was observed since it causes a decrease regarding the pyrolysis in lack of zeolite, as well as no decrease of the degradation temperature.

Finally, the kinetics of degradation reactions was detailed by means of the software Thermokinetics from Netzsch that allows to determine the formal kinetic parameters of the mechanism of decomposition of the polymers and of the mixtures, and to confirme the interactions between the polymers when they are not degraded as pure substances.

³ Thesis

⁴ Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Advisors: Gilles Henri Gauthier, Ph.D., Sophie Duquesne, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

En la sociedad moderna, la demanda de productos nuevos, su corta vida útil debida a la rápida actualización de los mismos y la lenta biodegradación, hacen de ellos una cantidad alarmante de desechos que incrementa considerablemente con el paso de los años, generando un importante problema ambiental. Los flujos de residuos que incrementan más rápidamente hoy en día son los desechos provenientes de equipos eléctricos y electrónicos (DEEE) y los vehículos fuera de uso (VFU), lo que ha llevado a la Comisión Europea a proponerse la recuperación del 70 y 80% de los desechos de DEEE [1], no sólo por motivos ambientales y financieros sino también para conservar los recursos de materia prima y reducir el consumo de energía. De ahí la importancia de reciclar estos residuos, en los cuales los desechos plásticos representan aproximadamente el 30% y 9.3% de la cantidad total de DEEE [2] y VFU [3] respectivamente.

El tratamiento de desechos, en su mayoría plásticos, es abordado a través de la generación de energía por incineración convencional, proceso obsoleto debido al largo tiempo de residencia requerido, las altas temperaturas ($>850^{\circ}\text{C}$) [4] y las tasas de emisión. Otra opción utilizada son los procesos de reciclaje como el proceso Zimmer AG en el cual la poliamida PA6 es de-polimerizada con vapor y catalizador líquido como ácido fosfórico. Pero este proceso es aplicable solo para materiales de PA6 pura así que es requerida una separación de los otros polímeros, lo que incrementa el costo del proceso [5]. Actualmente, algunos polímeros son reciclados con eficacia; sin embargo, el hecho de que sean mezclados en los depósitos de desechos hace del reciclaje mecánico una alternativa difícil. Por esta razón, también es necesario buscar

alternativas nuevas al tratamiento de plásticos que los involucren en conjunto, ya que los desechos poliméricos son en su mayoría mezclas de los mismos.

La pirólisis es un proceso de descomposición termoquímico que convierte compuestos de alto peso molecular en otros más pequeños y simples, involucrando cambios de composición química y de fase; utiliza temperaturas elevadas entre 400 y 800°C [6]. La pirólisis ha sido propuesta como una ruta de proceso viable para reciclar compuestos orgánicos de materiales plásticos en carburantes o materias primas químicas tales como e-caprolactamo que es un monómero de alto valor agregado proveniente de la poliamida 6 y del cual la recuperación es económicamente competitiva con el proceso de síntesis [7].

La PA6 es un importante plástico ingenieril extensamente utilizado, entonces el tratamiento de sus desechos es cada vez más urgente [8]. Pertenece a una familia de termoplásticos con el grupo amida recurrente, está hecha de e-caprolactamo que es una amida cíclica y su estructura es la de un polímero semi-cristalino presentando formas polimórficas. Es requerido ampliamente en automóviles, equipos eléctricos y electrónicos, fibras sintéticas y eventualmente en artículos deportivos [9].

La valorización de desechos de polímero por pirólisis se lleva a cabo mejor en condiciones anaeróbica y catalítica. Estudios anteriores han demostrado que bajo atmósfera inerte se obtienen los productos más interesantes a valorizar, mientras que elimina la emisión de CO₂ producida por una combustión normal [10]. La adición de un catalizador optimiza la temperatura, naturaleza y proporción de productos del proceso [11], además de evitar sustancias indeseadas y peligrosas como halógenos y compuestos de nitrógeno (NO_x) o

aditivos, incluso polución en caso de uso secundario [12], condiciones de operación que además de valorizar desechos plásticos contribuye a preservar el medio ambiente. De esta forma, un proceso térmico basado en la pirólisis de PA6 catalizado por un catalizador recuperable podría ser mucho más competitivo [5]. La pirólisis catalítica consiste en realizar la degradación de la materia en presencia de un catalizador. Con la adición del catalizador se busca modificar la temperatura de operación, la proporción de las fases (sólida, líquida y gaseosa) y la selectividad del proceso [13]. Los catalizadores más usados para la obtención de carburantes son los catalizadores heterogéneos ácidos, ya que son fácilmente separables y es posible reactivarlos o regenerarlos; las zeolitas son el principal ejemplo de ellos. Las zeolitas pueden ser descritas como aluminosilicatos hidratados, derivadas de especies de sílices y alúminas tetraédricas entrelazadas. Presentan estructuras cristalinas diferentes y cavidades abiertas que influyen en su selectividad durante las reacciones químicas [14].

Ahora bien, este hecho abre paso al estudio de la influencia de la temperatura sobre los productos de degradación de los desechos plásticos provenientes de DEEE y VFU recuperables por pirólisis, así como la influencia de un catalizador en los productos de la pirólisis y la temperatura de degradación de PA6. Describir por medio de un estudio cinético el mecanismo de descomposición de los polímeros y su estabilidad térmica en caso de mezclas que verifiquen entre ellos posibles interacciones durante la degradación térmica son necesidades consecutivas y se llevarán a cabo en el presente estudio.

1. MATERIALES Y METODOS

1.1 MATERIALES

El estudio ha sido realizado con los polímeros que hacen parte de la composición de las fracciones pesadas de los desechos estudiados, vehículos fuera de uso (VFU) y desechos de equipos eléctricos y electrónicos (DEEE): poliamida 6 (PA6) y polimetacrilato de metilo (PMMA).

La poliamida 6 utilizada es un producto de la empresa BASF con la marca propia Ultramida B3EG6. El grado de PA6 esta moldeado por inyección, reforzado de 30% de fibra de vidrio. Algunos datos de caracterización son: punto de fusión, $T_f=220^{\circ}\text{C}$; densidad, $d=1.36\text{ g/cm}^3$; contenido de agua máximo 0.15%; en forma de gránulos.

El polimetacrilato de metilo virgen fue suministrado por la empresa Aldrich. Algunas de sus propiedades son: masa molar promedio, $M=120\text{ g/mol}$; densidad, $d=1.188\text{ g/cm}^3$; temperatura de auto ignición $T_{ai}=304^{\circ}\text{C}$; en forma de gránulos blancos.

Un catalizador basado en Zeolita Molecular Sieves de tipo 4\AA proveído por la empresa Alfa Aesar en forma de polvo blanco y una capacidad de absorción de agua de 24% w/w.

1.2 MONTAJE EXPERIMENTAL Y METODOLOGIA

1.2.1 Preparación de los materiales: Trituración criogénica

Las muestras de gránulos de polímero fueron reducidas a polvo por trituración criogénica a 10000 rpm con la ayuda de nitrógeno líquido. Esta técnica permite evitar un calentamiento importante y por consiguiente la degradación de las

cadenas de polímeros antes de lanzar los experimentos de pirólisis Py-GC/MS o ATG.

1.2.2 Pirólisis acoplada a Cromatografía en fase gaseosa/Espectrometría de masa (Py-GC/MS)

La técnica Py-GC/MS fue usada para degradar térmicamente los polímeros y caracterizar los productos de descomposición gaseosos. El dispositivo consiste en un microhorno pirolizador (FrontierLab – PY-2020iD) acoplado con un dispositivo GC/MS (Shimadzu –QP2010 SE). Los productos de la pirólisis fueron arrebatados por corriente de helio y separados en función de su afinidad con la fase estacionaria de la columna. La espectrometría de masa permite el análisis de las moléculas saliendo de la columna de cromatografía. Las moléculas son fragmentadas por impacto electrónico y analizadas según la masa de sus fragmentos. Un software permite relacionar en el cromatograma un espectro de masa a una molécula correspondiente. Para cada experimento, la cantidad de muestra es de 200 µg y la pirólisis es efectuada en ausencia de oxígeno a una temperatura de 500°C y/o 700°C. El análisis dura 90 minutos aproximadamente. Con el fin de verificar posibles efectos de interacciones entre polímeros durante la pirólisis, los polímeros modelo son mezclados en proporción 0.5/0.5 y 0.9/0.1 de PA6 y PMMA y/o Zeolita respectivamente y la pirólisis es realizada siguiendo el mismo procedimiento anterior.

1.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite seguir la degradación térmica de la masa de una muestra en función del tiempo o la temperatura. Para este caso se utilizó una termobalanza de alta precisión ATG Q5000 de TA Instruments modelo DISCOVERY entre 40°C y 800°C, con una velocidad de calentamiento de 200, 300, 400 y 500 °C/min y bajo un flujo de nitrógeno de 25

mL/min. Para cada experiencia, 10 mg de material en polvo fue puesto en la barquilla de alúmina. El procedimiento anterior fue repetido para las mezclas PA6/PMMA y PA6/Zeolita.

En complemento al análisis de degradación térmica, las curvas de diferencia de pérdida de peso fueron calculadas (ecuación (1)) de manera a determinar un incremento o disminución potencial en la estabilidad térmica al tener mezclas y no polímeros puros así como a la incorporación del catalizador zeolita.

$$\Delta W(t) = ATG_{EXP}(T) - ATG_{CALC}(T) \quad (1)$$

La diferencia de pérdida de peso representa la diferencia entre la curva ATG experimental de la mezcla ($ATG_{EXP}(T)$) y la curva ATG teóricamente calculada ($ATG_{CALC}(T)$), dada por la combinación lineal de las curvas ATG experimentales de sus componentes puros.

Donde, $ATG_{CALC}(T)$ se define como:

$$ATG_{CALC}(T) = 0.5*ATG_{PA6}(T) + 0.5*ATG_{PMMA}(T)$$

para la mezcla 0.5PA6/0.5PMMA.

$$ATG_{CALC}(T) = 0.9*ATG_{PA6}(T) + 0.1*ATG_{PMMA}(T)$$

para la mezcla 0.9PA6/0.1PMMA.

y
$$ATG_{CALC}(T) = 0.9*ATG_{PA6}(T) + 0.1*ATG_{Zeolita}(T)$$

para la mezcla 0.9PA6/0.1Zeolita.

Donde $ATG_{PA6}(T)$, $ATG_{PMMA}(T)$ y $ATG_{Zeolita}(T)$ son las curvas ATG experimentales de PA6, PMMA y Zeolita respectivamente. Las composiciones de las mezclas fueron escogidas con el fin de conocer la degradación de las mezclas cuando son 1/1 y de imitar un caso real, ya que la PA6 es uno de los principales polímeros que compone los desechos de DEEE y VFU.

1.2.4 Análisis cinético de la degradación térmica

Luego de conocer la degradación térmica de PA6, PMMA y sus mezclas, se puede estudiar la cinética de la degradación de los polímeros y sus mezclas por medio del software Thermokinetics de Netzsch. El modelo cinético utilizado por Thermokinetics de Netzsch está basado en una cinética de reacciones multi-etapas y escogimos un análisis de tipo “model-free (análisis Friedman)”, de tal manera que la reacción puede ser descrita sólo por una ecuación cinética para el grado de reacción: la **Ecuación de Arrhenius**. De esta manera, se determina la energía de activación de la constante cinética usando cada punto de la curva sin la suposición de un tipo de reacción. El factor pre-exponencial es determinado suponiendo una reacción de primer orden. Luego del análisis Friedman, los valores de energía de activación y factor pre-exponencial de la reacción pueden ser determinados para cada etapa. Con estos valores, se inician las iteraciones y aproximación visual a las curvas ATG experimentales. La optimización es analizada numéricamente a través de un factor de ajuste o gráficamente comparando las curvas modeladas con las experimentales.

Tabla1. Valores estimados introducidos al software Thermokinetics de Netzsch.

MUESTRA	Log A1 (s-1)	Log A2 (s-1)	Log A3 (s-1)	Ea1 (KJ/mol)	Ea2(KJ/mol)	Ea3(KJ/mol)	Orden Rxn	Foll Rxn1	Foll Rxn2
PA6	6			100			1		
PMMA	2	2		58	58		1	0,4	
0.9PA6/0.1PMMA	3	3	3	85	85	90	1	0,2	0,3
0.5PA6/0.5PMMA	3	3	3	55	85	93	1	0,2	0,45
0.9PA6/0.1Zeolita	14			80			1		
Zeolita	3,6			40			1		

Los valores estimados para cada una de las reacciones están disponibles en la **Tabla 1**. Foll Rxn hace referencia a la fracción de pérdida de masa de las etapas cuando la degradación térmica es dada en más de una etapa. Los detalles respecto a las bases teóricas de este procedimiento se encuentran en el **Anexo A**.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

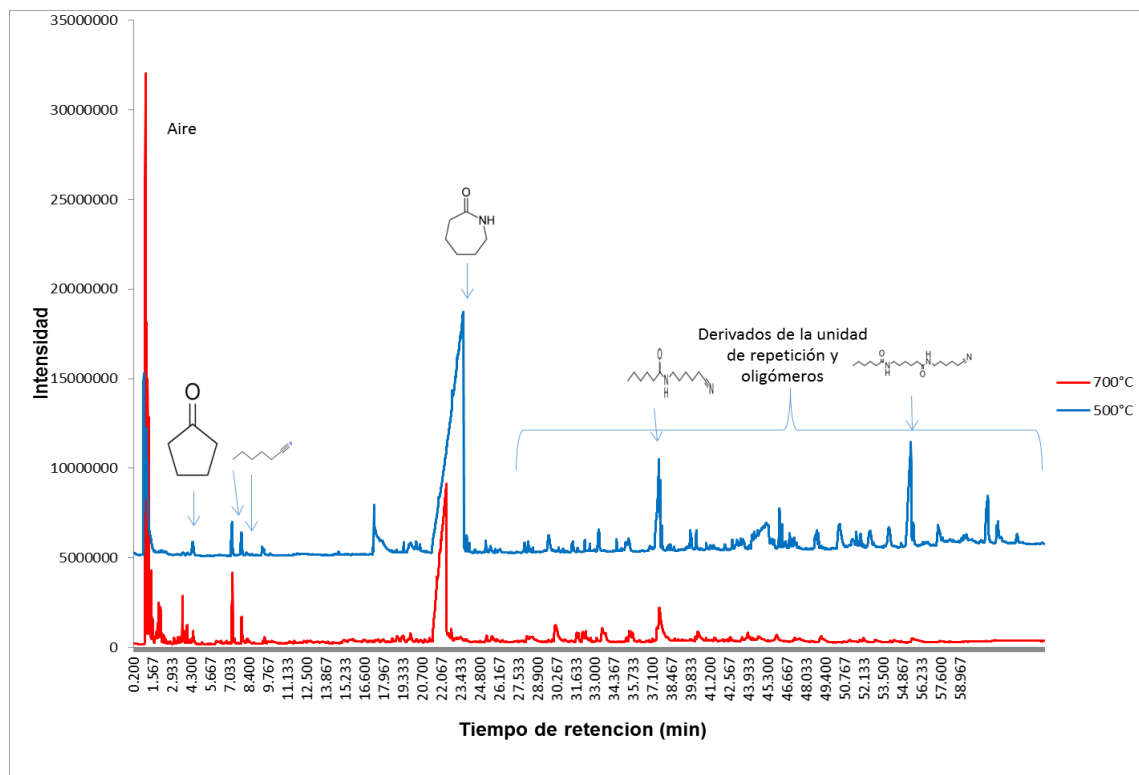
2.1 ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS POR GC/MS

La determinación de la temperatura de pirólisis se basa en estudios precedentes que demuestran que en esas condiciones se obtienen los productos más valiosos y en cantidad adecuada. Se reporta a 500°C una cuantificación de la fracción condensada correspondiente a 95% y 65.2% para PMMA y PA6 respectivamente [10] o una conversión de 67% para DEEE a 700°C durante la pirólisis [15].

2.1.1 Pirólisis de polímeros puros, efecto de la temperatura

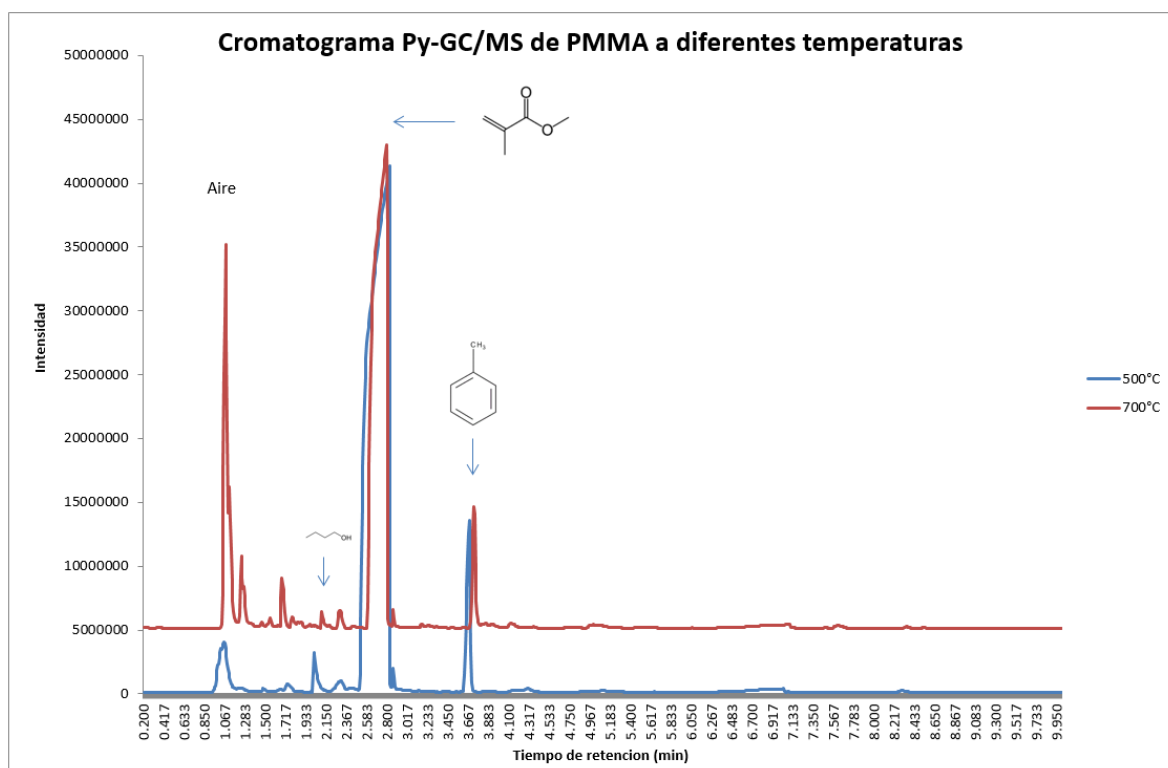
La técnica GC/MS fue utilizada con el fin de determinar las diferentes clases de productos liberados durante la pirólisis de los polímeros puros. Los resultados se muestran en las Figuras 1 y 2 para PA6 y PMMA, respectivamente.

Figura 1. Cromatograma Py-GC/MS de PA6 a diferentes temperaturas



Como era de esperar, los productos dependen del tipo de polímero. La pirólisis de la poliamida 6 (**Figura 1**) muestra que caprolactamo es el principal gas desprendido (ver **Anexo B**) y que su cantidad es más alta a 500°C, resultado en acuerdo con la literatura [10,16]. Algunas moléculas ligeras como ciclopentanona y hexanonitrilo son producidas a más bajos tiempos de retención. Además, numerosos oligómeros como policaproamida y polilauroamida son también liberados. Un aumento en la temperatura corresponde a una disminución de los fragmentos de polímero y de monómero mientras que las moléculas ligeras son bastante desprendidas. Independientemente de la temperatura, el caprolactamo sigue siendo el principal producto de degradación.

Figura 2. Cromatograma Py-GC/MS de PMMA a diferentes temperaturas



El caso de la pirólisis de PMMA (**Figura 2**) es más sencillo, pues el monómero metacrilato de metilo se obtiene a muy bajo tiempo de retención y con una ventaja clara de proporción respecto a las otras moléculas. Este resultado está en acuerdo

con la literatura [10,17]. Un incremento en la temperatura provoca una disminución de los productos ligeros. La molécula de tolueno se produce también en cantidad importante.

En conclusión, la pirólisis en atmósfera inerte permite la recuperación del monómero en cantidad apreciable a cada temperatura.

2.1.2 Pirólisis de mezclas

Como ya se ha explicado, los desechos de polímeros se encuentran mayoritariamente agrupados en mezclas; por esta razón conocer los productos de pirólisis de polímeros en mezcla resulta necesario en la valorización de desechos. Considerando que la naturaleza (composición) de los desechos pueda influenciar los productos de pirólisis, dos tipos de mezclas fueron probados, seleccionadas según la composición de desechos estudiados: los desechos provenientes de equipos eléctricos y electrónicos (DEEE) y de vehículos fuera de uso (VFU). Los cromatogramas obtenidos por las mezclas PA6/PMMA podrían corresponder o no a la superposición de los cromatogramas de cada uno de los polímeros que la componen. Los resultados son presentados en las **Figuras 3-4** y **5-6** para los dos niveles de temperatura, 500°C y 700°C, respectivamente.

La pirólisis a 500°C de la mezcla 0.5PA6/0.5PMMA se muestra en la **Figura 3**, al igual que en el caso de la pirólisis de los polímeros puros, conduce a la formación de los monómeros como principal producto de degradación. Análogamente a la pirólisis de polímeros por separado, los productos de degradación se dan a similares tiempos de retención y son los mismos exceptuando la ciclopentanona que no se libera. Sin embargo, el cromatograma obtenido en caso de la mezcla no corresponde exactamente a la adición de los cromatogramas de polímeros solos.

Figura 3. Cromatograma Py-GC/MS a 500°C de una mezcla 50/50 en masa de PA6 y PMMA

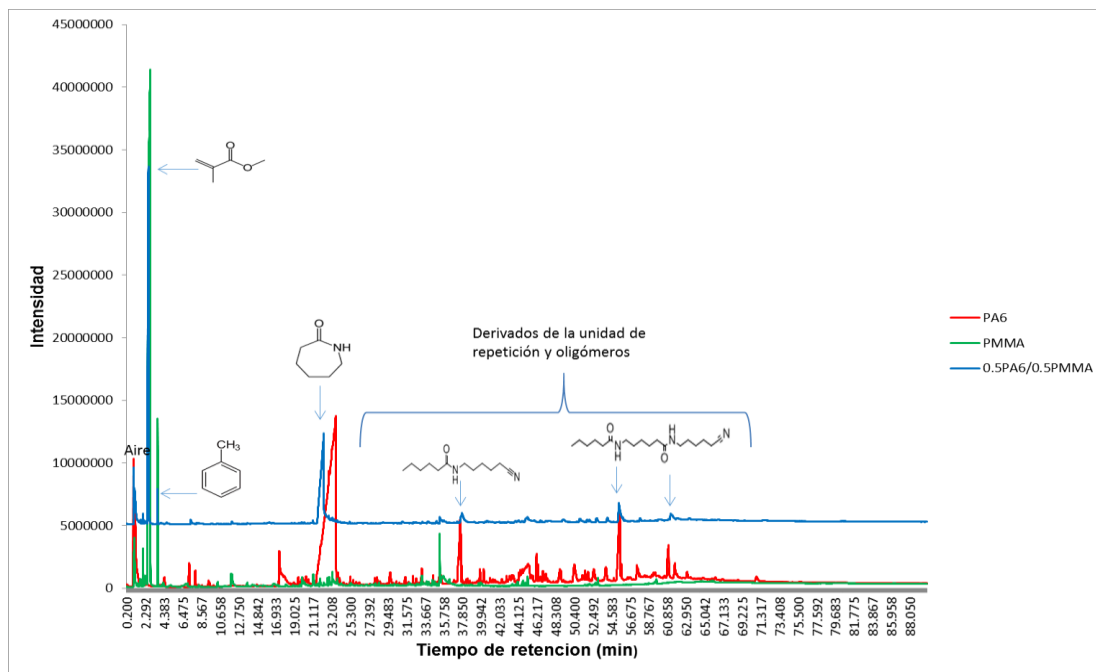
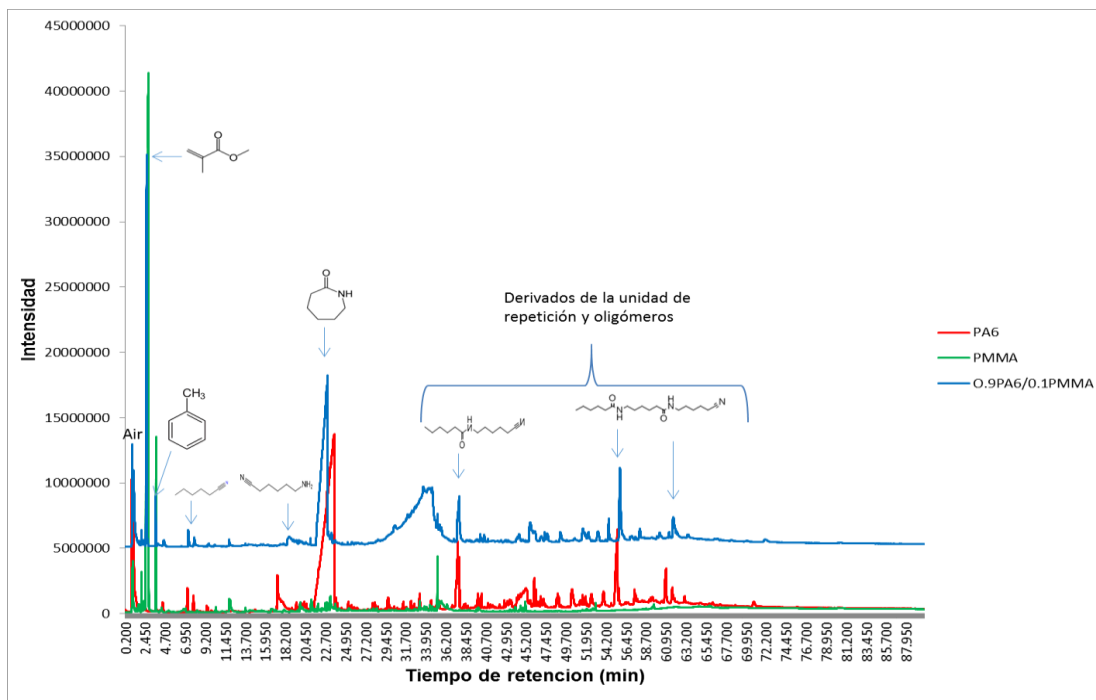


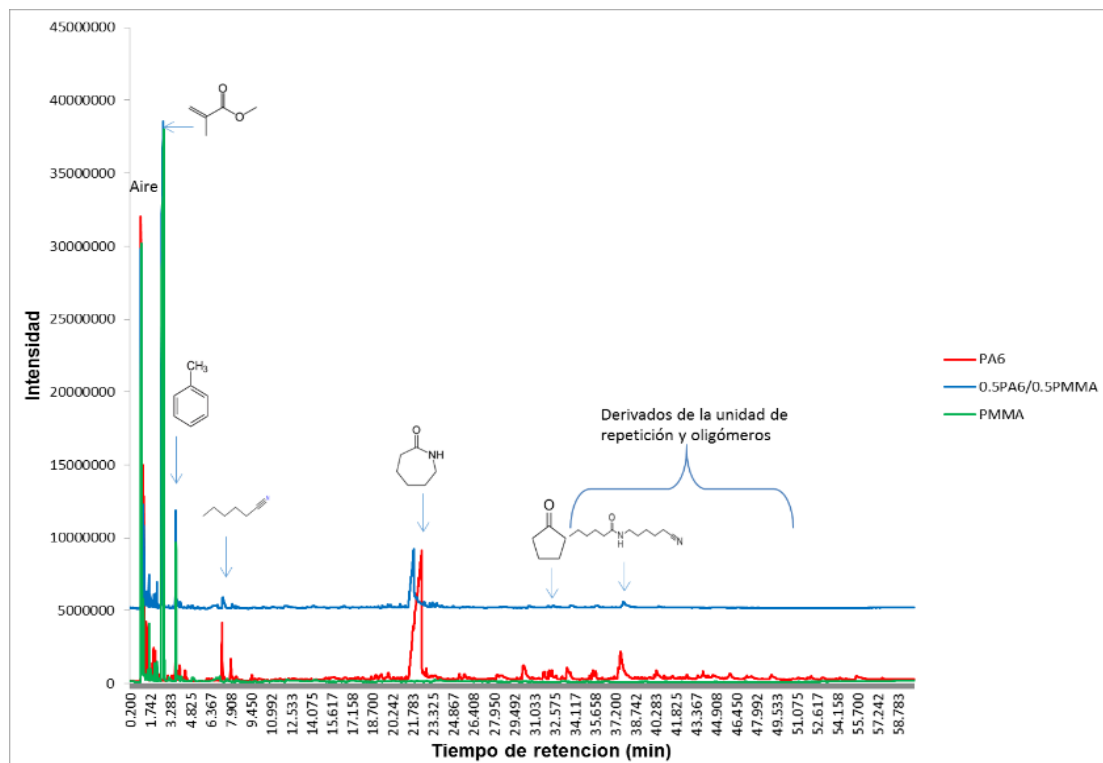
Figura 4. Cromatograma Py-GC/MS a 500°C de una mezcla 90/10 en masa de PA6 y PMMA



Para el caso de la mezcla 0.9PA6/0.1PMMA a 500°C (**Figura 4**), el cromatograma obtenido para la mezcla está cerrado al de la PA6; por ende, la diferencia en los productos de pirólisis es menos importante cuando la composición de la mezcla varía de 50/50 a 90/10. De nuevo, los productos de degradación se dan a similares tiempos de retención y la ciclopentanona no se libera; los monómeros son los principales gases desprendidos.

Por otro lado, se observa la formación de un pico extenso de gran área y que no corresponde a ningún compuesto en común dado en un tiempo de retención alrededor de 34 min. Una interacción es posible entre los polímeros que componen esta muestra.

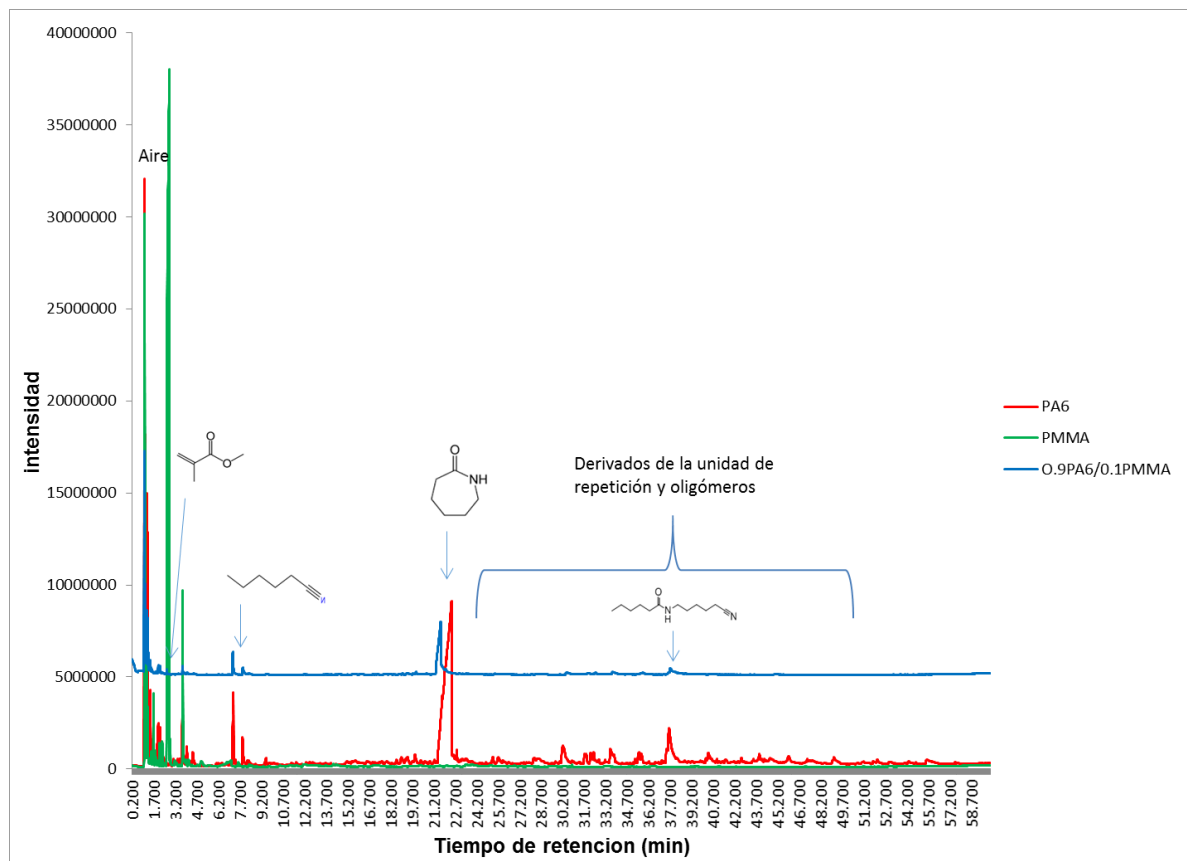
Figura 5. Cromatograma Py-GC/MS a 700°C de una mezcla 50/50 en masa de PA6 y PMMA



La pirólisis a 700°C de la mezcla 0.5PA6/0.5PMMA (**Figura 5**) tiene el mismo comportamiento que la mezcla a 500°C y el espectro obtenido no corresponde completamente a la adición de los cromatogramas obtenidos de los polímeros puros. Nuevamente, los productos de degradación se liberan en tiempo de retención similar y el monómero sigue siendo el principal gas desprendido. Por otro lado, se evidencia una mínima presencia de la ciclopentanona.

La pirólisis de mezcla también es influenciada por la temperatura; como fue discutido en la sección anterior.

Figura 6. Cromatograma Py-GC/MS a 700°C de una mezcla 90/10 en masa de PA6 y PMMA



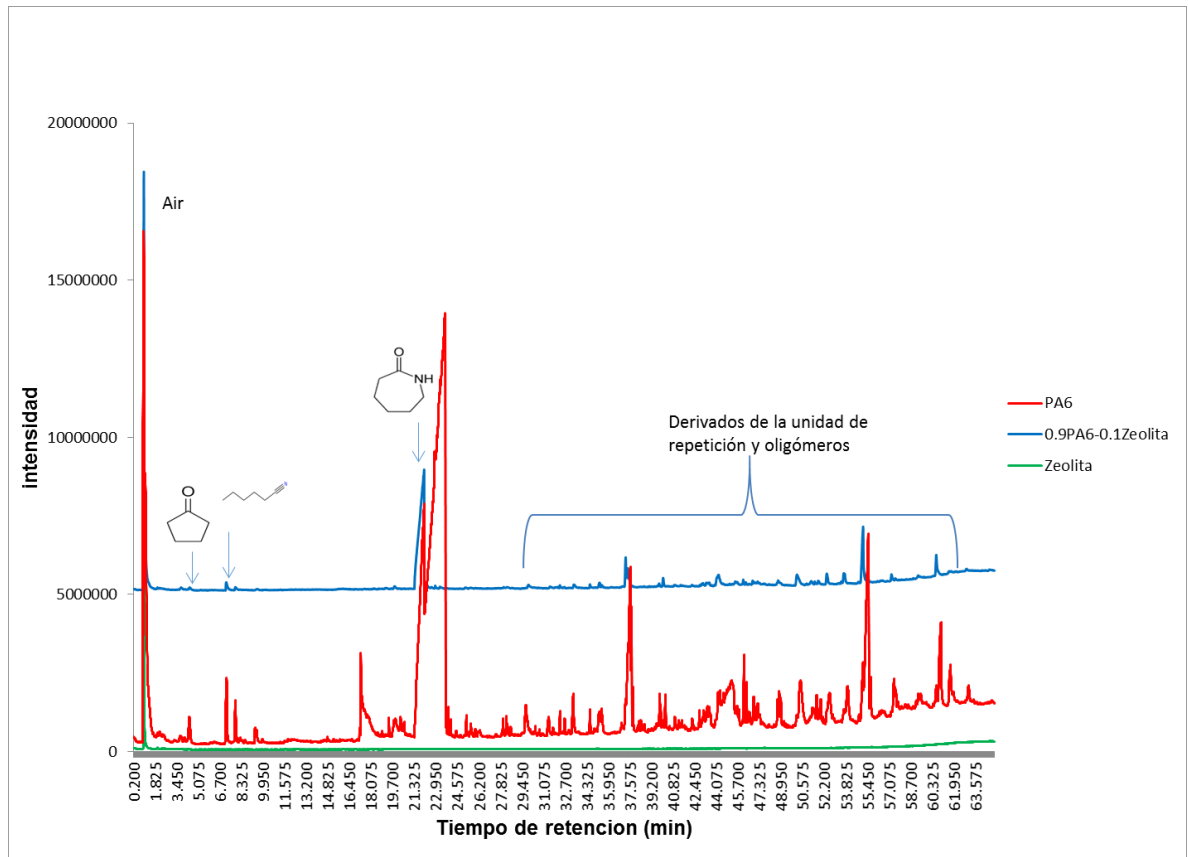
La pirólisis de la mezcla 0.9PA6/0.1PMMA a 700°C (**Figura 6**) muestra que principalmente son obtenidos los productos de PA6. La producción de metacrilato de metilo es muy afectada y los picos presentan una muy baja intensidad; tanto así, que no se observa desprendimiento de tolueno. La ciclopentanona tampoco hace presencia.

Se concluye que la temperatura óptima para valorizar desechos de polímero sea en mezcla o no, es 500 °C tal como fue propuesto en estudios anteriores [10-11]. La influencia de la temperatura es evidente; a medida que aumenta, los productos de la pirólisis son modificados. Aun así, la proporción del producto deseado (monómero) respecto a los subproductos es claramente más alta. Desde otro punto de vista, en ningún caso el cromatograma obtenido de la mezcla correspondió a la superposición de los cromatogramas de los polímeros puros, lo cual constata la existencia de interacciones entre los dos materiales.

2.2 ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA EN PRESENCIA DE ZEOLITA

Basados en la literatura, estudios y experiencias anteriores, se experimenta a 500°C la pirólisis de una mezcla: el polímero principal PA6, y la Zeolita con el fin de optimizar el proceso [18]. Se sabe que la distribución de los productos de pirólisis es afectada por la presencia y cantidad de catalizador [12] así que nos basamos en 10% de Zeolita, la proporción recomendada para obtener la mayor conversión [19-20]. La **figura 7** muestra el cromatograma de los productos de pirólisis obtenidos de este experimento.

Figura 7. Cromatograma Py-GC/MS a 500°C de una mezcla 90/10 en masa de PA6 y Zeolita



La pirólisis de PA6 en presencia de zeolita muestra resultados contrarios a los ya obtenidos en estudios anteriores y reportados por la literatura [21-25]. La influencia del catalizador es negativa, provoca una disminución de la cantidad de productos de pirólisis y casi una eliminación de las moléculas ligeras. Inclusive, la disminución es mayor en relación a la mezcla 0.9PA6/0.1PMMA dada a 500°C. Por tanto, se demuestra que Zeolita Molecular Sieves 4Å es un catalizador que influye nocivamente en la valorización de desechos de polímero.

Las reacciones que implican catalizadores de zeolita son influenciadas por las propiedades topológicas/estructurales, características de textura y acidez. La estructura de la zeolita y la porosidad son parámetros importantes que afectan su

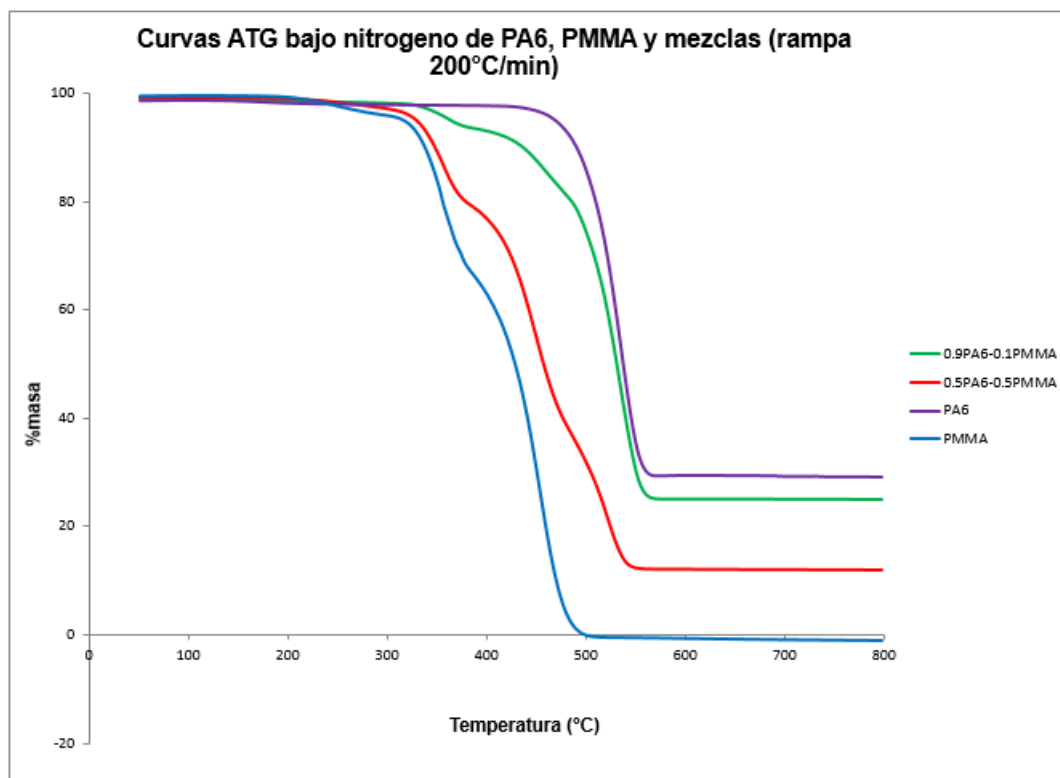
actividad durante la pirólisis [14]. Zeolita Molecular Sieves 4Å no es un catalizador adecuado para la pirólisis de desechos de PA6. Una zeolita menos ácida podría generar un efecto positivo en los productos de la pirólisis catalítica.

2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

2.3.1 Degradación térmica de los polímeros y mezclas formuladas

Con el fin de conocer las distintas etapas de descomposición térmica de los polímeros y sus mezclas, estos materiales fueron sometidos a un análisis termogravimétrico en ausencia de oxígeno. Los termogramas se presentan en la **Figura 8** para la velocidad de calentamiento de 200°C/min y en **Anexos C y D** para las otras velocidades de calentamiento.

Figura 8. Curvas ATG bajo nitrógeno de los polimeros puros y sus mezclas a una velocidad de calentamiento de 200°C/min



En la **Figura 8**, la curva correspondiente a la poliamida 6 permite ver que su degradación ocurre en una sola etapa con un intervalo de temperatura de 150°C iniciando a 460°C y finalizando a 610°C. La degradación que sufre es de 70%; el residuo restante corresponde al 30% de fibra de vidrio que compone el tipo de PA6 utilizado.

En el caso de PMMA, su degradación se lleva a cabo en dos etapas, con un intervalo de temperatura más largo que para PA6: 350°C, después de 560°C no queda material. La degradación es total ya que el PMMA utilizado es no formulado.

Finalmente, la degradación de las mezclas ocurre en tres etapas sin importar la composición de cada una, los intervalos de temperatura son 350°C y 280°C, iniciando a 250°C o a 330°C para 0.5PA6/0.5PMMA y 0.9PA6/0.1PMMA, respectivamente. La pérdida de masa de la mezcla 50/50 es del 85% mientras la de 90/10 del 73% relativa a la composición de PA6 de cada una puesto que la masa restante corresponde a fibra de vidrio.

En el caso de la mezcla 50/50, la poliamida PA6 y PMMA aportan un 35% y 50% de pérdida de masa a la descomposición, respectivamente, para un total de 85%. En el caso de la mezcla 90/10 el aporte a la descomposición por parte de la poliamida es de 63% y de 10% por PMMA, logrando 73% en total.

Se concluye que las etapas de degradación de las mezclas corresponden más bien a la suma de la degradación de los polímeros puros entonces las dos primeras etapas corresponden a la degradación de PMMA mientras la última se explica por la pirólisis de PA6.

Para completar este análisis, el **Anexo D** exhibe la interacción que experimentan los polímeros en mezcla cuando se cambia la velocidad de calentamiento; el comportamiento de las mezclas está vinculado al contenido de cada polímero.

Tabla 2. Temperatura inicial de descomposición e intervalo de temperatura de cada etapa de degradación de los polímeros puros a cada velocidad de calentamiento

		Velocidad de calentamiento [°C/min]							
		200		300		400		500	
		Ti degradación (°C)	Intervalo T (°C)	Ti degradación (°C)	Intervalo T (°C)	Ti degradación (°C)	Intervalo T (°C)	Ti degradación (°C)	Intervalo T (°C)
PA6	1 etapa	460	106	473	120	495	105	510	100
PMMA	1 etapa	230	147	250	150	270	155	290	140
	2 etapa	377	123	400	130	425	125	430	145

Tal como lo podemos ver en la **Tabla 2** que reporta las temperaturas iniciales de descomposición e intervalos de temperatura de cada etapa de degradación de los polímeros, es posible observar en general que un incremento en la velocidad de calentamiento hace que la degradación ocurra a mayor temperatura. Sin embargo, se evidencia que independientemente de la velocidad de calentamiento, la PA6 se degrada a mayor temperatura que PMMA.

2.3.2 Estabilidad térmica de los sistemas de mezclas formulados

A partir de las curvas ATG de las mezclas experimentales y teóricas, se puede calcular las diferencias de pérdida de peso con el objetivo de señalar un incremento o disminución en la estabilidad térmica de las mezclas. Cuando $\Delta W(t) > 0$, se atribuye el término de estabilización térmica y un valor $\Delta W(t) < 0$ significa una desestabilización térmica en comparación a los sistemas puros. Los resultados son presentados en las **Figuras 9 y 10** así como en los **Anexos E y F**.

En primer lugar, la **Figura 9**, completada por el **Anexo E**, revela que la mezcla de polímeros 50/50 presenta una disminución en la estabilidad térmica en un gran rango de temperatura desde aproximadamente 330°C hasta alrededor de 600°C.

Figura 9. Curva diferencia de pérdida de peso del sistema 0.5PA6/0.5PMMA a una velocidad de calentamiento de 300°C/min

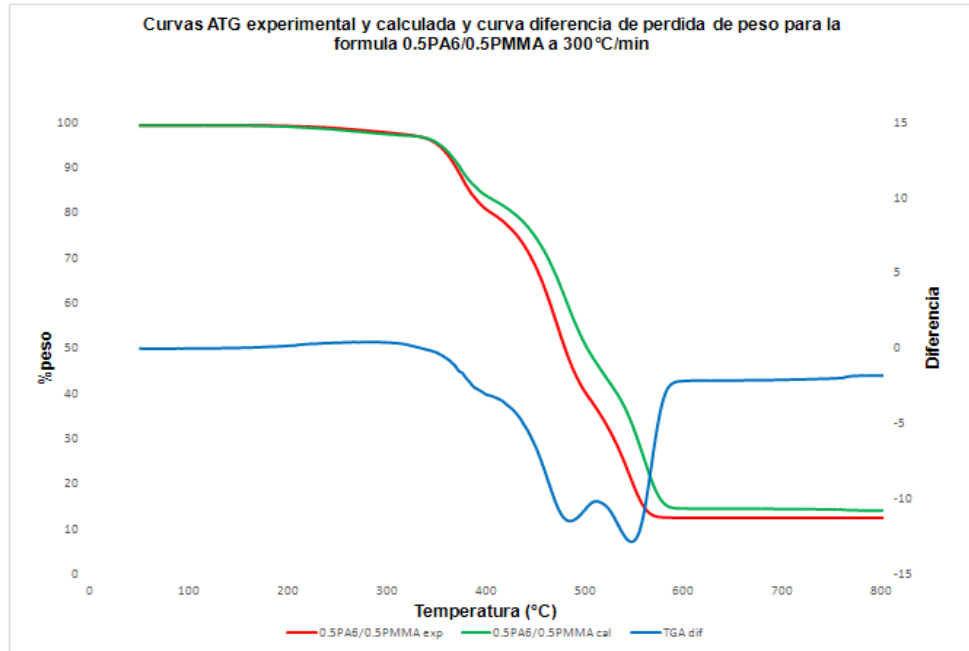
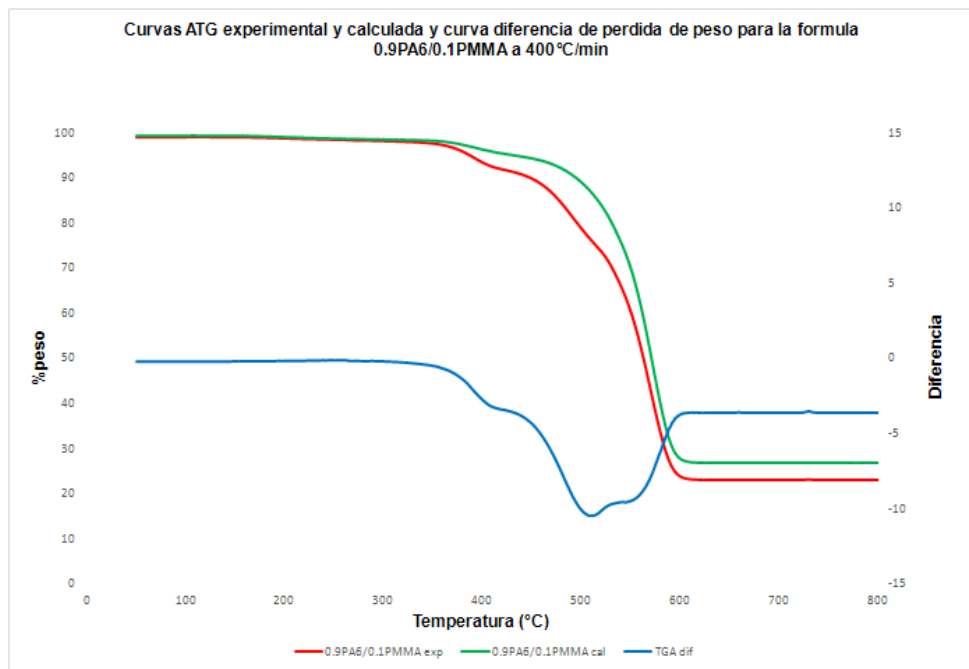


Figura 10. Curva diferencia de pérdida de peso del sistema 0.9PA6/0.1PMMA a una velocidad de calentamiento de 400°C/min



De este modo interacciones entre PA6 y PMMA y/o sus productos de degradación podrían ocurrir durante la degradación térmica del sistema. La máxima desestabilización ocurre a una rampa de 300 °C/min (ver **Anexo E**) entre 410°C y 590°C donde la diferencia de pérdida de peso alcanza $\Delta W(t) = -12.83 \%$.

Por su parte, la mezcla 0.9PA6/0.1PMMA (**Figura 10**) presenta un comportamiento similar con una desestabilización en el mismo rango de temperatura. La desestabilización térmica es más leve que en el caso de la mezcla 50/50 pero alcanza una diferencia de pérdida de peso máxima de $\Delta W(t) = -10.53 \%$ a 400 °C/min dada entre 440°C y 600°C (ver **Anexo F**).

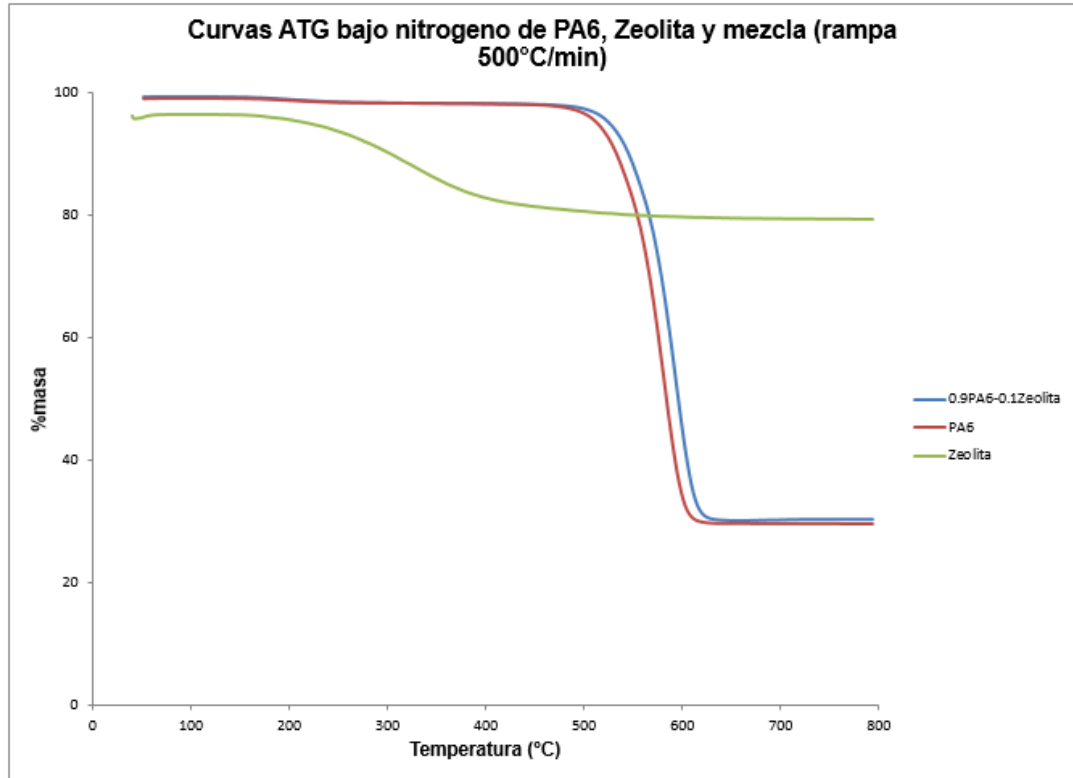
En conclusión, una mezcla de los polímeros PA6 y PMMA experimenta desestabilización térmica principalmente. La interacción entre los polímeros es así indiscutible. Para conocer las interacciones y entender lo que sucede durante el proceso de degradación, los productos de degradación de las muestras deben ser analizados tal como se hizo en la primera parte del informe y se mostró que los productos de degradación de las mezclas son similares a los de los polímeros puros. También, un análisis de la fase gas por TGA-FTIR en condiciones termo-oxidativas para identificar los productos gaseosos durante la descomposición de los polímeros y un análisis de la fase condensada de estado sólido NMR para detectar reacciones químicas potenciales entre los productos de degradación de los polímeros podría explicarlo [26].

2.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO: INFLUENCIA DEL CATALIZADOR

2.4.1 Degradación térmica del catalizador y de la mezcla modelo

El interés de conocer la influencia del catalizador en la degradación térmica de los polímeros continúa vigente; así que 10% de catalizador fue puesto en contacto con PA6 para preparar una mezcla 0.9PA6/0.1Zeolita. Los resultados de ATG de los materiales puros y de la mezcla se presentan en la **Figura 11** para la velocidad de 500°C/min, y en el **Anexo G** y **H** para las demás condiciones.

Figura 11. Curvas ATG bajo nitrógeno de la PA6, zeolita y de la mezcla modelo 0.9PA6/0.1Zeolita a una velocidad de calentamiento de 500°C/min



La degradación térmica de la Zeolita, al igual que PA6, se lleva a cabo en una sola etapa. La zeolita presenta una pérdida de masa de solo 20% como puede observarse en la Figura. Comienza su etapa de degradación a menos de 200°C y termina aproximadamente a 500°C.

La mezcla con 10% de Zeolita, también se degrada en una sola etapa y un pequeño incremento en el peso residual es observado y atribuido a la presencia de zeolita. Sin embargo, un cambio con respecto a la temperatura de degradación es lo que se espera del catalizador y desde un punto de vista general, la **Figura 11** muestra la influencia negativa de la zeolita; de hecho, las mezclas se degradan en el mismo rango de temperatura de la PA6 pura (ver **Anexo H**), salvo a una velocidad de calentamiento de 500 °C/min donde se observa un pequeño desplazamiento de la curva PA6/Zeolita hacia las altas temperaturas de

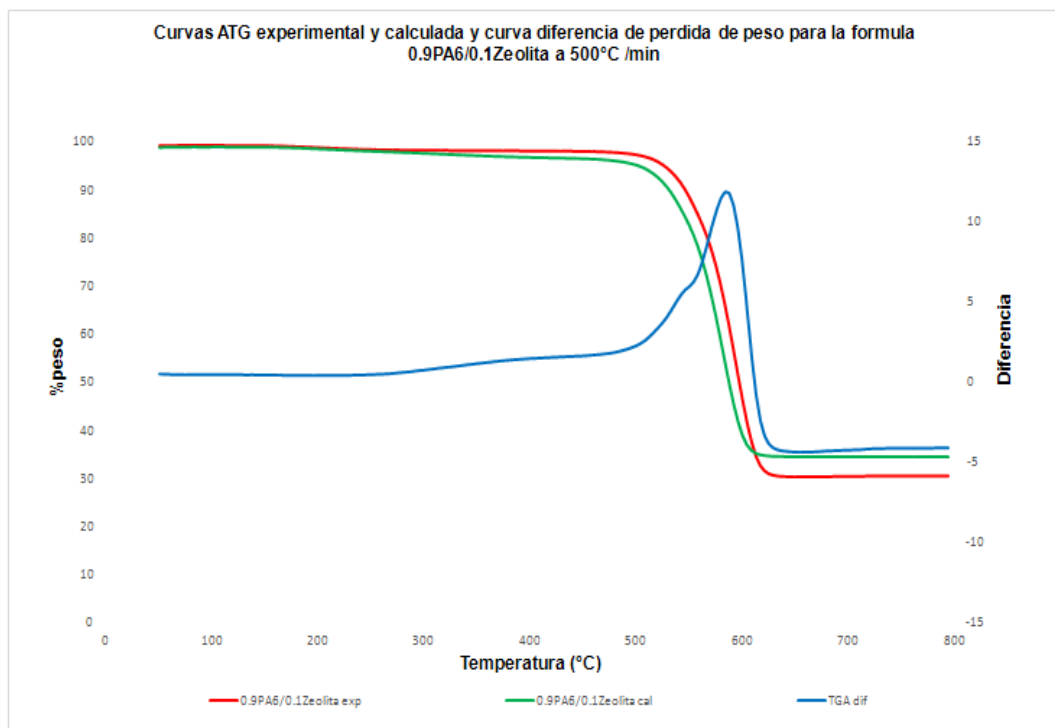
degradación; no representa una optimización, ya que significa que ha conferido propiedades de resistencia a las altas temperaturas a esa velocidad de calentamiento, el efecto contrario al esperado.

Por otro lado, los resultados obtenidos con la Zeolita y la mezcla que incluye 10% de Zeolita también muestran que un incremento en la velocidad de calentamiento conduce a un incremento en la temperatura de degradación.

2.4.2 Estabilidad térmica de PA6 en presencia de Zeolita como catalizador

Se determina del mismo modo que en el caso anterior, la curva de diferencia de pérdida de peso de 0.9PA6/0.1Zeolita para saber si la incorporación del catalizador influye sobre la estabilidad térmica de PA6. Los resultados se muestran en la **Figura 12** para la velocidad de calentamiento de 500°C/min.

Figura 12. Curva diferencia de pérdida de peso de la fórmula 0.9PA6/0.1Zeolita a una velocidad de calentamiento de 500°C/min



Estos resultados muestran que la presencia del catalizador influencia el peso residual de la mezcla a cualquier velocidad de calentamiento (ver **Anexo I**). De hecho, cada curva muestra zonas representativas de desestabilización térmica desde alrededor de 500°C hasta 800°C correspondiente a la etapa donde PA6 es degradada totalmente y la máxima diferencia de pérdida de peso alcanza un valor de $\Delta W(t) = -5.21 \%$ a 400 °C/min entre 584°C y 630°C. Por el contrario, para 500°C/min una estabilización térmica $\Delta W(t) = 11.82 \%$ es observada entre 500°C y 610°C.

Como conclusión final, la Zeolita ha ejercido una baja influencia en la temperatura de degradación pero debería afectar los productos de degradación.

2.5 ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE DEGRADACIÓN

Los estudios cinéticos también permiten conocer si los polímeros interactúan entre sí durante la pirólisis. De no ser el caso, deberíamos encontrar los mismos parámetros formales cinéticos. Por otra parte, a largo plazo, estos parámetros serán necesarios para la extrapolación a escala industrial del proceso.

El mejor modelo cinético de reacción corresponde a la mayor aproximación que ofrece el software respecto a las curvas experimentales y está especificado por el coeficiente “ F_{test} ” cuando toma un valor mínimo equivalente a 1, lo que también se puede apreciar gráficamente comparando las curvas modeladas con las experimentales (ver **Anexos J y K**). En el **anexo K**, la línea describe la curva experimental, y los puntos, la curva modelada; la aproximación dada por los parámetros formales cinéticos del software nota un buen acuerdo en todas las reacciones de degradación. Los resultados de los parámetros formales cinéticos del mejor modelo de reacción son presentados en las **Tablas 3 a 5**.

2.5.1 Efecto de la Zeolita sobre la degradación de PA6

La degradación de la PA6, Zeolita y la mezcla modelo ocurren en una sola etapa. Los parámetros formales cinéticos se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Parámetros formales cinéticos de la degradación de PA6, Zeolita y mezcla modelo

		An		Fn
		PA6	0,9PA6-0,1Zeolita	Zeolita
1 Etapa	Log A (s-1)	5.2516	4.3906	3.1068
	Ea(KJ/mol)	99.2537	86.7758	45.2170
	n	2.3897	2.3912	1.8624

Los parámetros formales cinéticos confirman que PA6 y 0.9PA6/0.1Zeolita describen aproximadamente la misma curva de degradación, así como la no influencia del catalizador en la temperatura de degradación. Además, para ambos, el mismo tipo de reacción: An (nucleación n-dimensional) describe bien la reacción.

2.5.2 Efecto de PMMA en la degradación de PA6

La degradación de PMMA ocurre en dos etapas, definidas por sus propios parámetros cinéticos tal como presenta la **Tabla 4**.

Tabla 4. Parámetros formales cinéticos de la degradación de PMMA

		An An
		PMMA
1 Etapa	Log A (s-1)	3.0370
	Ea(KJ/mol)	50.7972
	n	2.5562
2 Etapa	Log A (s-1)	2.9161
	Ea(KJ/mol)	60.6501
	n	2.9927

La reacción de degradación de PMMA responde al mismo tipo de reacción en sus dos etapas: An (nucleación n-dimensional).

La **Tabla 5** presenta los parámetros formales cinéticos de la degradación de las mezclas de polímeros que ocurre en tres etapas.

Tabla 5. Parámetros formales cinéticos de la reacción de degradación de las mezclas PA6/PMMA

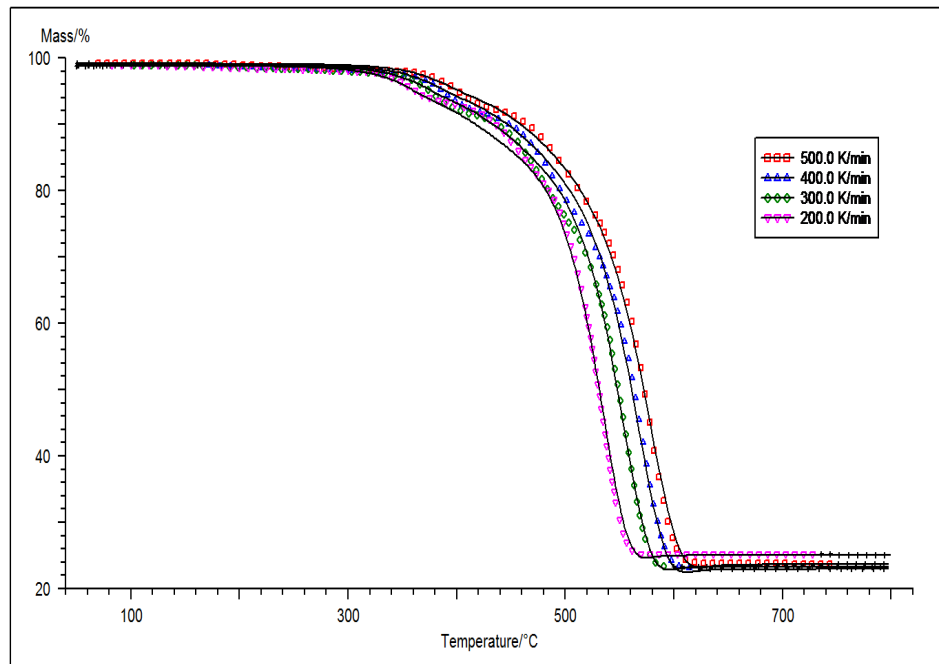
		Fn An Fn	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Etapa	Log A (s-1)	3.4523	4.3920
	Ea(KJ/mol)	55.0963	67.1297
	n	1.1817	0.5205
2 Etapa	Log A (s-1)	5.6715	2.8917
	Ea(KJ/mol)	107.9806	57.5584
	n	2.9919	1.9803
3 Etapa	Log A (s-1)	16.1483	3.7895
	Ea(KJ/mol)	241.3054	73.2175
	n	1.6664	0.8489

Para las mezclas PA6/PMMA, la primera etapa de degradación de la reacción está bien descrita con el tipo de reacción Fn (reacción n-ésimo orden), la segunda con An (nucleación n-dimensional), y la tercera nuevamente con Fn. Si comparamos los resultados de las etapas de degradación obtenidas del estudio cinético con el análisis termogravimétrico hecho, verificamos la interacción de los polímeros durante la pirólisis, ya que anteriormente las dos primeras etapas de degradación fueron atribuidas a PMMA mientras la última a PA6, lo que sugeriría una sucesión de reacciones An (nucleación n-dimensional) según la respuesta del análisis cinético. Por otro lado, se observa que la cinética de degradación no es la misma para materiales puros y para sus mezclas ya que los valores de los parámetros formales cinéticos de reacción y el número de sus etapas no es el mismo.

2.5.3 Descripción modelo cinético

A modo de ejemplo, se describe el mecanismo de degradación de los polímeros cuando se encuentran en mezcla 0.9PA6/0.1PMMA, dado en tres etapas sucesivas como se presenta en la **Figura 13**.

Figura 13. Representación gráfica de las curvas modeladas respecto a las experimentales de la mezcla 0.9PA6/0.1PMMA



La primera etapa de degradación esta descrita por el tipo de reacción n-ésimo orden. La etapa presenta una pérdida de masa de aproximadamente 6% entre 350°C y 400°C.

La segunda etapa esta descrita por el tipo de reacción nucleación n-dimensional (Avrami-Erofeev). La etapa presenta una pérdida de masa de alrededor de 14% entre 400°C y 480°C.

La tercera y última etapa esta descrita nuevamente por el tipo de reacción n-ésimo orden. La etapa presenta una pérdida de masa de aproximadamente 80% entre 480°C y 620°C.

3. CONCLUSIONES

- Se comprobó la efectividad de la pirólisis para recuperar productos valiosos provenientes de desechos de polímeros. La temperatura óptima para valorizar los materiales es 500 °C.
- La Zeolita Molecular Sieves 4Å no es adecuada para catalizar la degradación de PA6 y tampoco contribuye a disminuir su temperatura de degradación.
- La interacción entre polímeros durante la degradación térmica es indiscutible, pues las mezclas PA6/PMMA experimentan desestabilización térmica. El estudio cinético lo confirma, mostrando que la cinética de degradación no es la misma para materiales puros y para sus mezclas. El modelo cinético de Thermokinetics de Netzsch describe adecuadamente cada una de las reacciones de degradación.

4. RECOMENDACIONES

Para los futuros trabajos se recomienda:

Utilizar la PA6 completamente virgen (sin fibra de vidrio) con el propósito de no alterar los resultados respecto al caso real de valorización de desechos de polímero.

Emplear otro tipo de Zeolita para el caso de la pirólisis con el fin de aprovechar beneficiosamente las ventajas de su adición. Una zeolita menos ácida puede ser interesante para lograr efectos positivos en la pirólisis catalítica.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Maris E., Botané P., Wavrer P., Froelich D. Characterizing plastics originating from WEEE: A case study in France. *Minerals Engineering*, vol 76, 2015, Pg 28-37.

[2] Yang X., Sun L., Xiang J., Hu S., Su S. Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*, vol 33, 2013, Pg 462-473.

[3] Vermeulen I., Van Caneghem J., Block C., Baeyens J., Vandecasteele C. Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorization. *Journal of Hazardous Materials*, vol 190, 2011, Pg 8-27.

[4] Saquib N., Backstrom M. Distribution and leaching characteristics of trace elements in ashes as a function of different waste fuels and incineration technologies. *Journal of Environmental Sciences*, vol 36, 2015, Pg 9-21.

[5] Bockhorn H., Hornung A., Hornung U., Weichmann J. Kinetic study on the non-catalysed and catalysed degradation of polyamide 6 with isothermal and dynamic methods. *Thermochimica Acta*, vol 337, 1999, Pg 97-110.

- [6] Hartulistiyoso E., Sigiro F. A. P. A. G., Yulianto M. Temperature Distribution of the Plastics Pyrolysis Process to Produce Fuel at 450°C. *Procedia Environmental Sciences*, vol 28, 2015, Pg 234-241.
- [7] Bockhorn H., Donner S., Gernsbeck M., Hornung A., Hornung U. Pyrolysis of polyamide 6 under catalytic conditions and its application to reutilization of carpets. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 58-59, 2001, Pg 79-94.
- [8] Chen J., Liu G., Jin L., Ni P., Li Z., Xu Y., Zhang J., He H., Dong J. Catalytic hydrothermal depolymerization and kinetics of nylon 6. *The fifth ISFR*. vol 5, 2009, Pg 255-259.
- [9] Coquelle, M. Flame retardancy of polyamide 6 fibers – The use of sulfamate salts. Doctoral Thesis. Lille I University, 2014.
- [10] Deruet F. Recyclabilité et valorisation des plastiques issus des VHU et DEEE par pyrolyse. Rapport du stage. École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, 2014.
- [11] Hillion V., Nasser Capistrano Reis R., Rabillon A. Valorisation de déchets plastiques issus des VHU et DEEE par pyrolyse catalytique. Thèse. École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, 2015.
- [12] Bozi J., Mihalyi M. R., Blazso M. Study on temperature dependence of catalytic thermal decomposition of polyamides and polyurethanes mixed with acidic zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 101, 2013, Pg 103-110.

[13] Whyte H. E., Loubar K., Awad S., Tazerout M. Pyrolytic oil production by catalytic pyrolysis of refuse-derived fuels: Investigation of low cost catalysts. *Fuel Processing Technology*, vol 1470, 2015, Pg 32-38.

[14] Galadima A., Muraza O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review. *Energy Conversion and Management*, vol 105, 2015, Pg 338-354.

[15] Kantarelis E., Donaj P., Yang W., Zabaniotou A. Sustainable valorization of plastic wastes for energy with environmental safety via High-Temperature Pyrolysis (HTP) and High-Temperature Steam Gasification (HTSG). *Journal of Hazardous Material*, vol 167, 2009, Pg 675-684.

[16] Davis R. D., Gilman J. W., VanderHart D. L. Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. *Polymer degradation and stability*, vol 79, 2003, Pg 111-121.

[17] Orinák A., Halás L., Amar I., Andersson J.T., Ádámová M. Co-pyrolysis of polymethyl methacrylate with brown coal and effect on monomer production. *Fuel*, vol 85, 2006, Pg 12-18.

[18] Sander Gonzalez Y., Costa C., Marquez M. C., Ramos P. Thermal and catalytic degradation of polyethylene wastes in the presence of silica gel, 5A molecular sieve and activated carbon. *Journal of Hazardous Material*, vol 187, 2011, Pg 101-112.

[19] Bozi J., Blazso M. Catalytic thermal decomposition of polyamides and polyurethanes mixed with acidic zeolites. *Journal of Hazardous Material*, vol 97, 2012, Pg 189-197.

- [20] Marcilla A., Beltrán M.I., Navarro R. Study of the deactivation process of HZSM-5 zeolites during polyethylene pyrolysis. *Appl. Catal*, vol 333, 2007, Pg 57–66.
- [21] Lazdovica K., Liepina L., Kampars V. Comparative wheat straw catalytic pyrolysis in the presence of zeolites, Pt/C, and Pd/C by using TGA-FTIR method. *Fuel Processing Technology*, 2015.
- [22] Tripathi A. K., Ojha D. K., Vinu R. Selective production of valuable hydrocarbons from waste motorbike engine oils via catalytic fast pyrolysis using zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 114, 2015, Pg 281-292.
- [23] Ojha D. K., Vinu R. Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 113, 2015, Pg 349-359.
- [24] Kantarelis E., Yang W., Blasiak W. Effect of zeolite to binder ratio on product yields and composition during catalytic steam pyrolysis of biomass over transition metal modified HZSM5. *Fuel*, vol 122, 2014, Pg 119-125.
- [25] Li J., Yu Y., Li X., Wang W., Yu G., Deng S., Huang J., Wang B., Wang Y. Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 172-173, 2015, Pg 154-164.
- [26] Coquelle M., Duquesne S., Casetta M., Sun J., Zhang S., Bourbigot S. Investigation of the decomposition pathway of polyamide 6/ammonium sulfamate fibers. *Polymer Degradation and Stability*, vol 106, 2014, Pg 150-157.

BIBLIOGRAFÍA

Adnan, Shah J., Rasul Jan M. Effect of polyethylene terephthalate on the catalytic pyrolysis of polystyrene: Investigation of the liquid products. Journal of the Taiwan Institute of Chemicals Engineers, vol 0, 2015, Pag 1-7.

Al-Salem S.M., Khan A.R. On the degradation kinetics of poly (ethylene terephthalate) (PET)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends in dynamic thermogravimetry. Polymer Degradation and Stability, vol 104, 2014, Pg 28-32.

Beck W. H. Pyrolysis studies of polymeric materials used as binders in composite propellants: A review. Combustion and Flame, vol 70, 1987, Pg 171-190.

Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N., Mieloszynski J. L. Thermal degradation of poly (methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. Polymer Degradation and Stability, vol 79, 2003, Pg 271-281.

Galwey A. K., Brown M. E. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Department of chemistry Rhodes University. Vol 1 No. 3, 1998, Pg 147-172.

Holland B. J., Hay J.N. The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly (methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. Polymer, vol 42, 2001, Pg 4825-4835.

Hu Y., Chen CH. The effect of end groups on the thermal degradation of poly (methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, vol 82, 2003, Pg 81-88.

Isbasar C., Hacaloglu J. Investigation of thermal degradation characteristics of polyamide-6 containing melamine or melamine cyanurate via direct pyrolysis mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 98, 2012, Pg 221-230.

Lyon R. E. Pyrolysis kinetics of char forming polymers. *Polymer Degradation and Stability*, vol 61, 1998, Pg 201-210.

Motaung T. E., Luyt A. S., Bondioli F., Messori M., Saladino M. L., Spinella A., Nasillo G., Caponetti E. PMMA-titania nanocomposites: Properties and thermal degradation behavior. *Polymer Degradation and Stability*, vol 97, 2012, Pg 1325-1333.

Moukhina E., Opfermann J. Netzsch Thermokinetics manual.

Moukhina H. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. *J Therm. Anal. Calorim*, vol 109, 2012, Pg 1203-1214.

Sachin Kumar, Achyut K. Panda, Singh R. K. A review on tertiary recycling of high density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, vol 55, 2011, Pg 893-910.

Saladino M.L., Motaung T.E., Luyt A.S., Spinella A., Nasillo G., Caponetti E. The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA. *Polymer Degradation and Stability*, vol 97, 2012, Pg 452-459.

Straka P., Náhunková J., Brozová Z. Kinetics of copyrolysis of coal with polyamide 6. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 71, 2004, Pg 213-221.

Szabo E., Olah M., Ronkay F., Miskolczi N., Blazso M. Characterization of the liquid product recovered through pyrolysis of PMMA-ABS waste. *Journal and Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 92, 2011, Pg 19-24.

Wu CH., Williams P. T. Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst. *Fuel*, vol 89, 2010, Pg 3022-3032.

ANEXO A. MODELO CINÉTICO

El modelo cinético utilizado por Thermokinetics de Netzsch está basado en la cinética de reacciones multi-etapas y como el análisis asumido fue “model-free (análisis Friedman)” la reacción puede ser descrita solo por una ecuación cinética para el grado de reacción: la **Ecuación de Arrhenius**:

$$\frac{d(a \rightarrow b)}{dt} = A f(\alpha) \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Donde,

α : es el grado de conversión

Ea : es la energía de activación

A : es el factor pre-exponencial y,

$f(\alpha)$: es el tipo de reacción

Aquí, los tipos de reacción son seleccionados entre F_n (reacción n-ésimo orden) y A_n (nucleación n-dimensional, reacción Avami-Erofeev); basados en la ecuación (1) y (2) respectivamente:

$$\ln \frac{dx}{dt} = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} + n \ln(1-x) \quad (1)$$

$$\ln \frac{\frac{dx}{dt}}{(1-x)} = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} - \frac{(n-1)}{n \ln(-\ln(1-x))} + \ln(n) \quad (2)$$

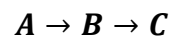
Donde,

x : es el grado de conversión. Obtenido por transformación e integración, y,

$\frac{dx}{dt}$: es la velocidad de conversión. Adquirida con diferenciación de la señal de medida.

Estas funciones o tipos de reacción fueron seleccionados porque son usados normalmente para describir la degradación de polímeros.

Para las reacciones multi-etapas, también tendremos que describir el sistema de degradación. En el marco de este estudio, serán consideradas las reacciones sucesivas:



$$\frac{d\alpha}{dt} = Kr(T) \cdot f(\alpha)$$

Donde,

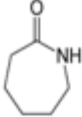
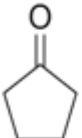

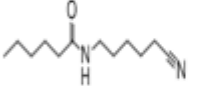
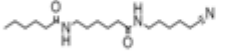
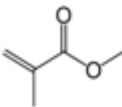

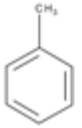
$\frac{d\alpha}{dt}$: es el grado de conversión

$Kr(T)$: es la tasa de reacción, y

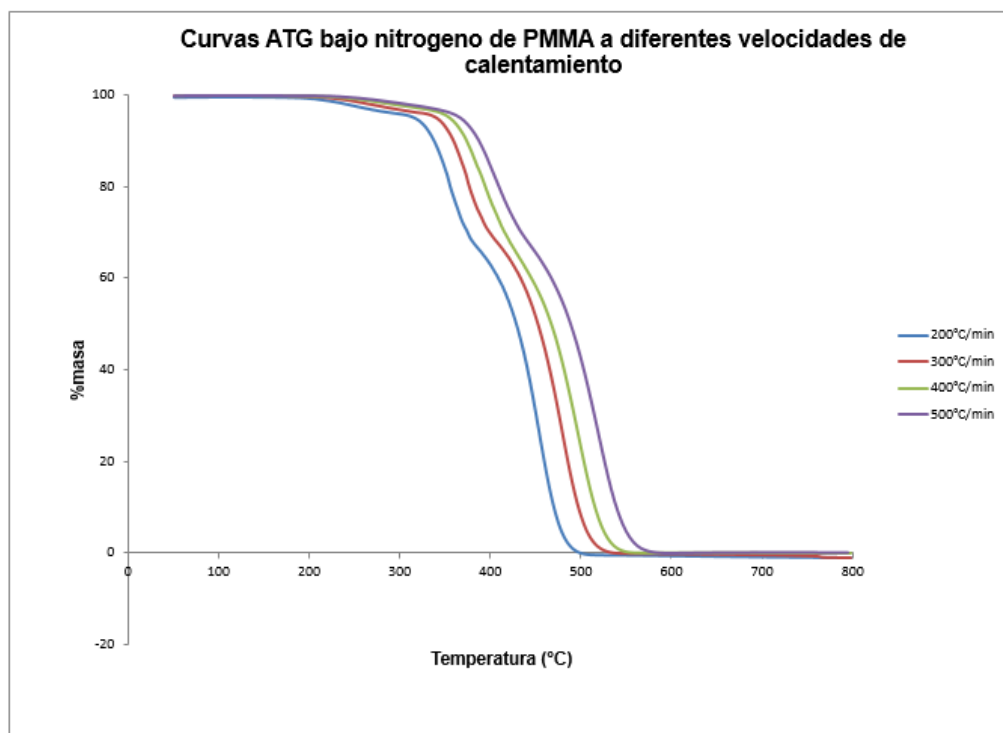
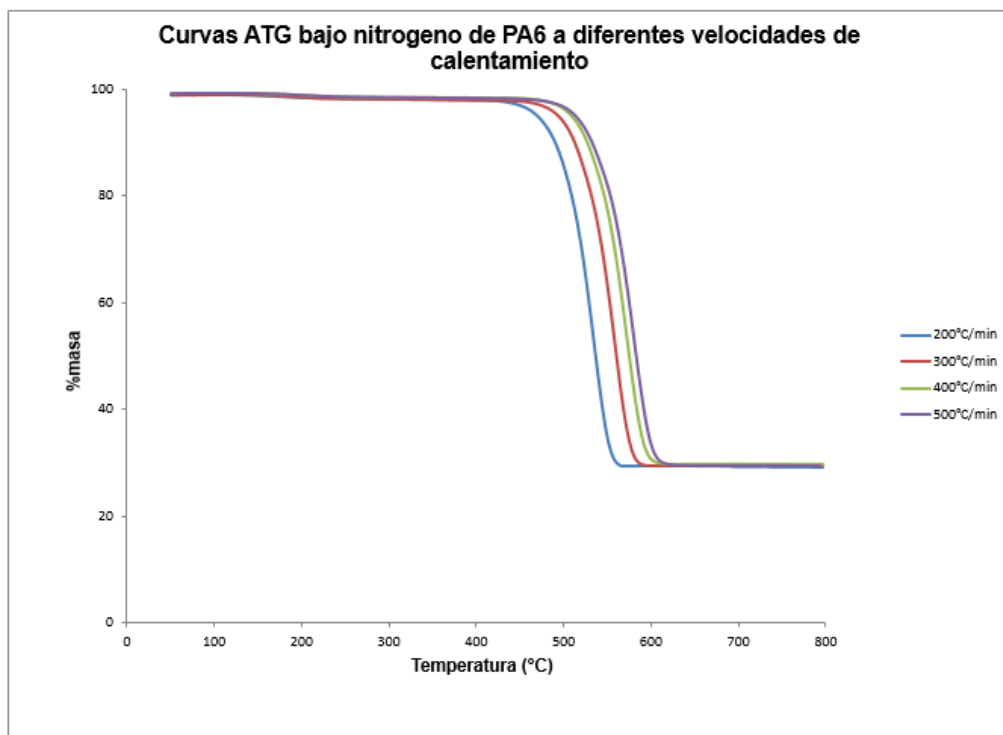
$f(\alpha)$: es el modelo de reacción

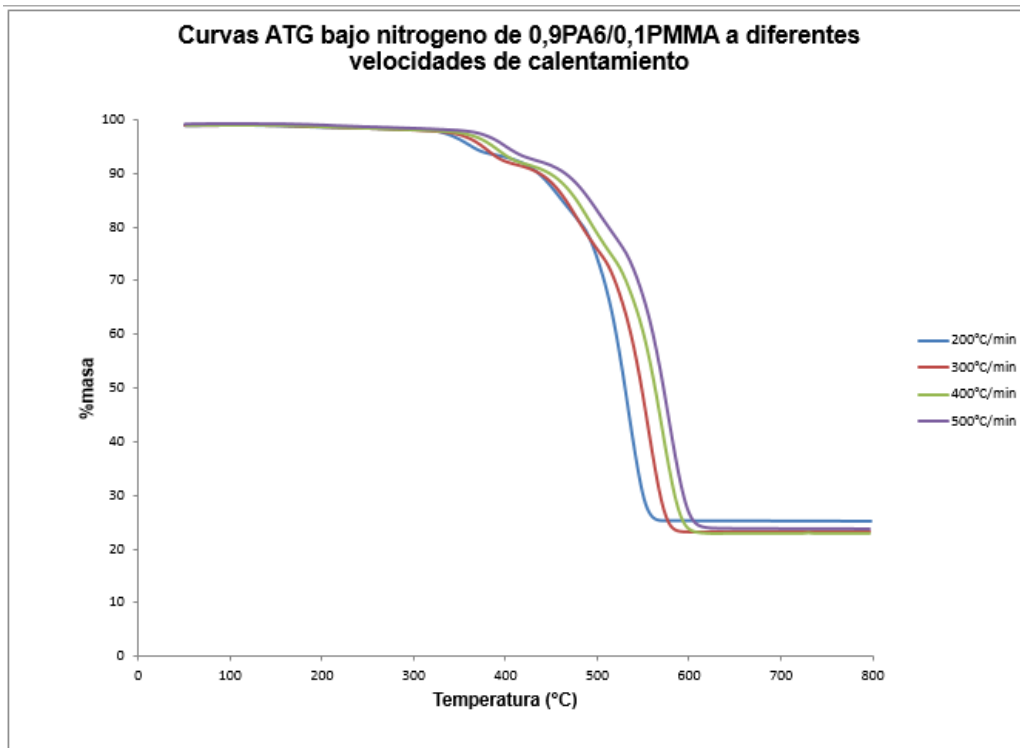
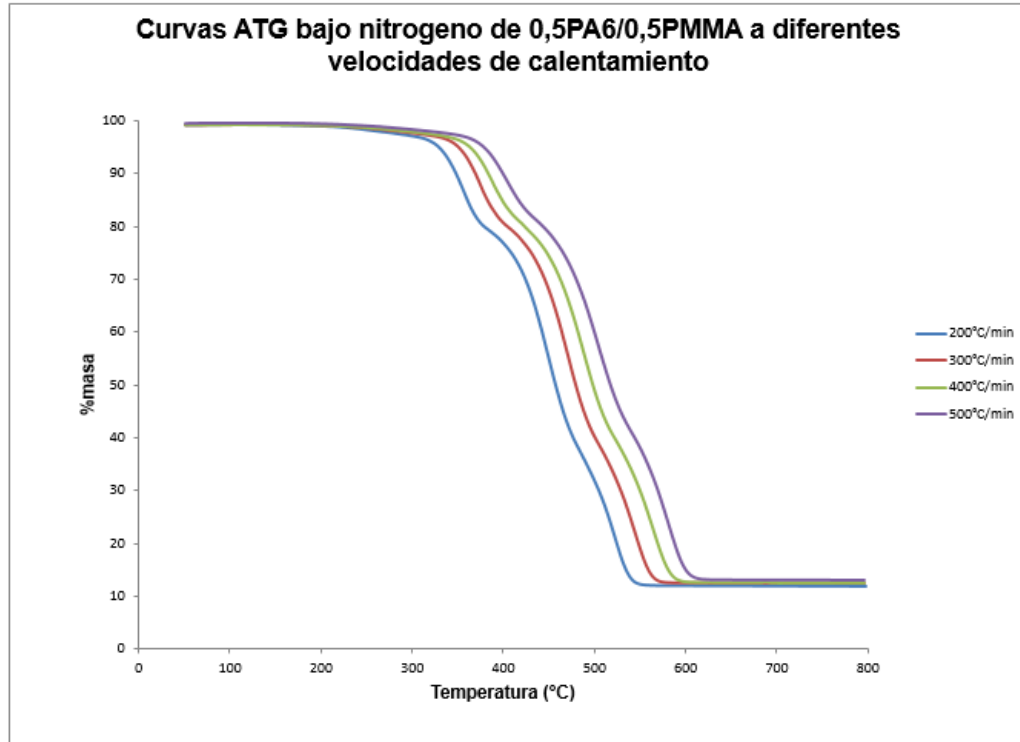
Para cada una de las etapas tendremos un sistema de parámetros formales cinéticos.

ANEXO B. MOLÉCULAS PRESENTES EN LA PIRÓLISIS DE PA6 Y PMMA

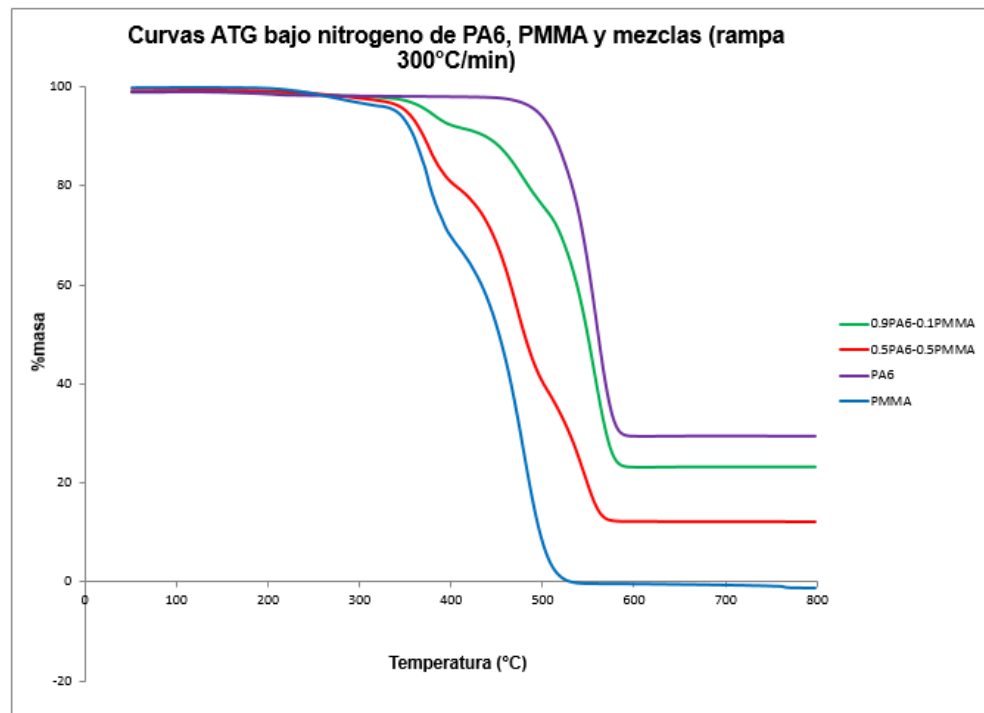
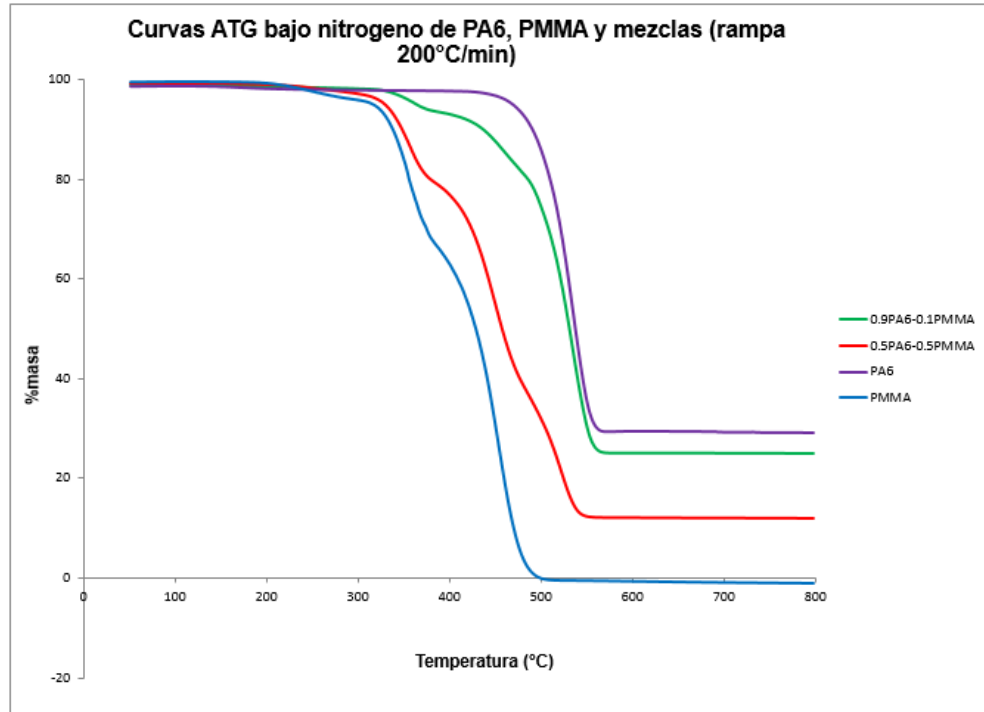
FORMULA ESTRUCTURAL	NOMBRE
	Caprolactamo
	Ciclopentanona
	Hexanonitrilo
	Policaproamida
	Polilauroamida
	Metacrilato de metilo
	Butanol
	Tolueno

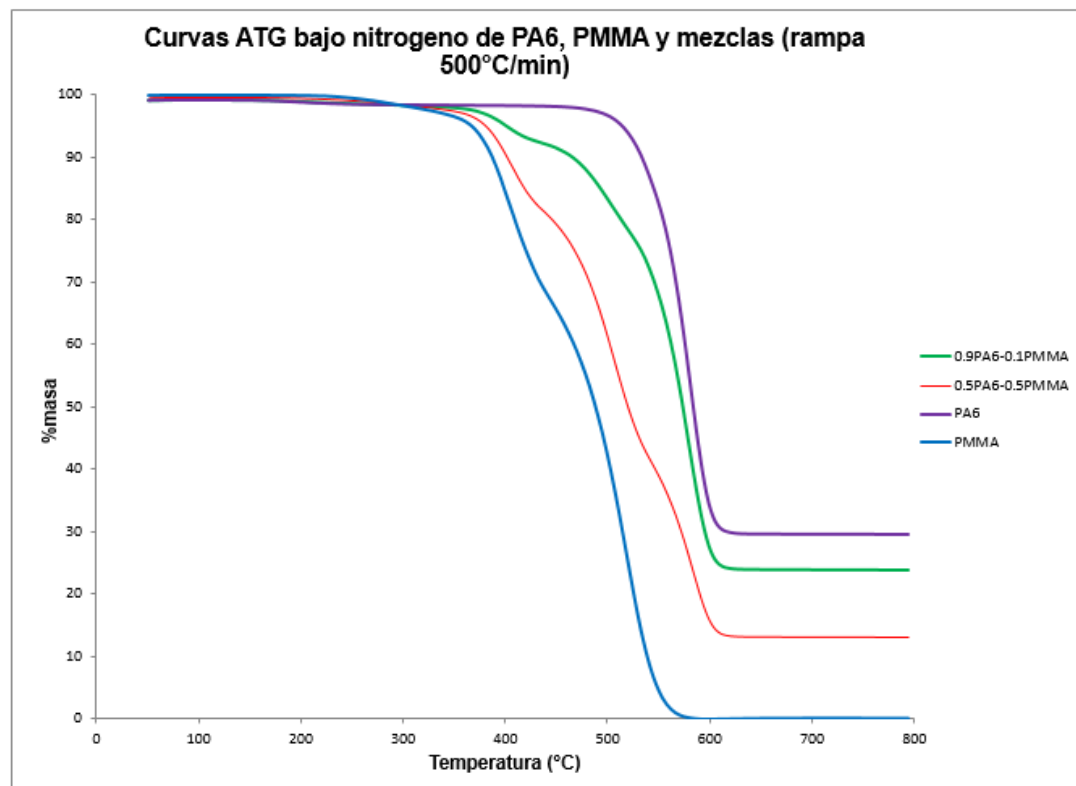
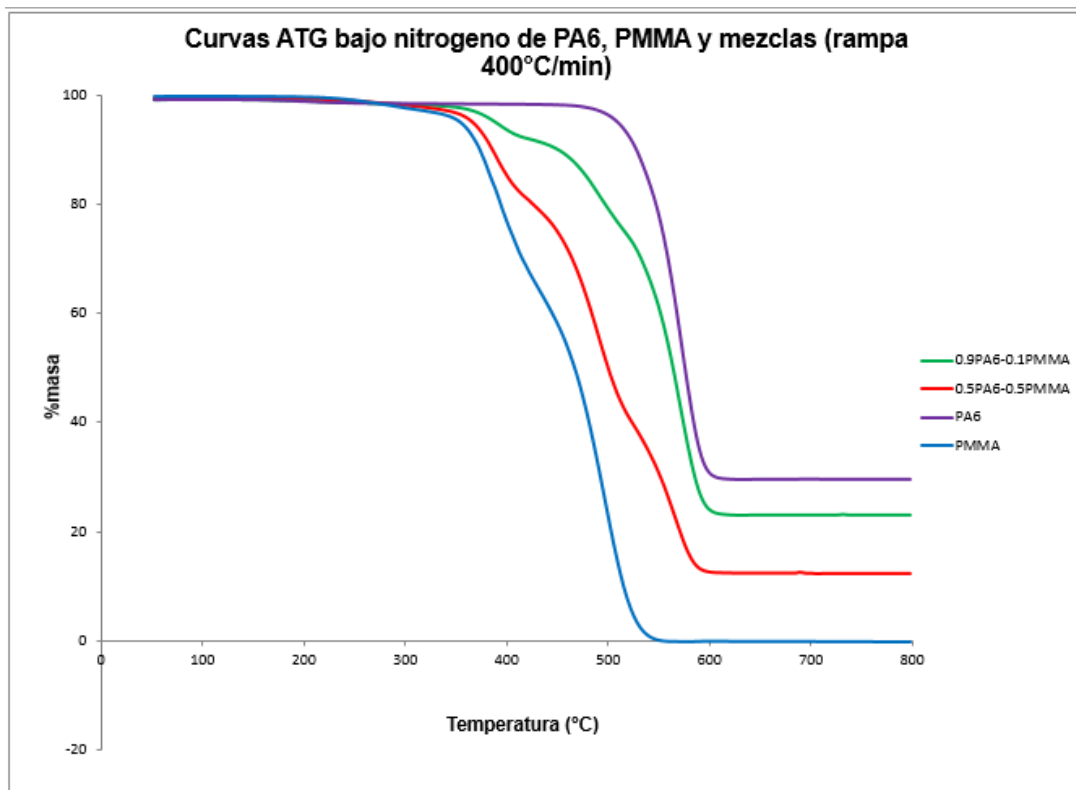
ANEXO C. CURVAS ATG BAJO NITRÓGENO DE LOS POLÍMEROS PUROS Y MEZCLAS MODELOS



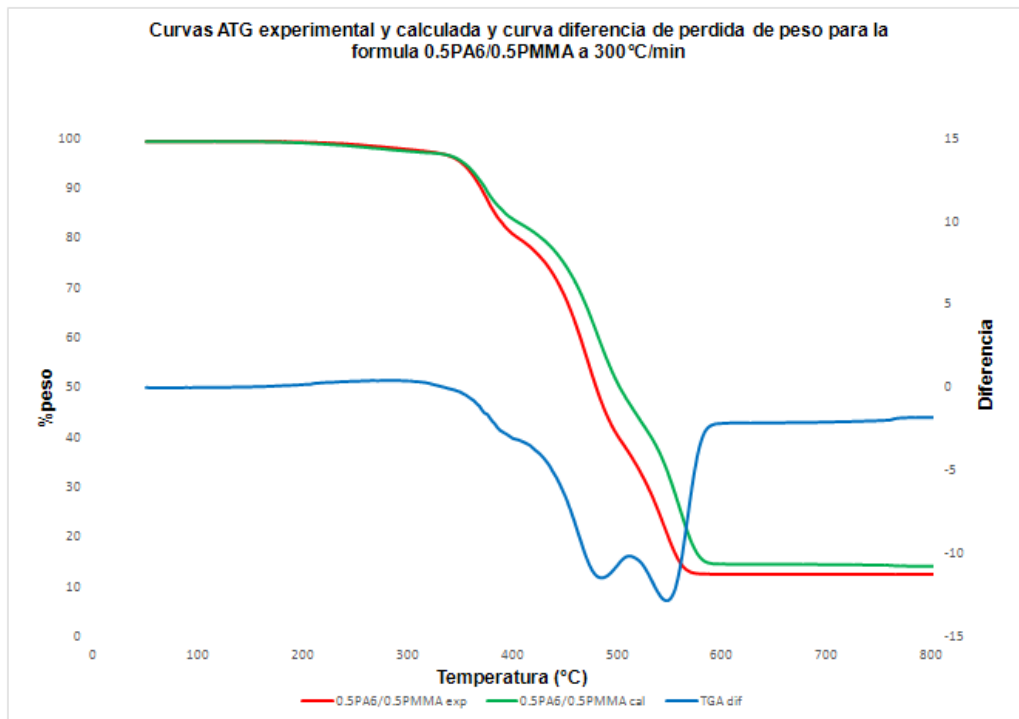
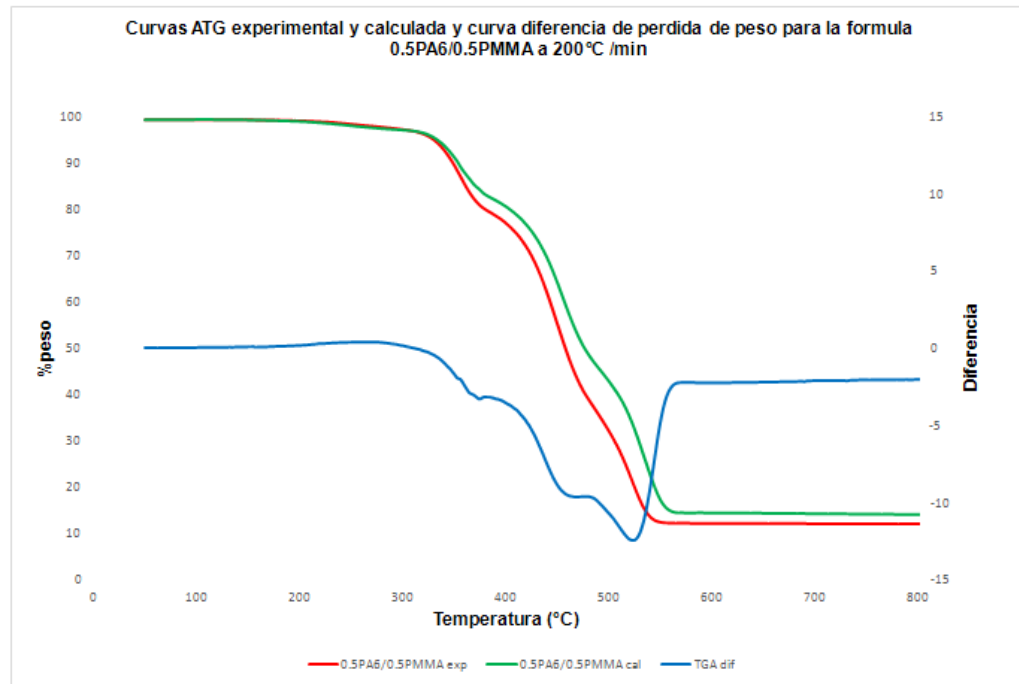


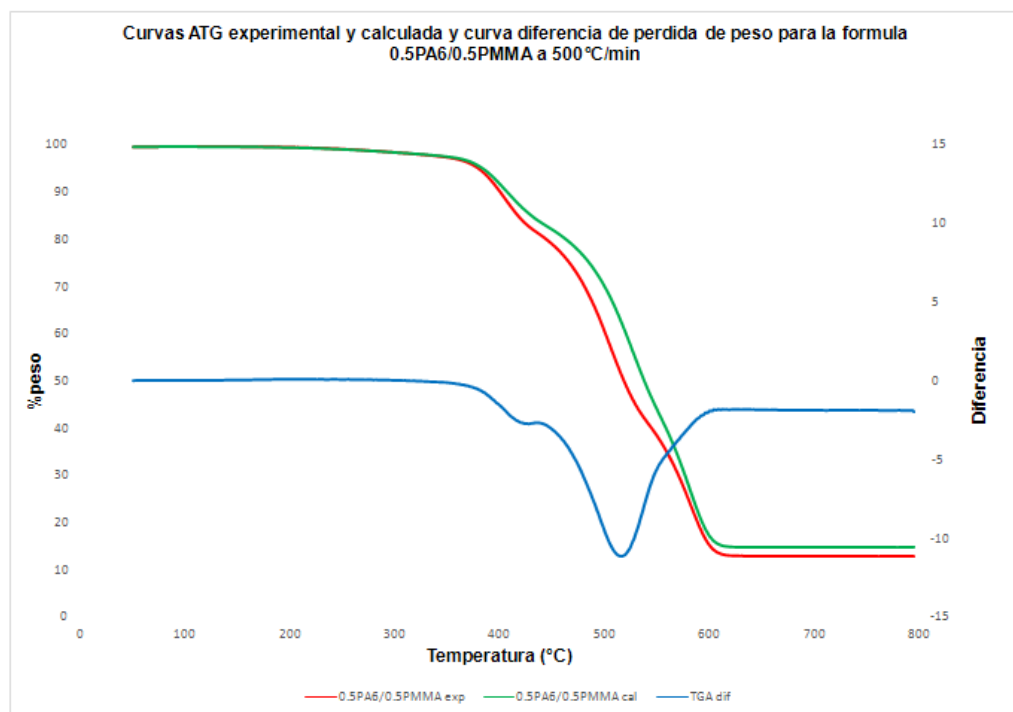
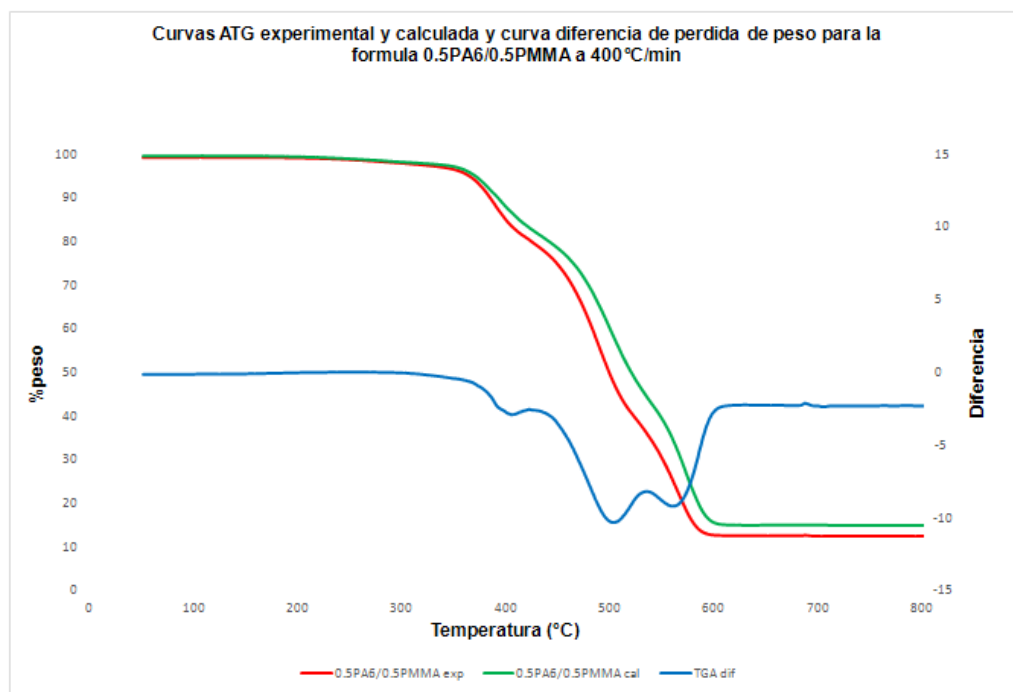
ANEXO D. CURVAS ATG BAJO NITROGENO DE LOS POLIMEROS PUROS Y MEZCLAS MODELO A CADA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO



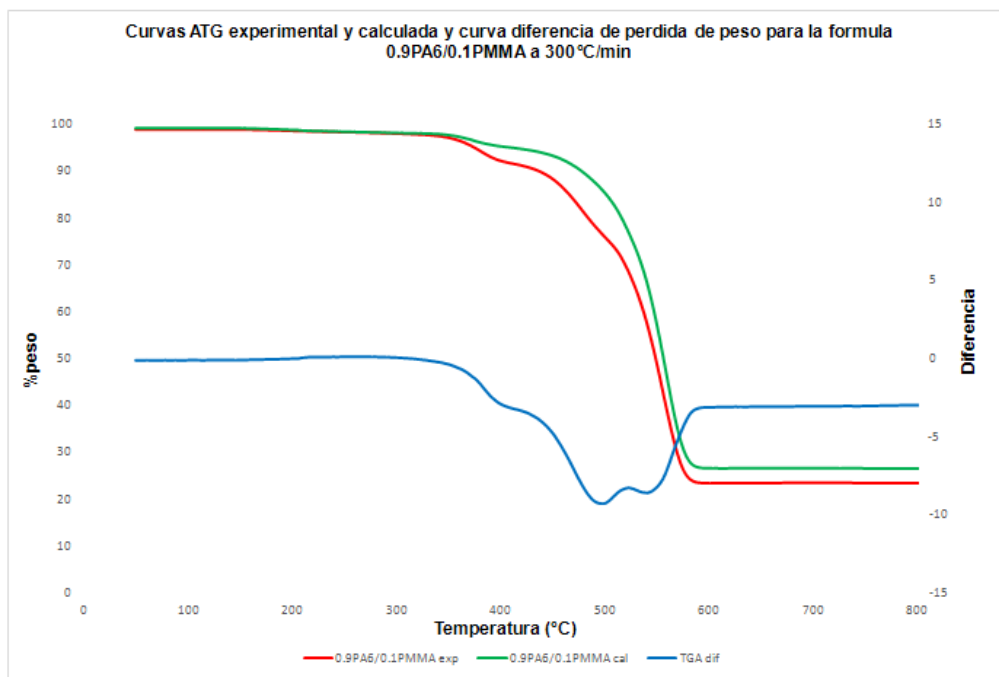
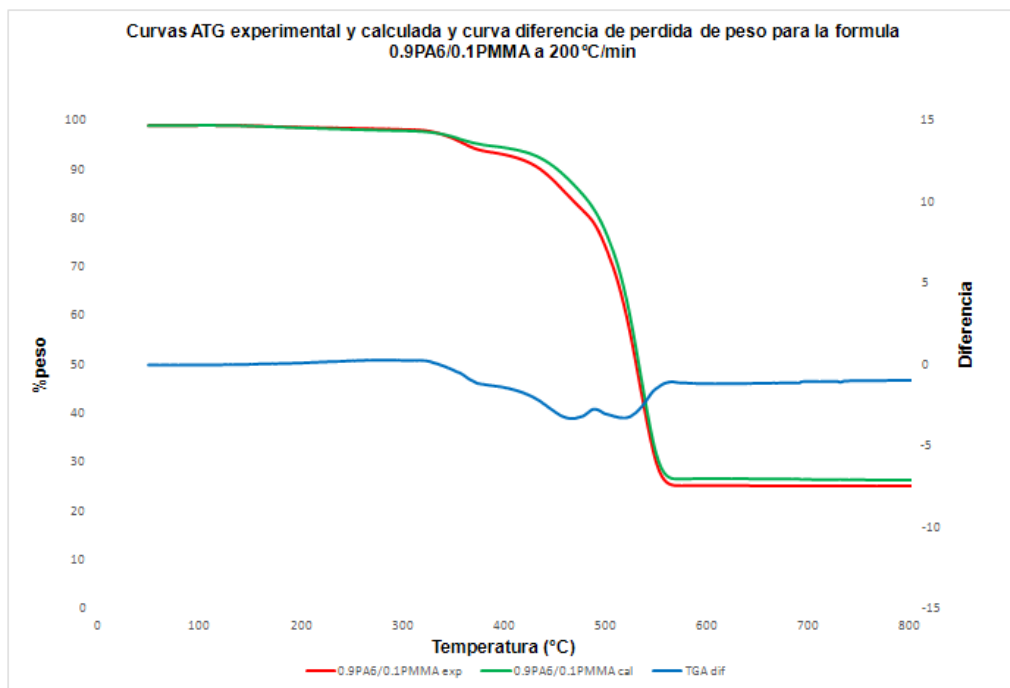


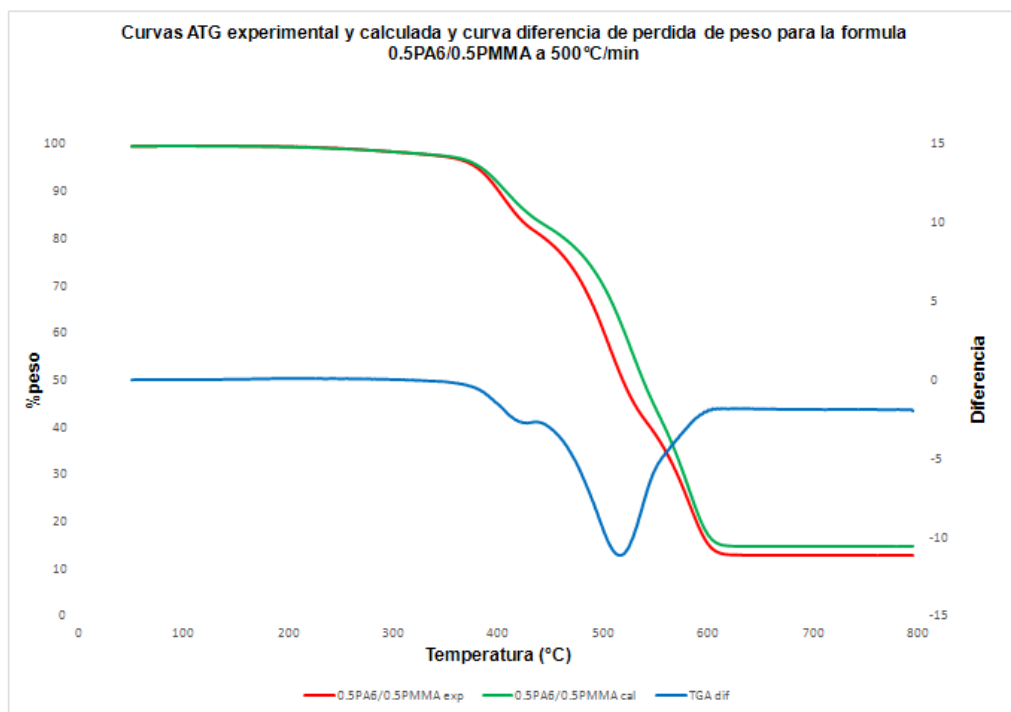
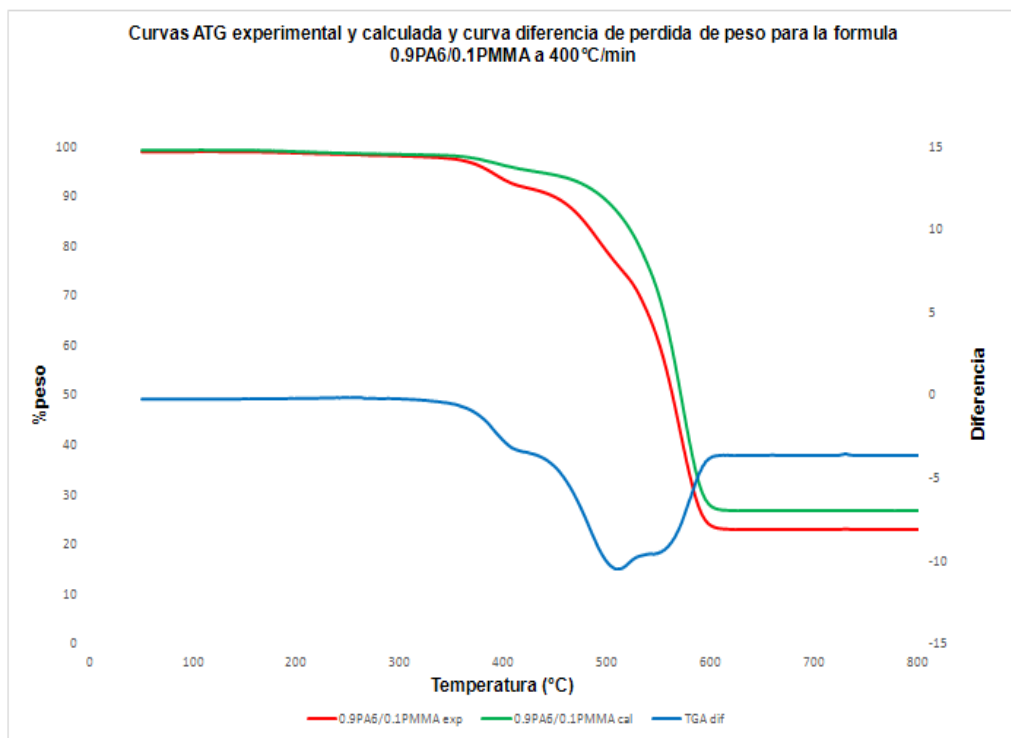
ANEXO E. CURVA DIFERENCIA DE PÉRDIDA DE PESO DEL SISTEMA 0.5PA6/0.5PMMA A CADA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO



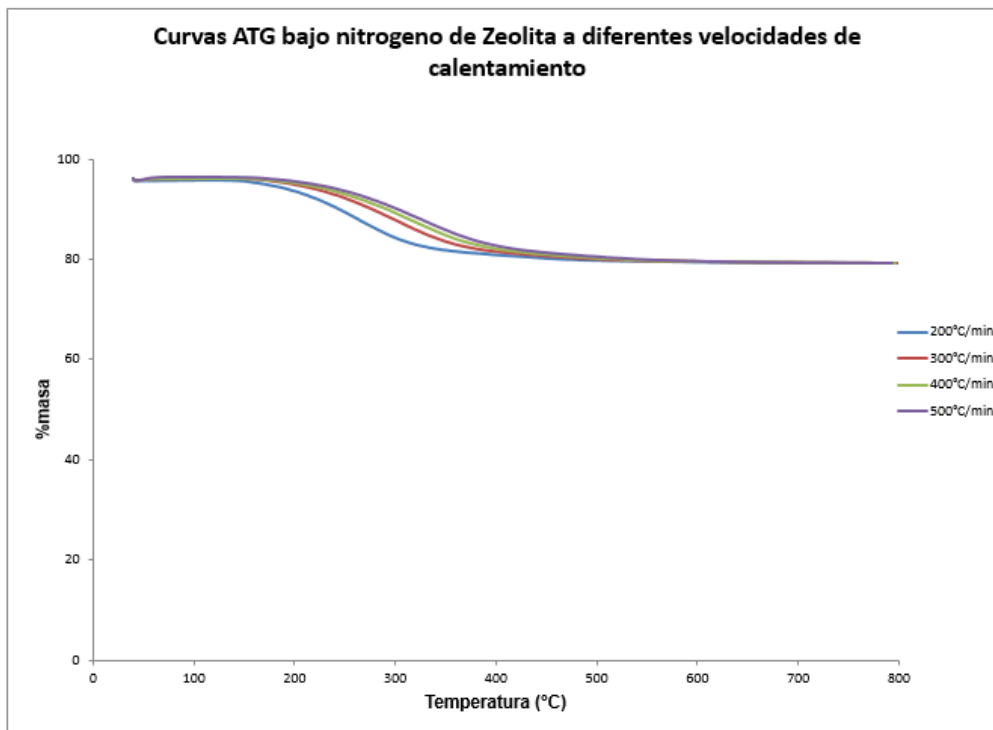
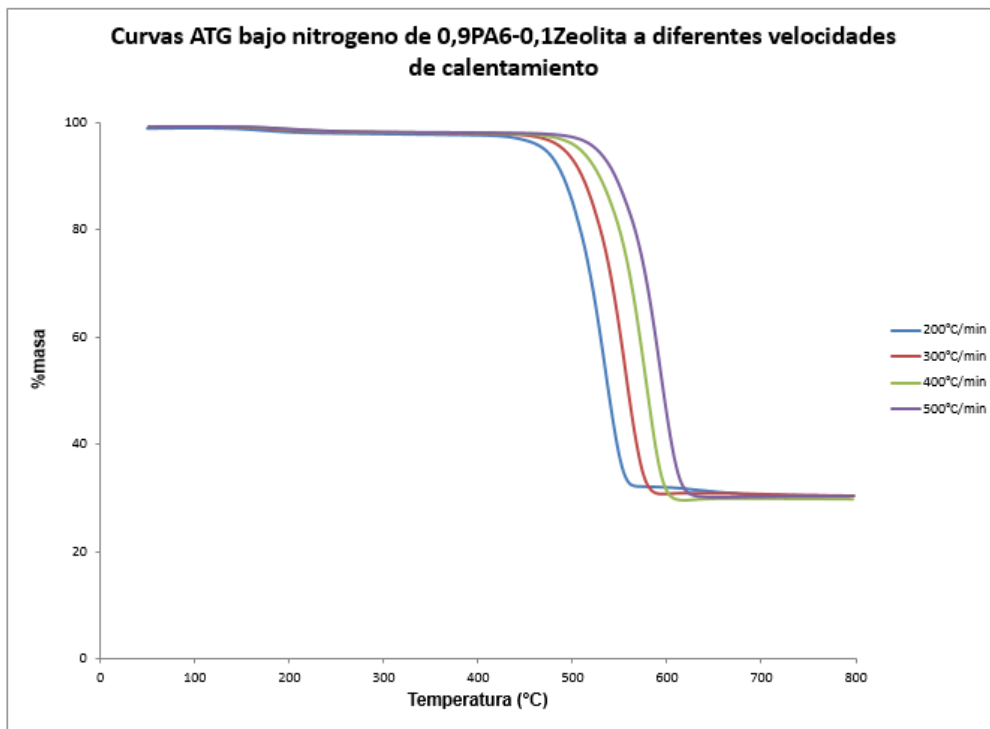


ANEXO F. CURVA DIFERENCIA DE PÉRDIDA DE PESO DEL SISTEMA 0.9PA6/0.1PMMA A CADA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO

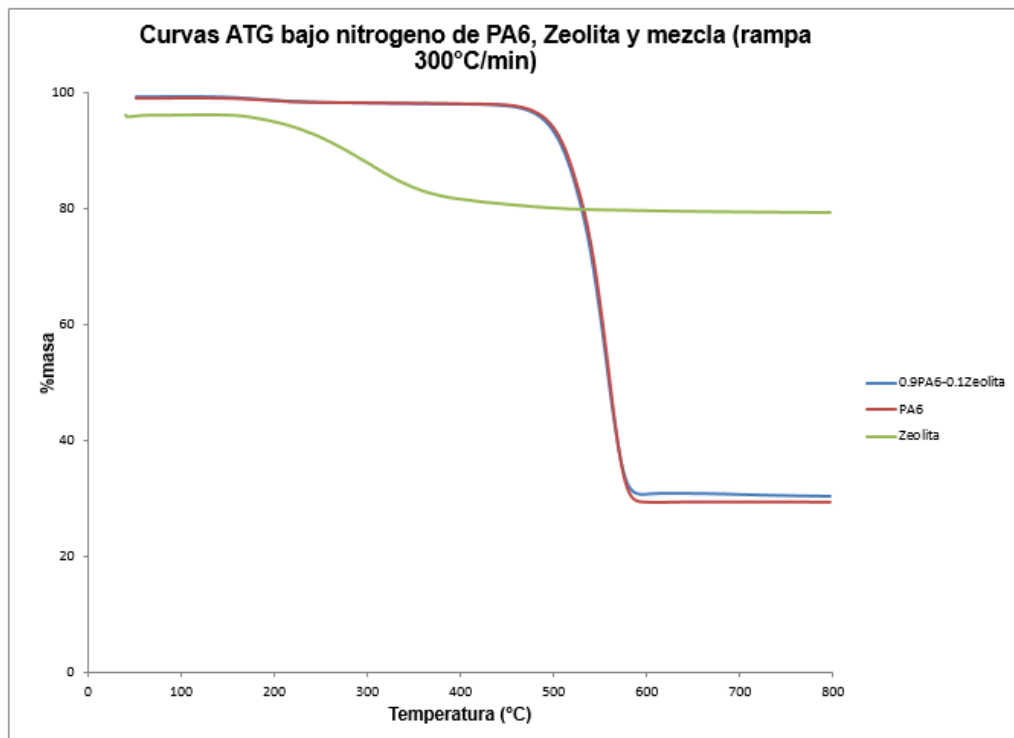
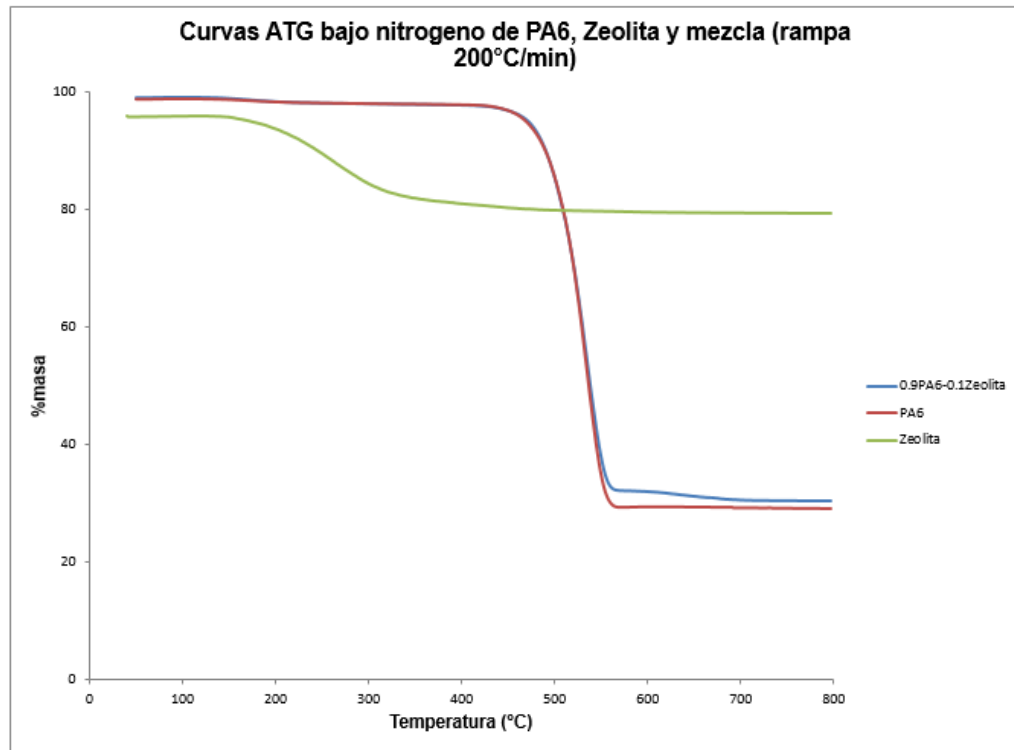


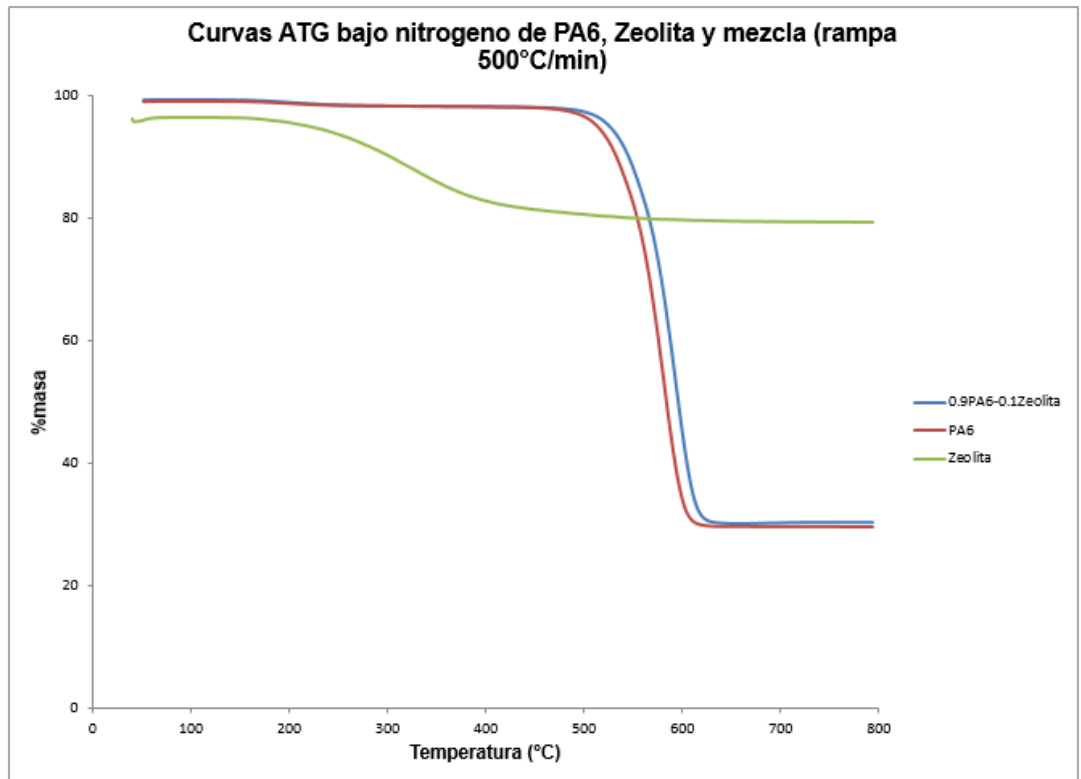
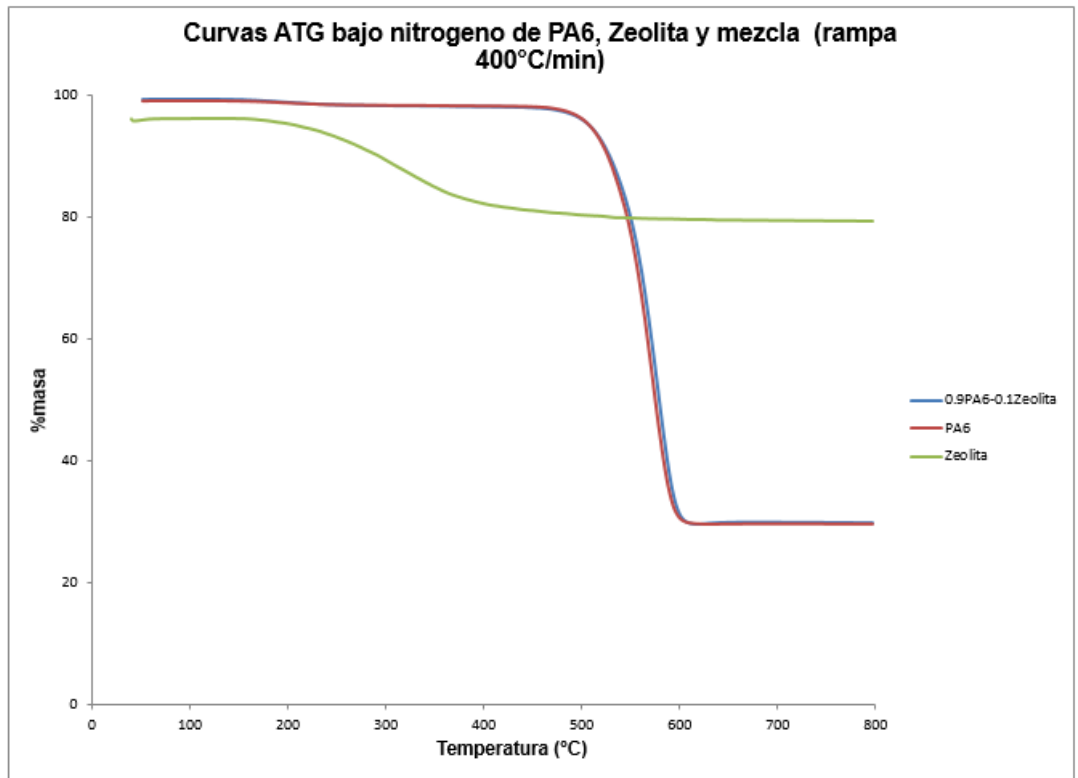


ANEXO G. CURVAS ATG BAJO NITRÓGENO DE LA ZEOLITA Y DE LA MEZCLA MODELO A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO

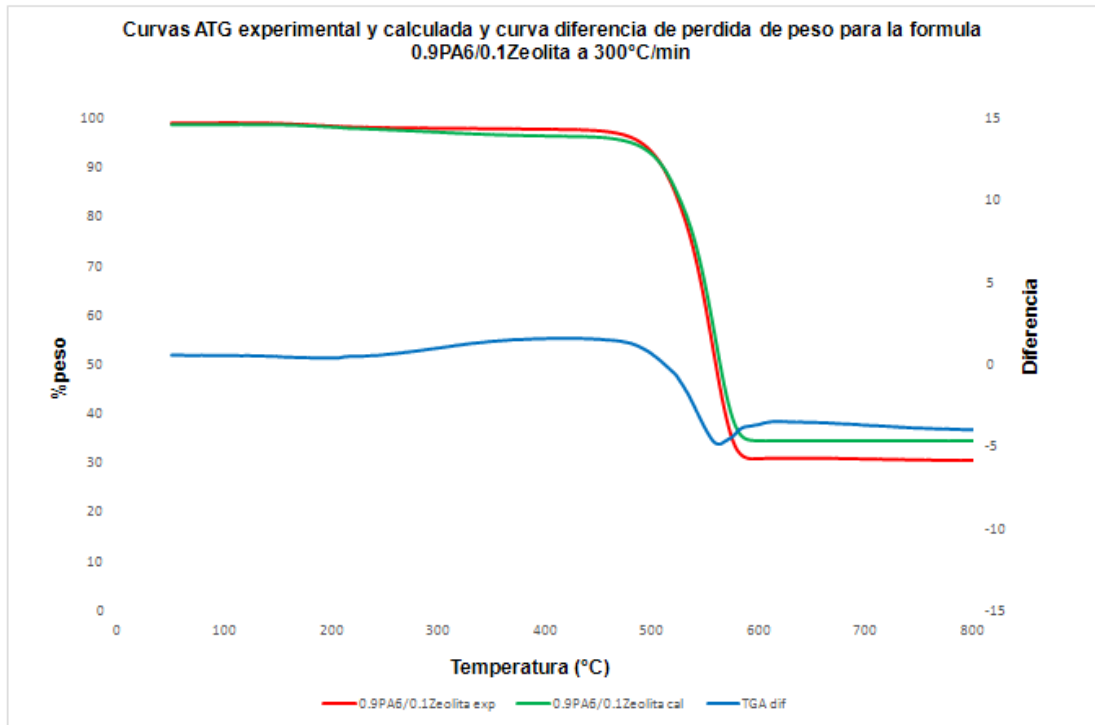
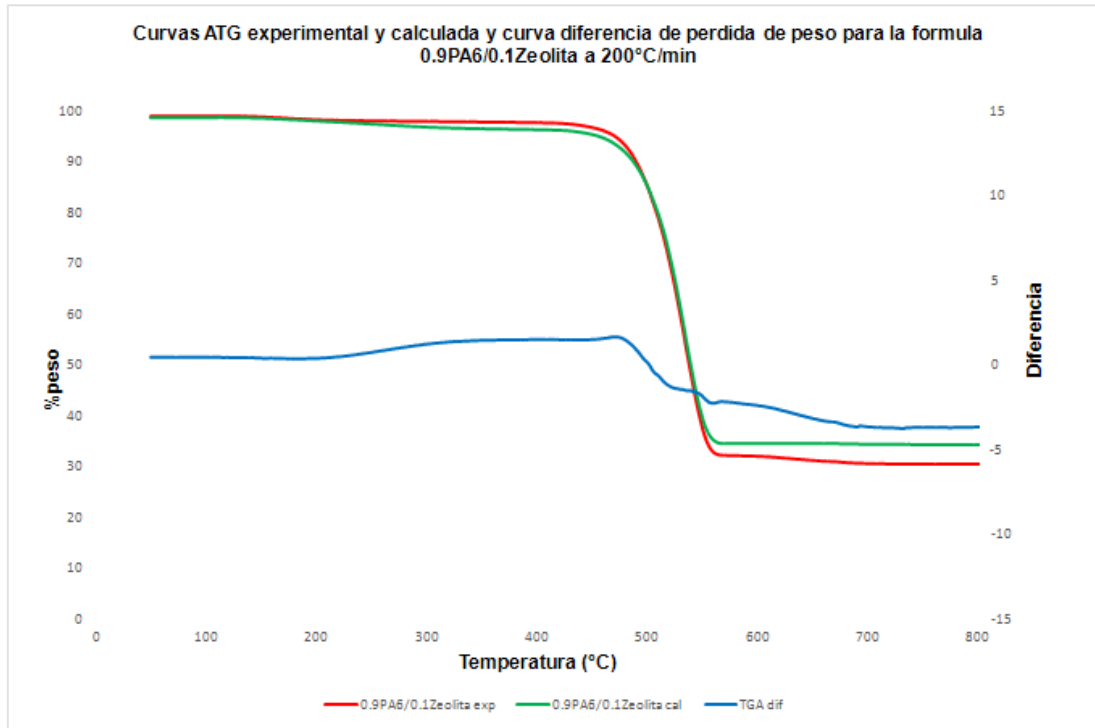


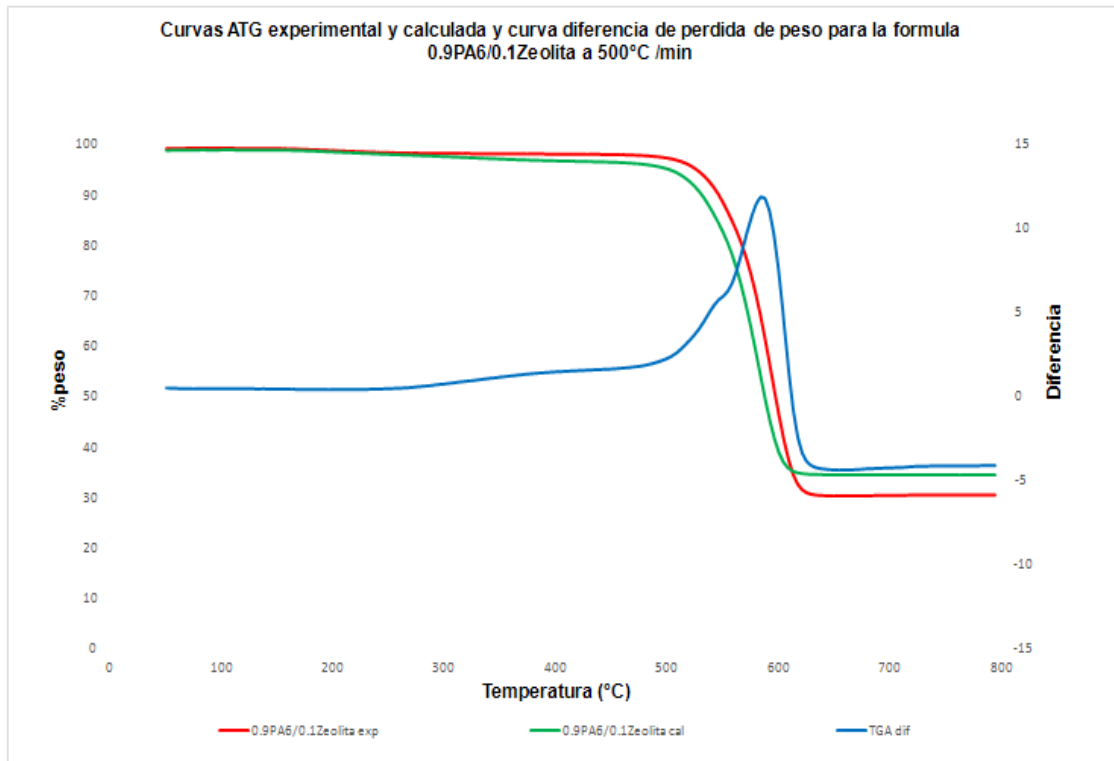
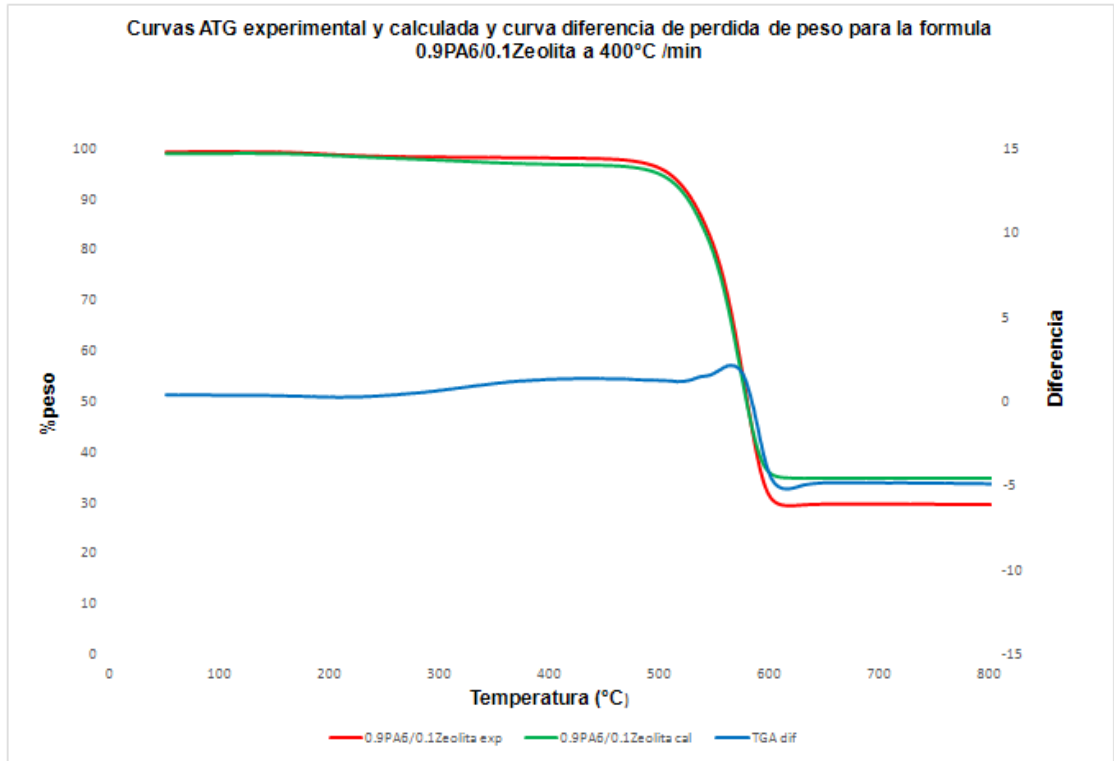
ANEXO H. CURVAS ATG BAJO NITROGENO DE LA PA6, ZEOLITA Y DE LA MEZCLA MODELO A CADA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO





ANEXO I. CURVA DIFERENCIA DE PÉRDIDA DE PESO DE LA FÓRMULA 0.9PA6/0.1ZEOLITA A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO





ANEXO J. PARÁMETROS FORMALES CINÉTICOS DE LAS REACCIONES

Parámetros formales cinéticos de las reacciones de una sola etapa

		An		
		PA6	0,9PA6-0,1Zeolita	Zeolita
1 Step	Log A (s-1)	5.25159	4.39060	1.74636
	Ea(KJ/mol)	99.25371	86.77583	33.39507
	n	2.38971	2.39122	0.94811
	F test	1	1	3

		Fn		
		PA6	0,9PA6-0,1Zeolita	Zeolita
1 Step	Log A (s-1)	9.16837	7.82562	3.10675
	Ea(KJ/mol)	160.69349	140.81545	45.21702
	n	0.50304	0.50315	1.86240
	F test	6,8	6,09	1

Parámetros formales cinéticos de las reacciones de dos etapas

		An An
		PMMA
1 Step	Log A (s-1)	3,03695
	Ea(KJ/mol)	50,79721
	n	2,55624
2 Step	Log A (s-1)	2,91607
	Ea(KJ/mol)	60,65009
	n	2,99269
F test		1

		Fn Fn
		PMMA
1 Step	Log A (s-1)	3,80387
	Ea(KJ/mol)	70,77222
	n	0,50263
2 Step	Log A (s-1)	23,11294
	Ea(KJ/mol)	291,66199
	n	2,95555
F test		1,95

		An Fn
		PMMA
1 Step	Log A (s-1)	2,45006
	Ea(KJ/mol)	43,51842
	n	2,93203
2 Step	Log A (s-1)	3,60065
	Ea(KJ/mol)	67,92788
	n	0,50232
F test		2,03

		Fn An
		PMMA
1 Step	Log A (s-1)	2,761
	Ea(KJ/mol)	55,97594
	n	0,5045
2 Step	Log A (s-1)	20,40464
	Ea(KJ/mol)	301,77862
	n	0,50604
F test		2,65

Parámetros formales cinéticos de las reacciones de tres etapas

		An An An	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Step	Log A (s-1)	6.86751	2.73885
	Ea(KJ/mol)	113.44486	59.27887
	n	0.59050	1.04706
2 Step	Log A (s-1)	6.34826	0.23384
	Ea(KJ/mol)	118.05810	21.30452
	n	2.47133	1.53348
3 Step	Log A (s-1)	109.27509	118.20149
	Ea(KJ/mol)	1392.82453	1344.00260
	n	2.31436	2.49116
F test		6,49	1,74

		An An Fn	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Step	Log A (s-1)	8.11294	3.13428
	Ea(KJ/mol)	114.81692	59.95316
	n	0.50035	1.14038
2 Step	Log A (s-1)	7.99533	4.03528
	Ea(KJ/mol)	144.48934	82.78935
	n	2.99319	2.99323
3 Step	Log A (s-1)	16.27214	94.83674
	Ea(KJ/mol)	260.80546	1171.79301
	n	0.79746	2.99359
F test		18,44	1,24

		An Fn An	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Step	Log A (s-1)	5.05785	2.87964
	Ea(KJ/mol)	85.94285	55.42532
	n	0.85537	1.13852
2 Step	Log A (s-1)	3.27330	3.95120
	Ea(KJ/mol)	64.47351	77.45341
	n	0.50616	0.50522
3 Step	Log A (s-1)	6.58344	1.58511
	Ea(KJ/mol)	120.41326	78.04926
	n	2.56653	1.50621
F test		1,18	1,51

		An Fn Fn	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Step	Log A (s-1)	4.62320	2.45242
	Ea(KJ/mol)	69.63125	43.82374
	n	1.25984	2.86059
2 Step	Log A (s-1)	8.24730	4.21465
	Ea(KJ/mol)	144.34012	81.15101
	n	0.76955	0.65096
3 Step	Log A (s-1)	375.53908	19.83094
	Ea(KJ/mol)	2772.58700	292.06999
	n	1.17762	2.68675
F test		6,23	1

		Fn An An	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Step	Log A (s-1)	4.75676	7.09171
	Ea(KJ/mol)	75.80612	99.65444
	n	1.06618	0.51680
2 Step	Log A (s-1)	5.54267	3.35380
	Ea(KJ/mol)	105.56762	65.51076
	n	2.99582	2.97387
3 Step	Log A (s-1)	6.54129	3.24349
	Ea(KJ/mol)	110.49523	70.35655
	n	2.99525	2.94396
F test		1,56	1,09

		Fn An Fn	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Step	Log A (s-1)	3.45228	4.39199
	Ea(KJ/mol)	55.09631	67.12968
	n	1.18168	0.52053
2 Step	Log A (s-1)	5.67151	2.89173
	Ea(KJ/mol)	107.98060	57.55843
	n	2.99190	1.98033
3 Step	Log A (s-1)	16.14829	3.78950
	Ea(KJ/mol)	241.30542	73.21753
	n	1.66637	0.84891
F test		1	1,55

		Fn Fn An	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Step	Log A (s-1)	5.09340	2.95935
	Ea(KJ/mol)	81.54812	49.62079
	n	1.22299	0.50214
2 Step	Log A (s-1)	7.38885	2.96636
	Ea(KJ/mol)	128.16113	57.64642
	n	0.50664	0.50296
3 Step	Log A (s-1)	5.13639	3.85621
	Ea(KJ/mol)	98.56511	79.62168
	n	2.98812	2.93779
F test		1,68	1,65

		Fn Fn Fn	
		0,9PA6-0,1PMMA	0,5PA6-0,5PMMA
1 Step	Log A (s-1)	2.88397	3.18600
	Ea(KJ/mol)	55.39616	59.99147
	n	1.22510	0.86943
2 Step	Log A (s-1)	10.66179	3.70224
	Ea(KJ/mol)	179.62787	73.74764
	n	0.93230	0.52843
3 Step	Log A (s-1)	29.39061	3.44385
	Ea(KJ/mol)	143.37289	127.02248
	n	2.36791	2.37631
F test		6,58	1,55

ANEXO K. OPTIMIZACIÓN VISUAL DADA POR EL SOFTWARE THERMOKINETICS DE NETZSCH DE LAS REACCIONES

Reacciones en una sola etapa

Poliamida 6

Figura K1. PA6 An

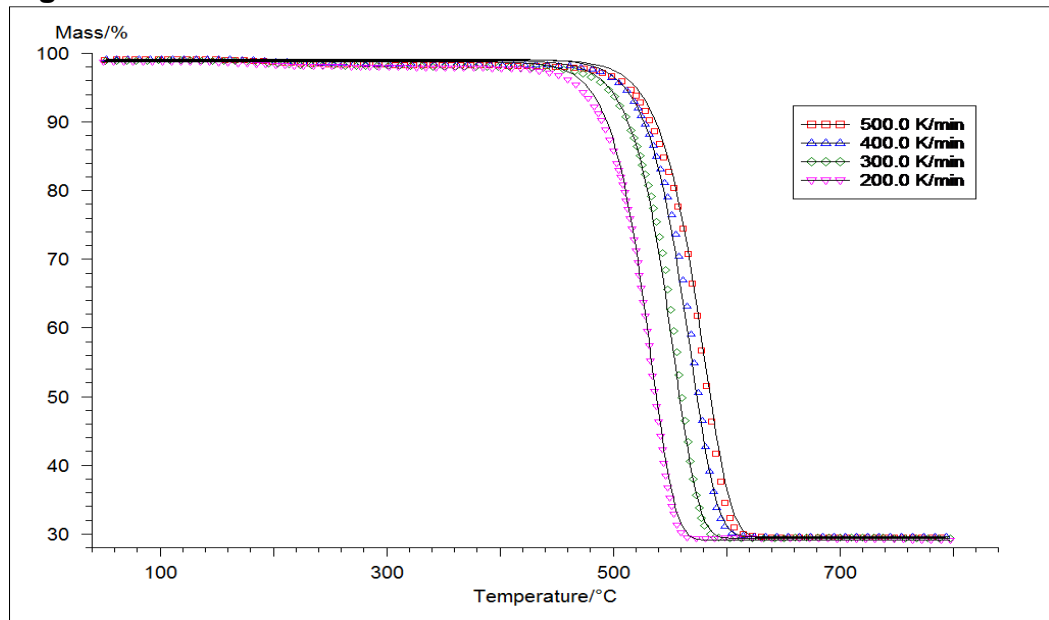
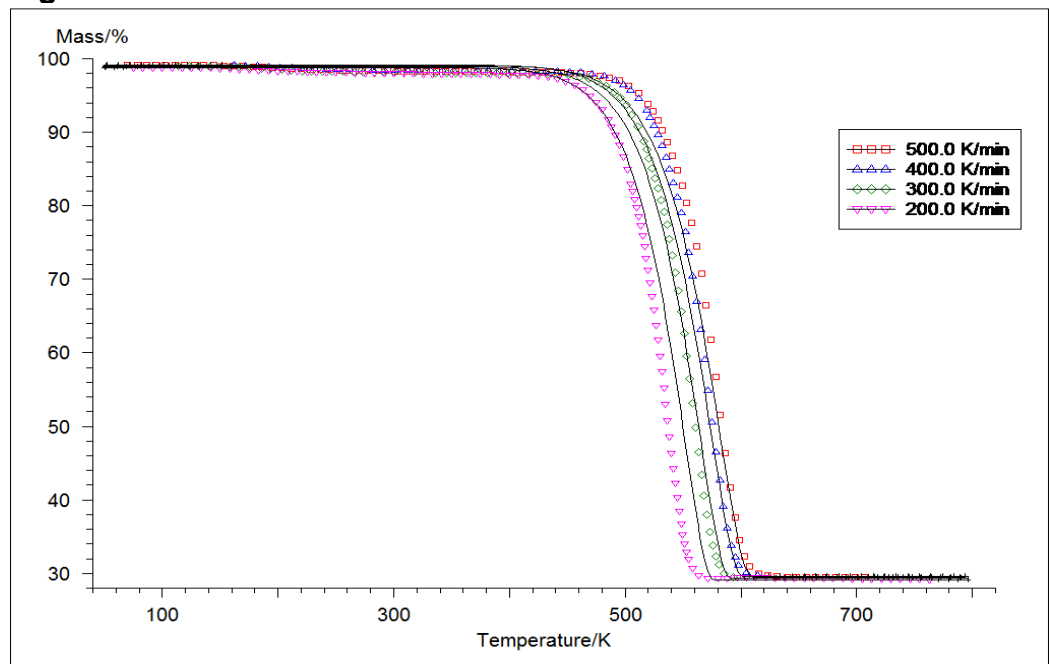


Figura K2. PA6 Fn



Zeolita Molecular Sieves 4Å

Figura K3. Zeolita An

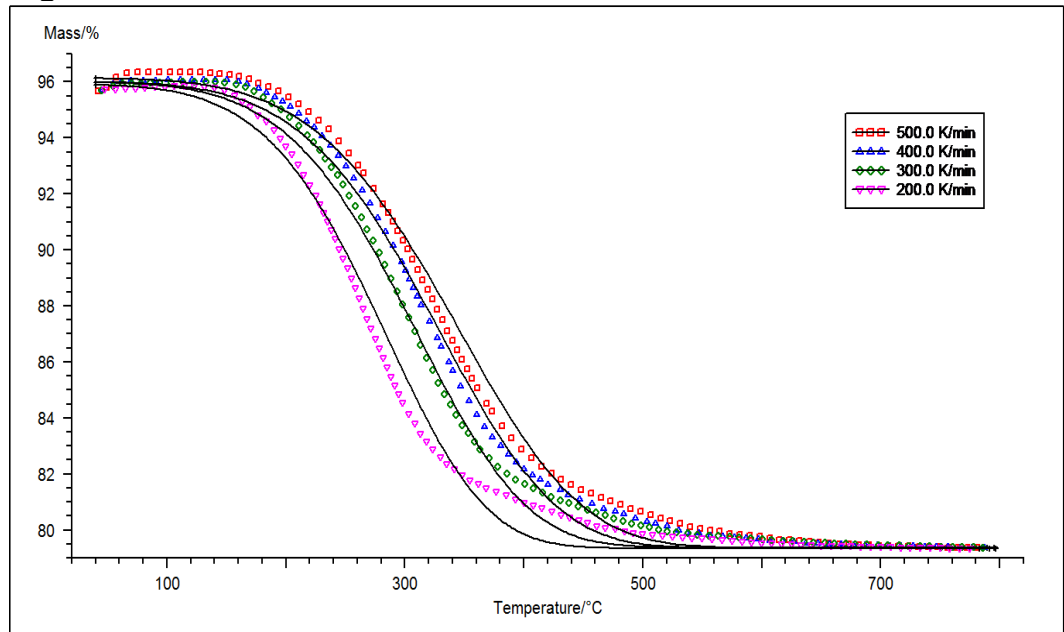
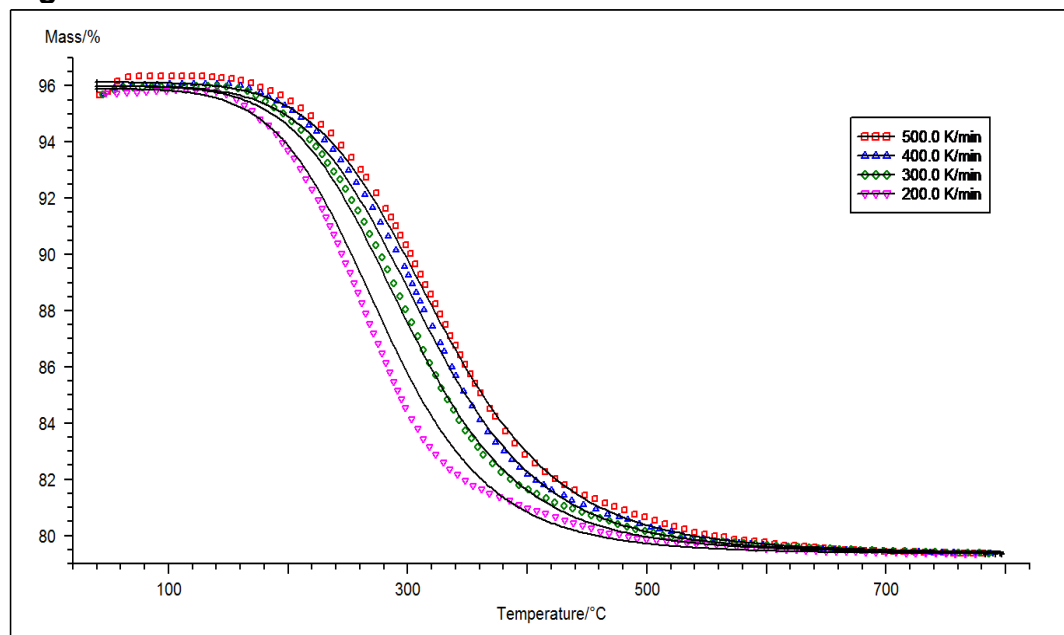


Figura K4. Zeolita Fn



Mezcla 0.9PA6/0.1Zeolita

Figura K5. 0.9PA6/0.1Zeolita An

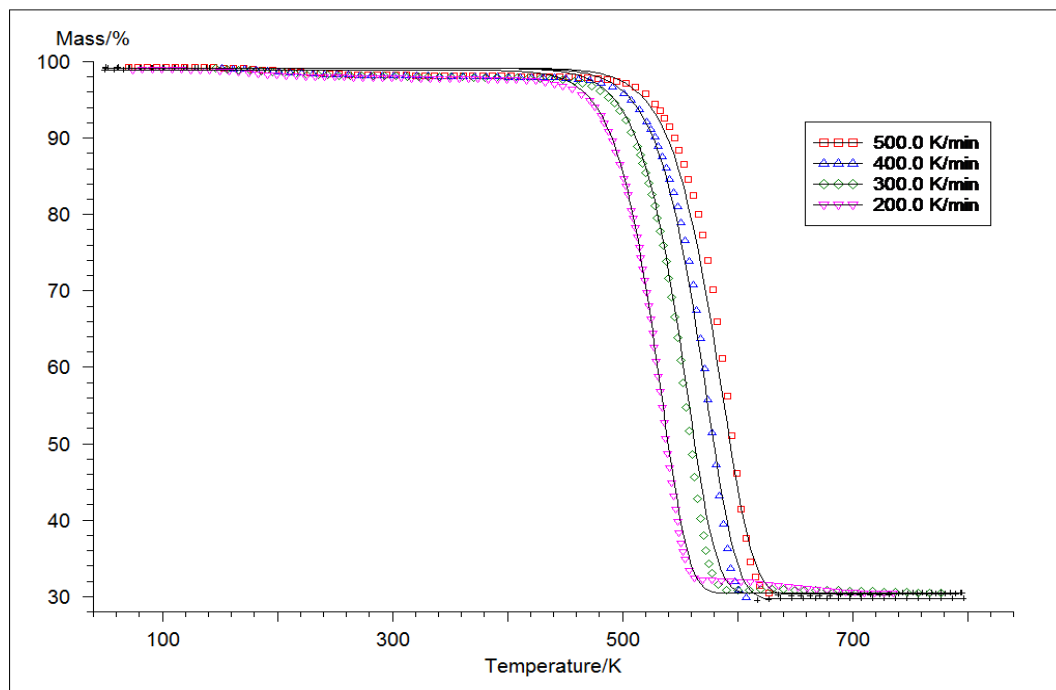
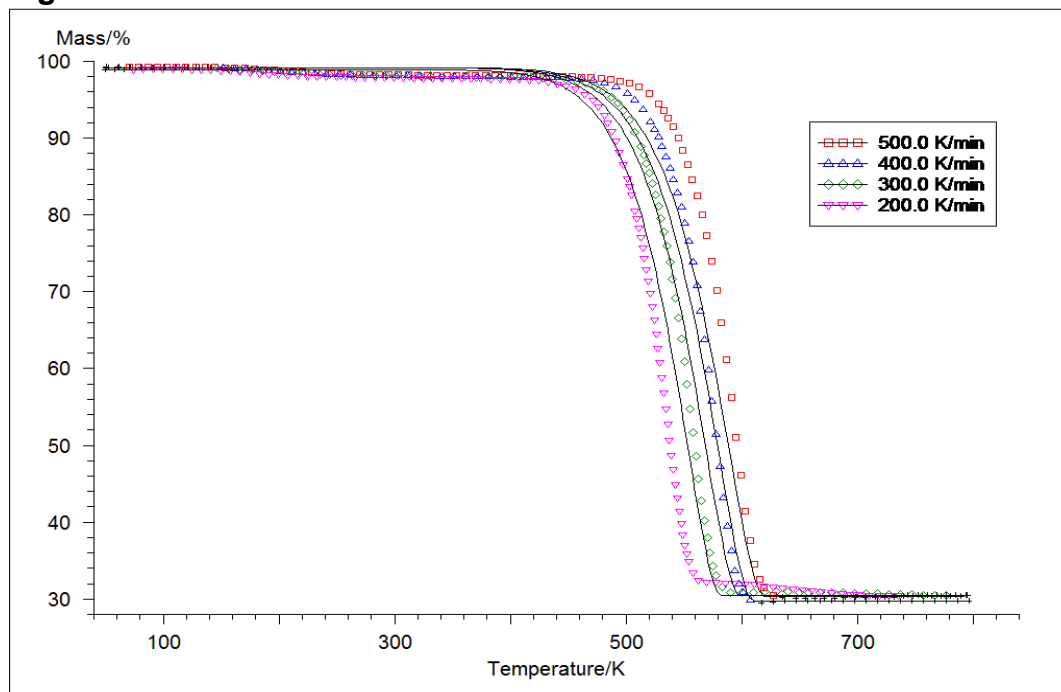


Figura K6. 0.9PA6/0.1Zeolita Fn



PMMA

Figura K7. PMMA An An

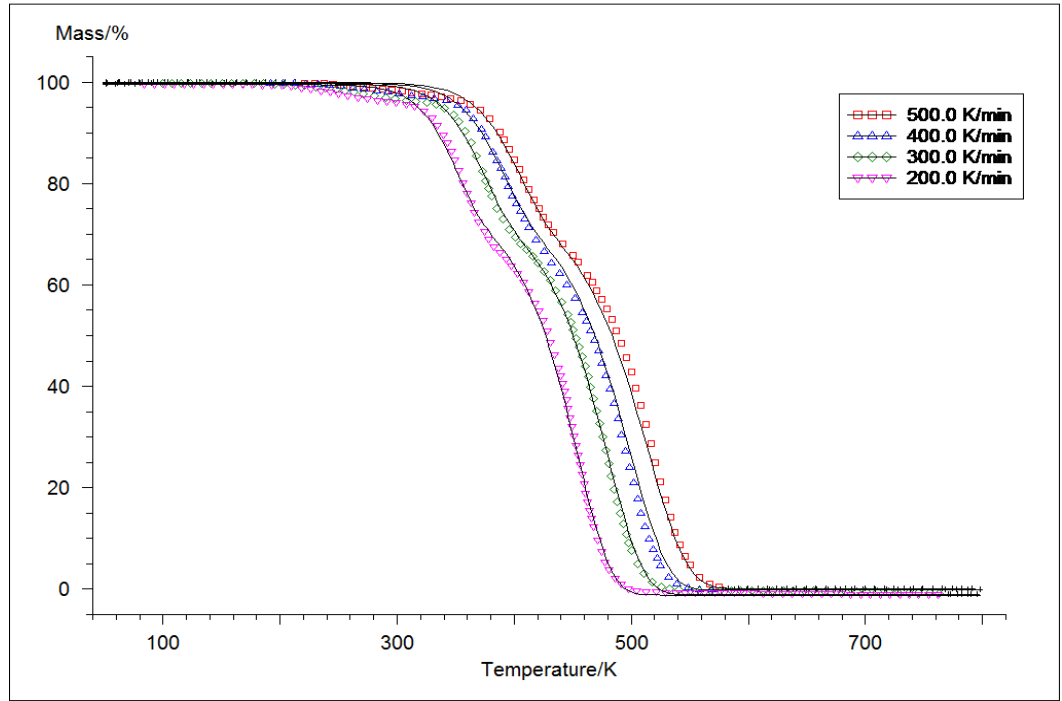


Figura K8. PMMA An Fn

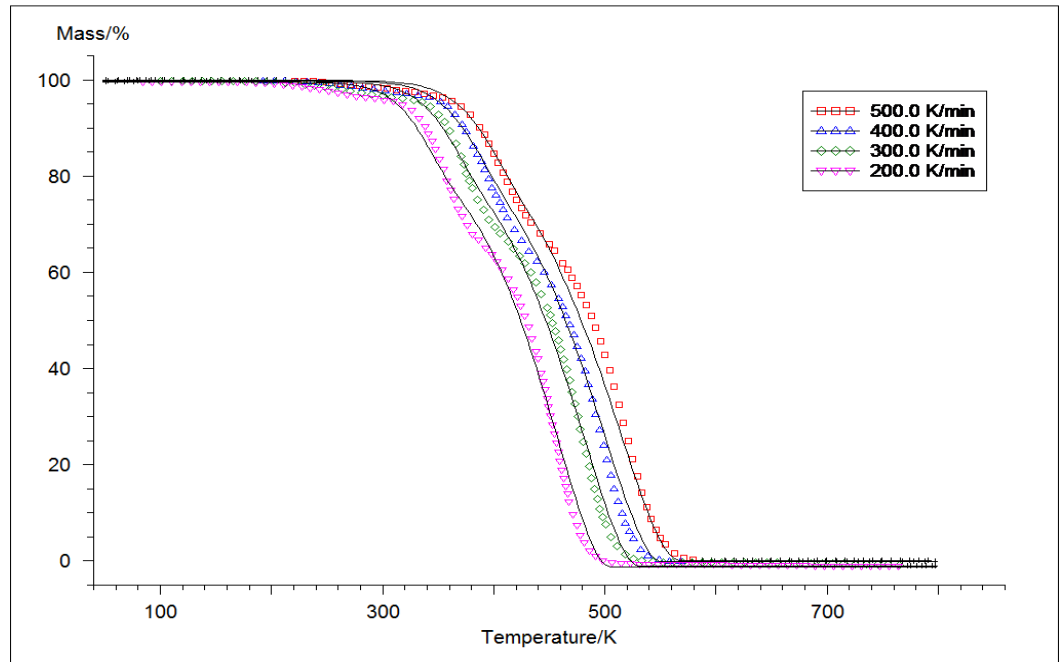


Figura K9. PMMA Fn An

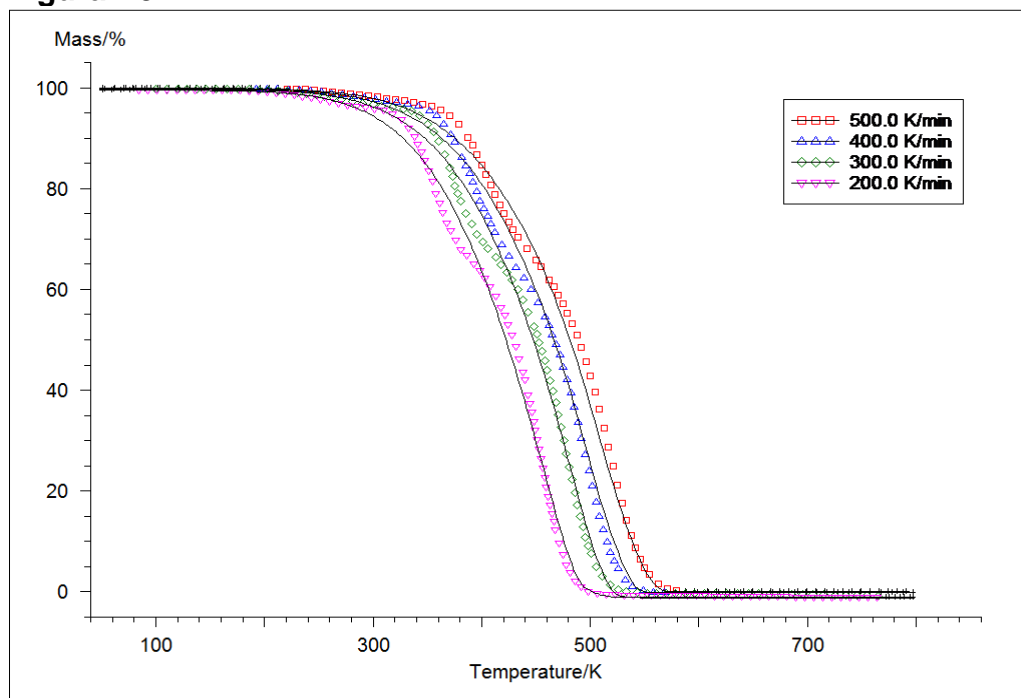
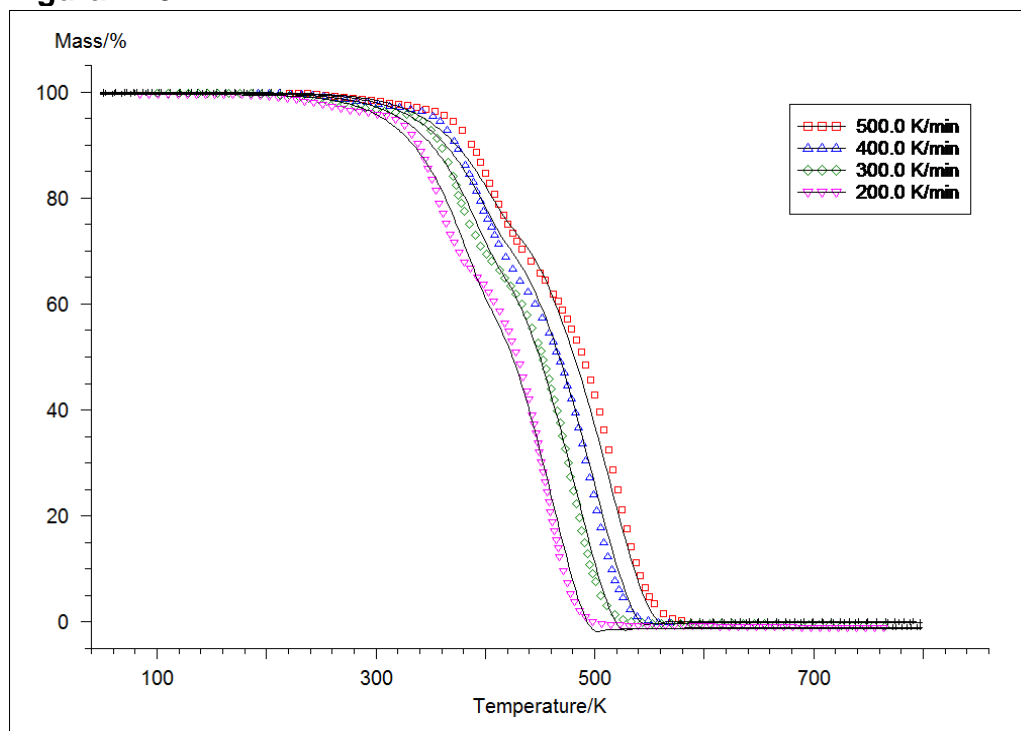


Figura K10. PMMA Fn Fn



Mezcla 0.5PA6/0.5PMMA

Figura K11. 0.5PA6/0.5PMMA An An An

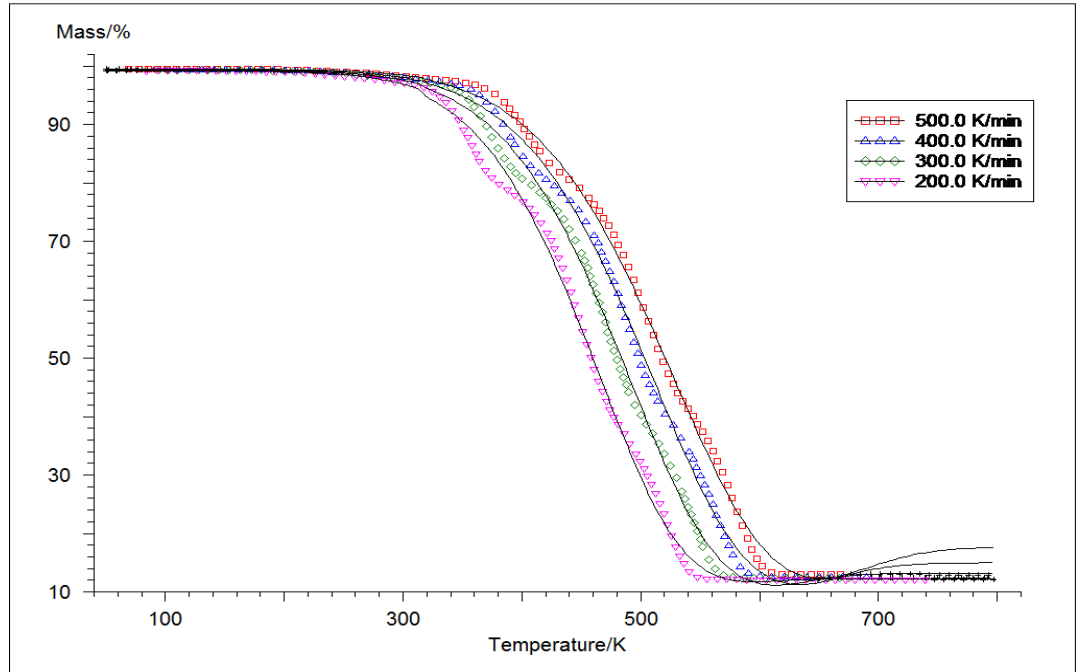


Figura K12. 0.5PA6/0.5PMMA An An Fn

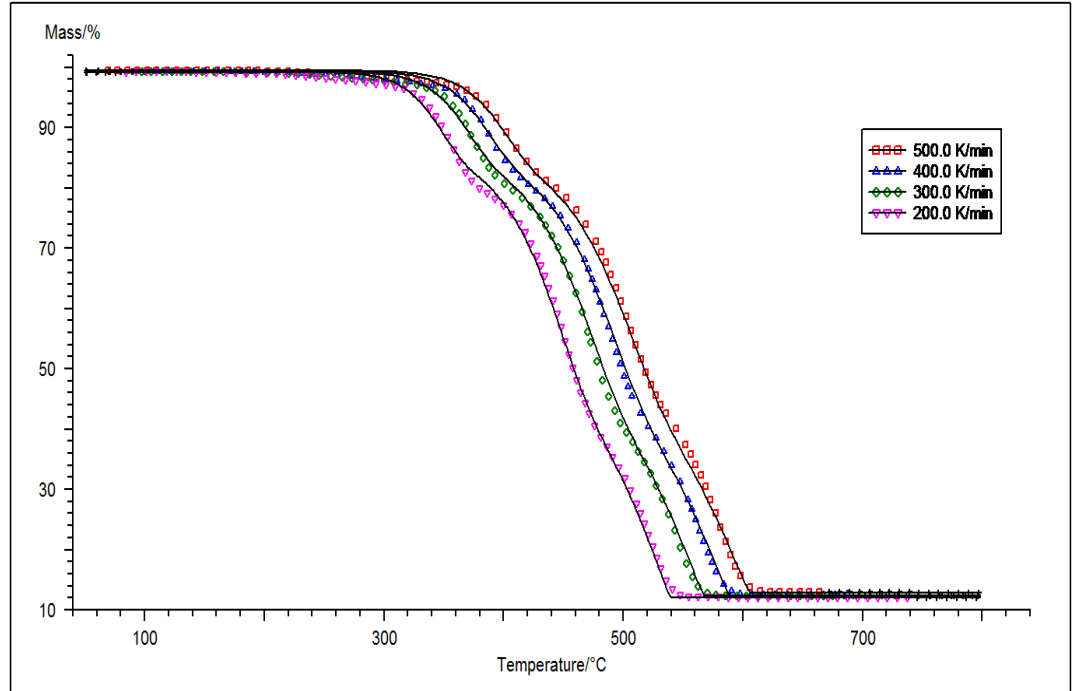


Figura K13. 0.5PA6/0.5PMMA An Fn An

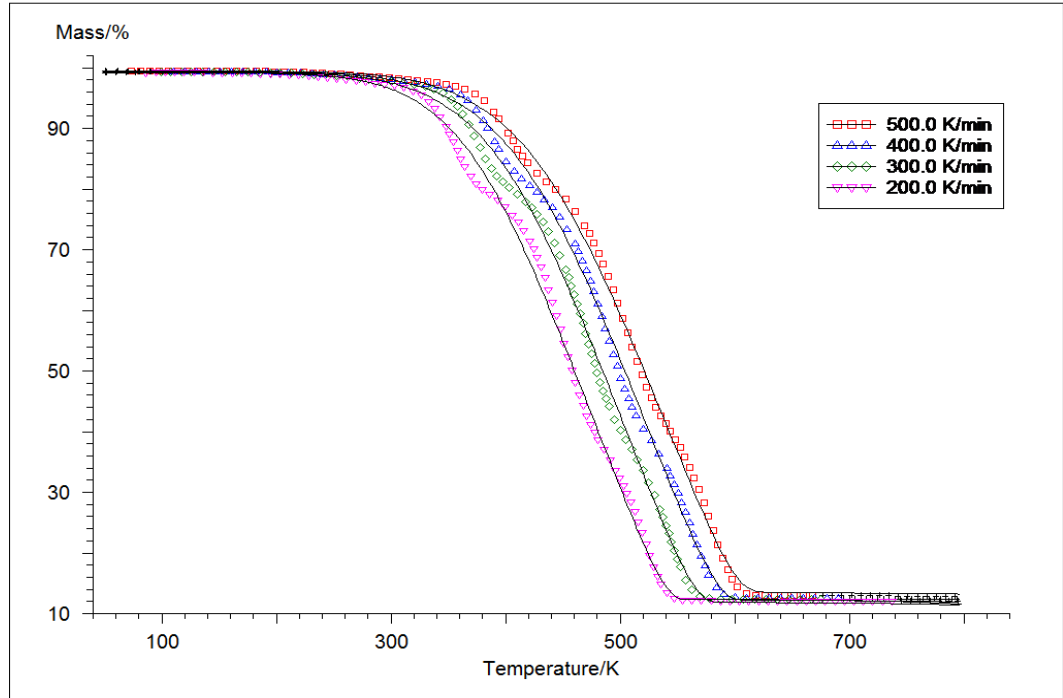


Figura K14. 0.5PA6/0.5PMMA An Fn Fn

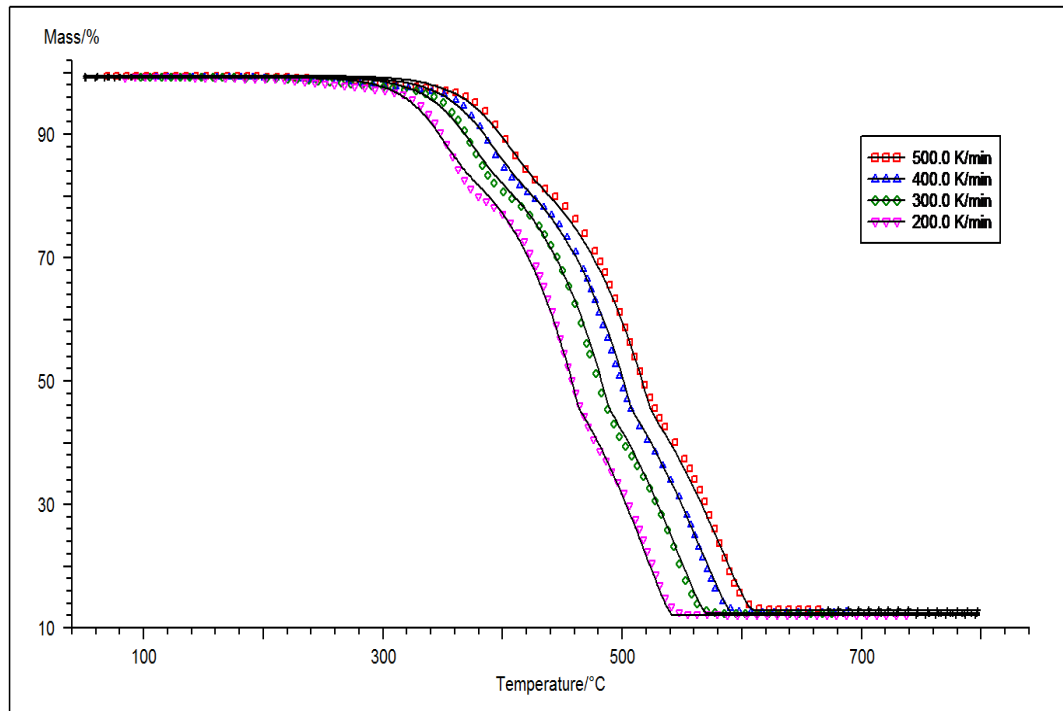


Figura K15. 0.5PA6/0.5PMMA Fn An An

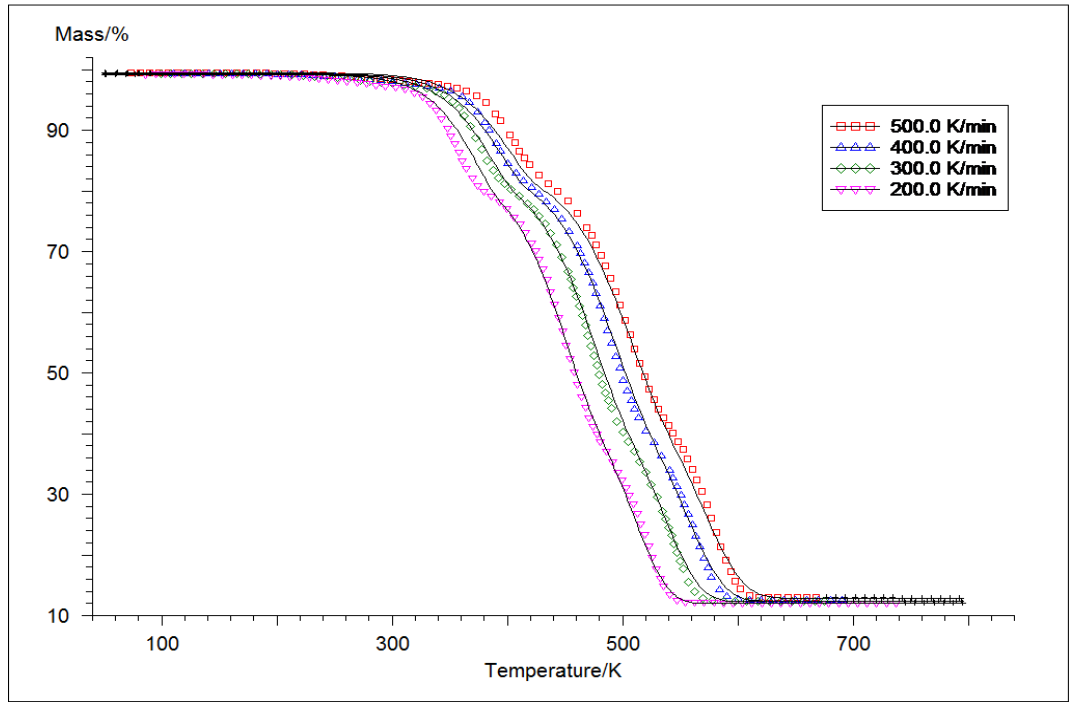


Figura K16. 0.5PA6/0.5PMMA Fn An Fn

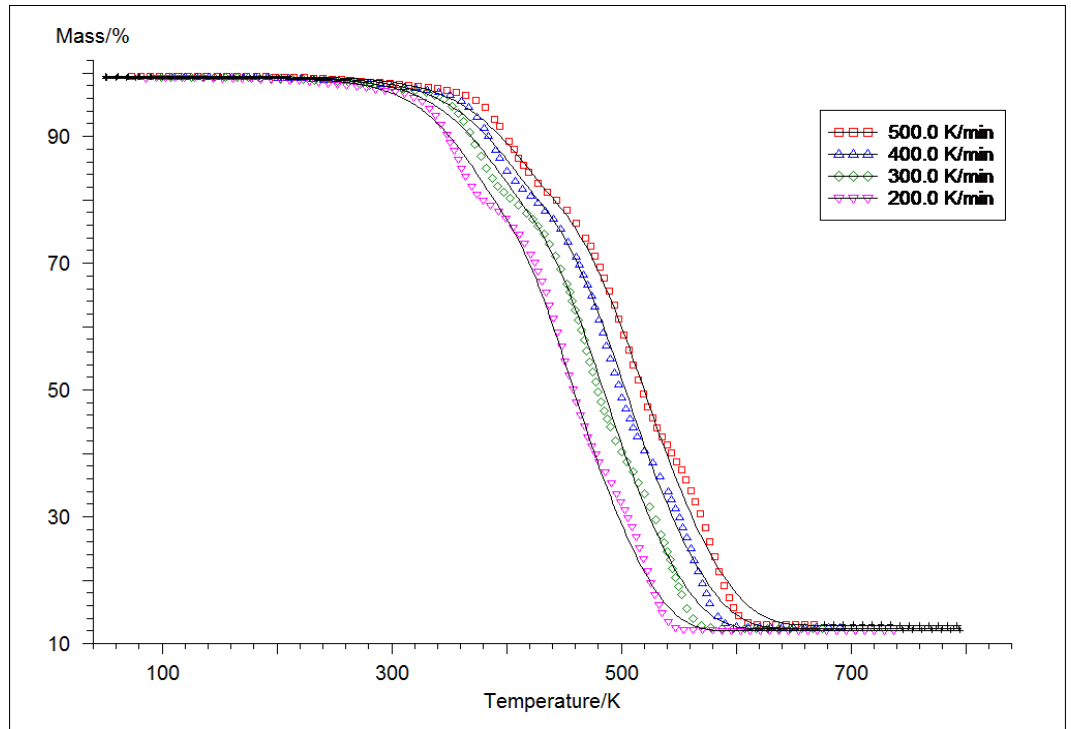


Figura K17. 0.5PA6/0.5PMMA Fn Fn An

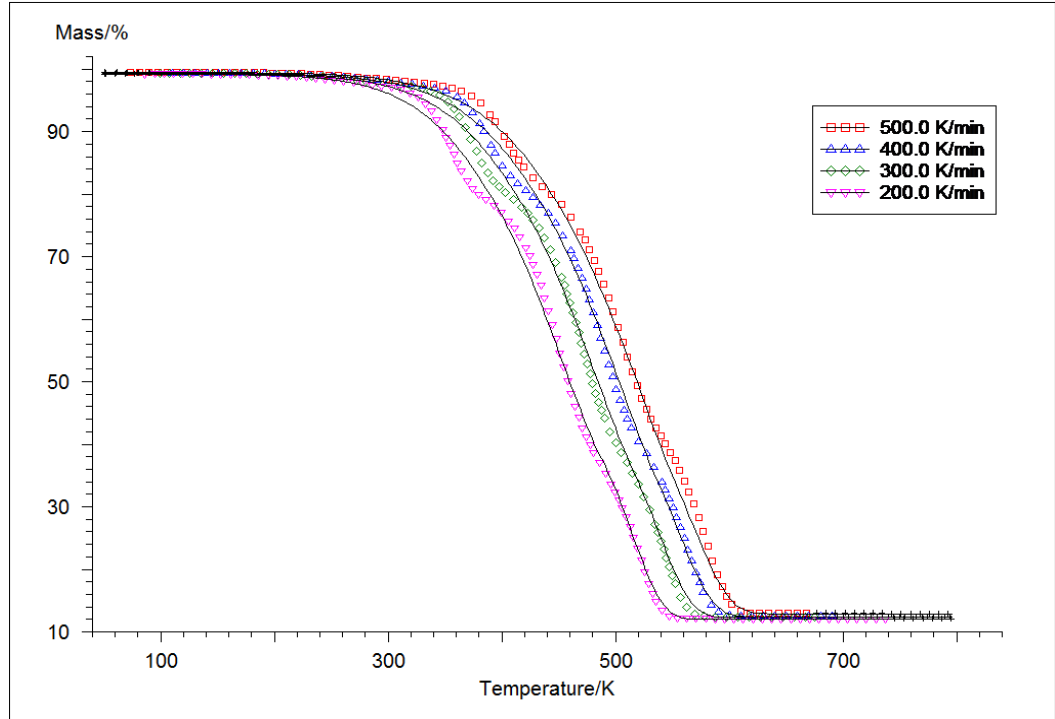
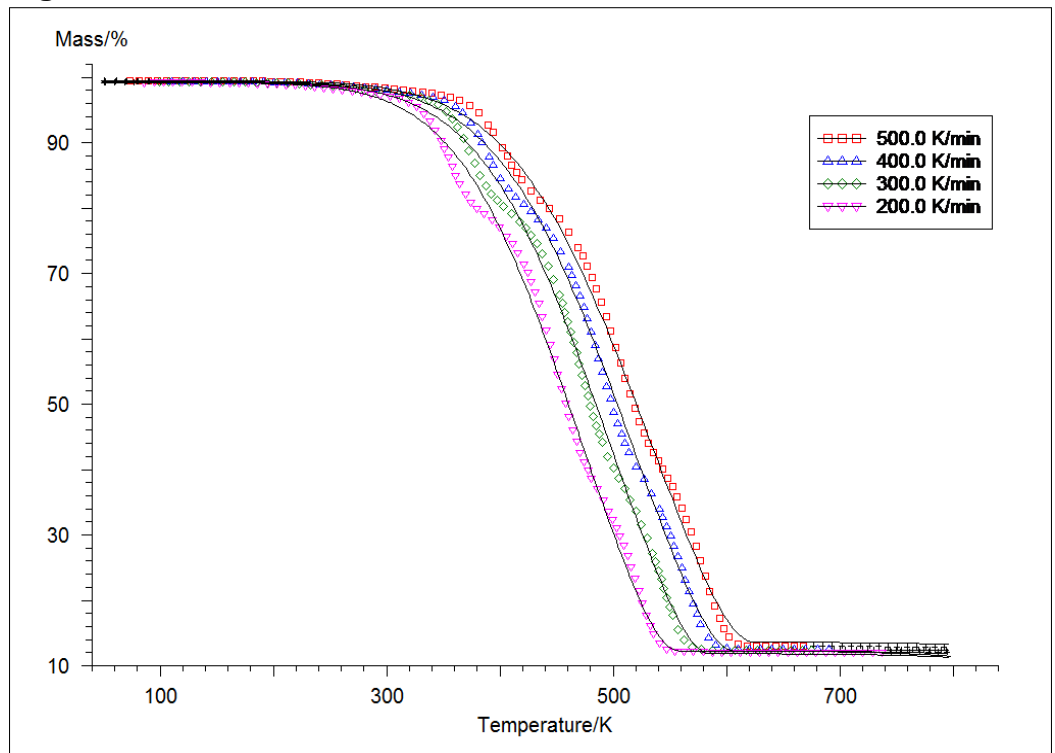


Figura K18. 0.5PA6/0.5PMMA Fn Fn Fn



Mezcla 0.9PA6/0.1PMMA

Figura K19. 0.9PA6/0.1PMMA An An An

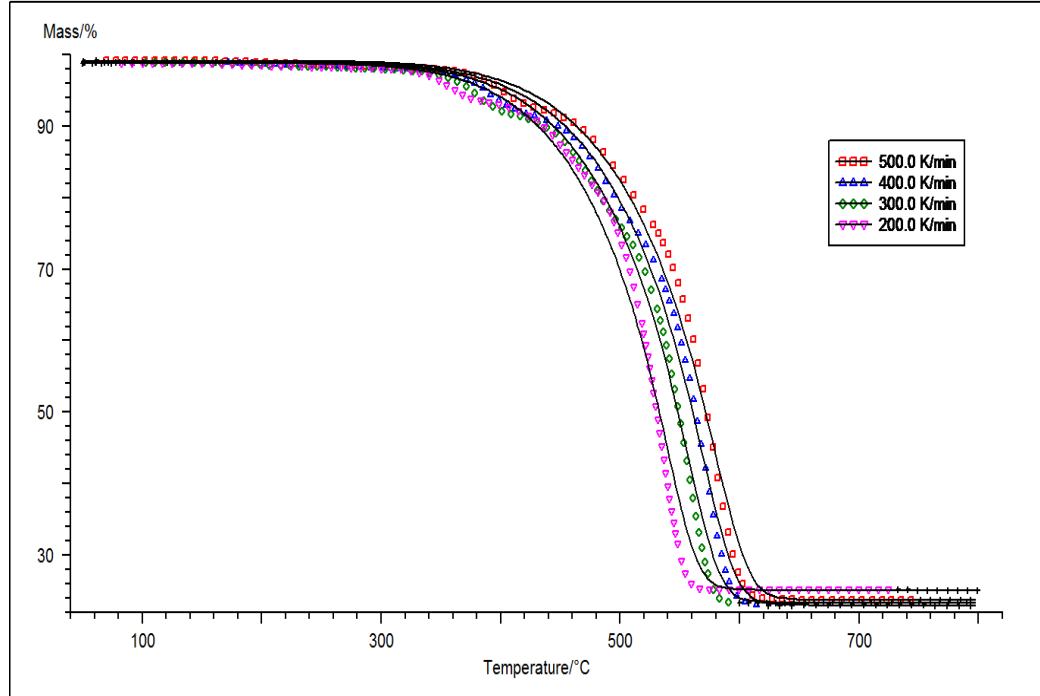


Figura K20. 0.9PA6/0.1PMMA An An Fn

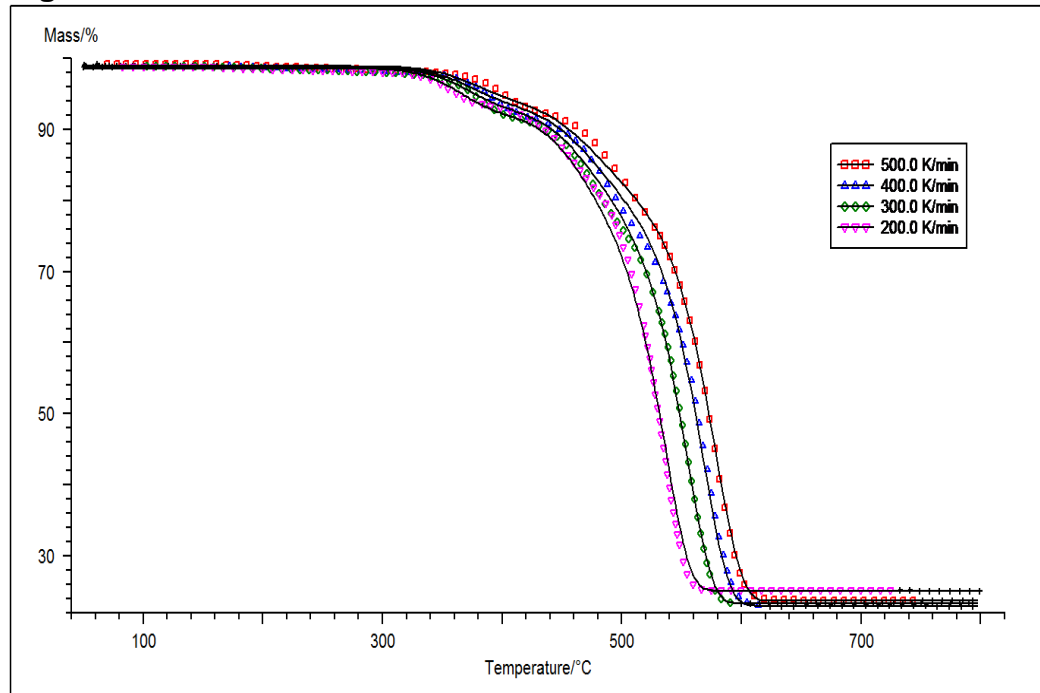


Figura K21. 0.9PA6/0.1PMMA An Fn An

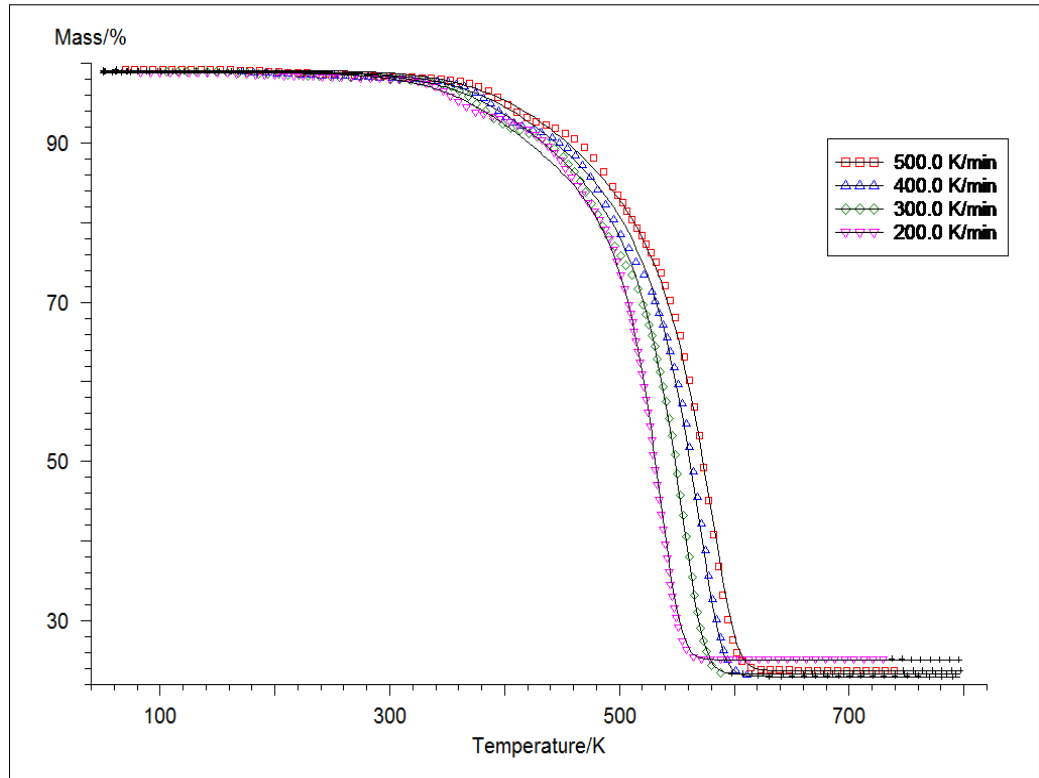


Figura K22. 0.9PA6/0.1PMMA An Fn Fn

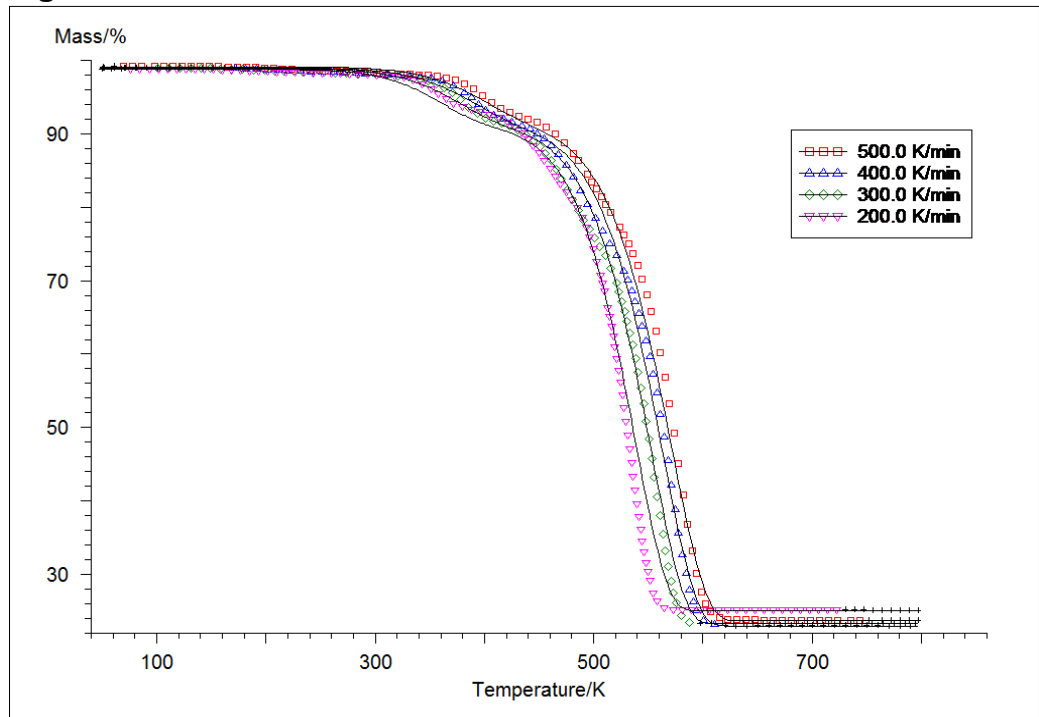


Figura K23. 0.9PA6/0.1PMMA Fn An An

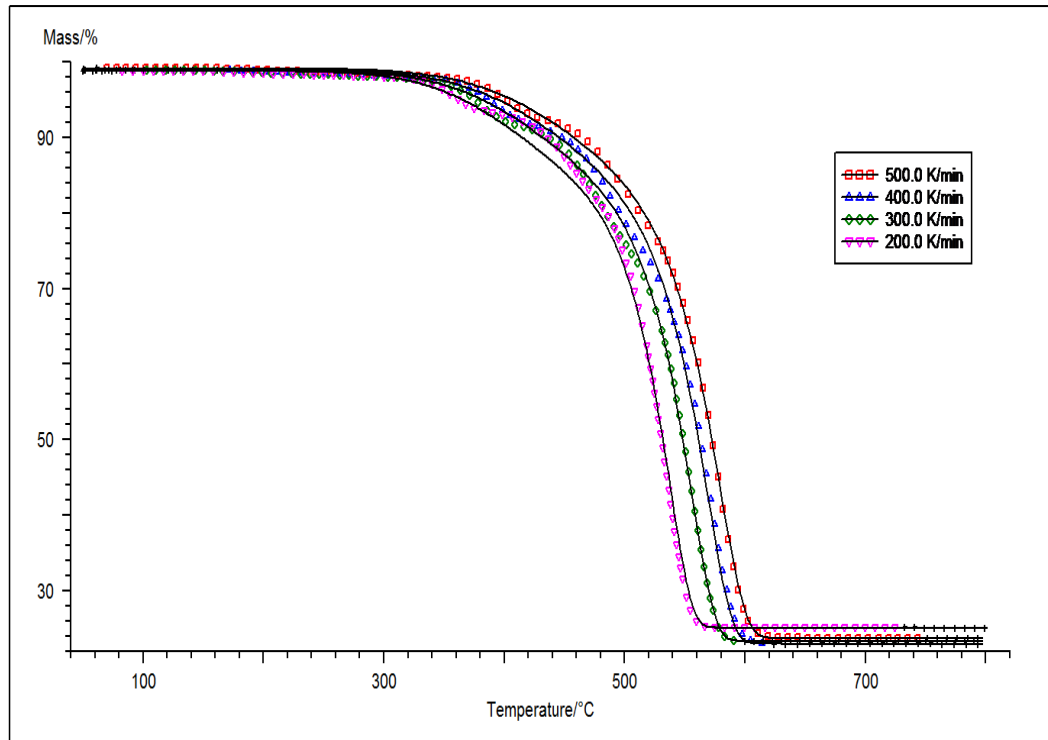


Figura K24. 0.9PA6/0.1PMMA Fn An Fn

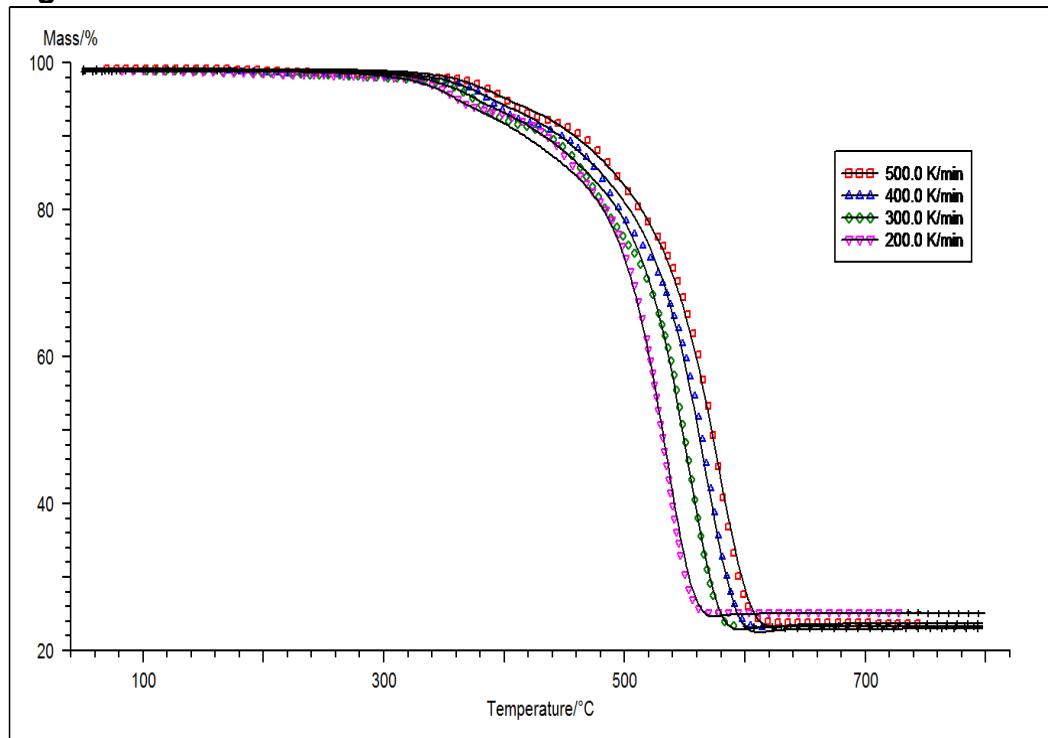


Figura K25. 0.9PA6/0.1PMMA Fn Fn An

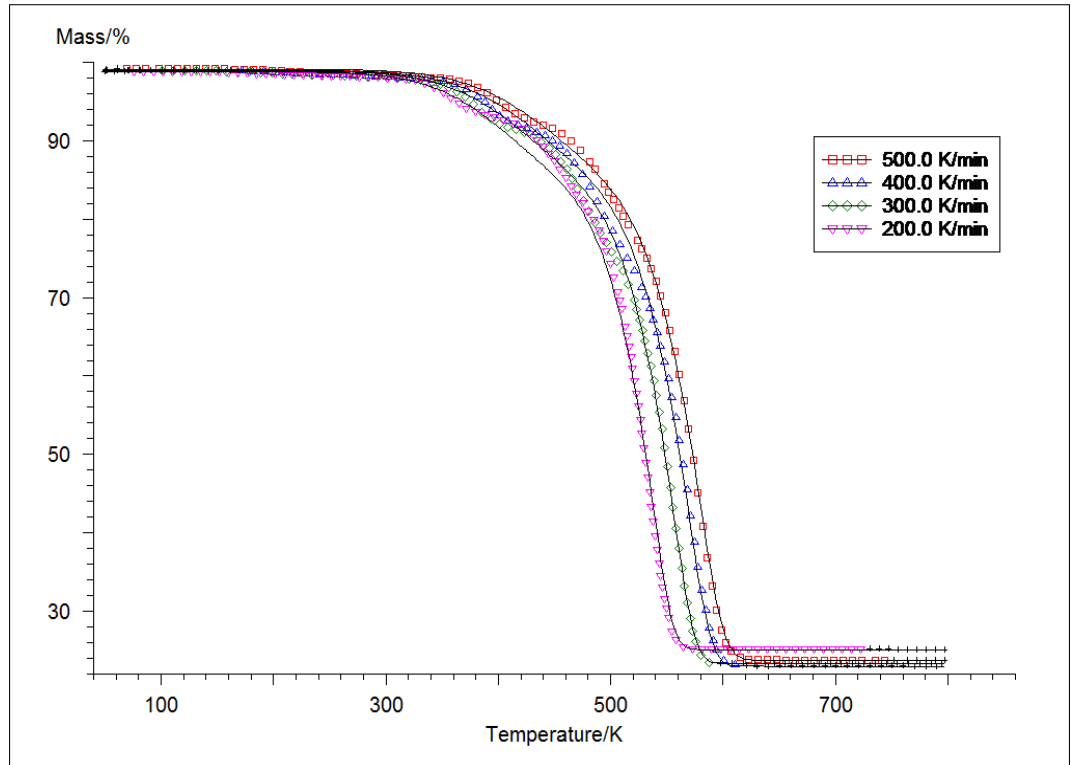


Figura K26. 0.9PA6/0.1PMMA Fn Fn Fn

