



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química

RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD EN LA PIRÓLISIS DE PLÁSTICOS: UNA COMPARACIÓN CON POLÍMEROS NATURALES

POR

JOSÉ TOMÁS LARRAÍN CORREA

Tesis presentada al Departamento de Ingeniería Química de la
Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar
al grado académico de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con
mención en Ingeniería Química

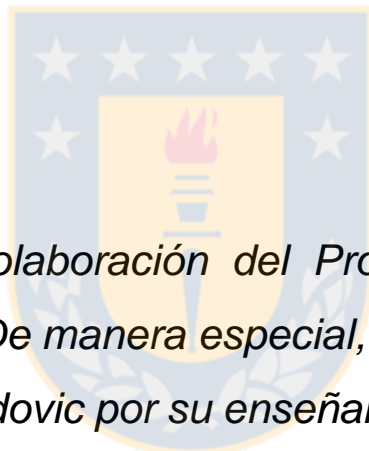
Profesor Guía: Prof. Ljubisa Radovic

Co-tutor: Dra. Marion Carrier

Enero, 2017
Concepción, Chile



Para mis padres, Juan y Pilar



Agradezco la colaboración del Proyecto INNOVA CHILE 13IDL2-18714. De manera especial, agradezco la ayuda del Prof. Ljubisa Radovic por su enseñanza, del Dr. Alex Berg y de la UDT por las becas concedidas, del Departamento de Ingeniería Química de la UDEC y sus profesores y administrativos por prestarme el espacio para desarrollar este trabajo y de modo particular a la Dra. Marion Carrier por su paciente y abnegada ayuda, importantísima para la ejecución y finalización de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	V
LISTA DE FIGURAS	VI
RESUMEN	VIII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE POLÍMEROS	10
2.1 RENDIMIENTO Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS.....	26
2.2 CINÉTICA.....	38
2.3 INTERPRETACIONES MECANÍSTICAS.....	56
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	60
4. METODOLOGÍA	62
4.1 SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	62
4.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.....	65
4.2.1 <i>Análisis Elemental</i>	65
4.2.2 <i>Análisis Termogravimétrico</i>	65
4.2.3 <i>Análisis morfológico</i>	68
4.3 CÁLCULO DE ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.....	68
4.3.1 <i>Método isoconversional de Friedman</i>	71
4.3.2 <i>Energías de activación</i>	74
4.4 CÁLCULO DE ENTALPÍAS.....	76
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE POLÍMEROS SINTÉTICOS Y NATURALES.....	78
5.1.1 <i>Análisis elemental</i>	78
5.1.2 <i>Análisis Termogravimétrico</i>	81
5.2 REACTIVIDAD DE LOS POLÍMEROS.....	101
5.2.1 <i>Determinación de las energías de activación</i>	101
5.2.2 <i>Determinación de las entalpías de reacción</i>	116
5.3 RELACIÓN ENTRE ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD.....	126
5.3.1 <i>Aplicabilidad del Principio de Evans-Polanyi</i>	127
5.3.2 <i>Interpretaciones mecanísticas</i>	137
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	148
ANEXOS	155
ANEXO 1: FICHAS TÉCNICAS DE LOS POLÍMEROS SINTÉTICOS.....	155
ANEXO 2: CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE LA TERMOBALANZA.....	158
ANEXO 3: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE OXALATO DE CALCIO.....	159
ANEXO 4: DUPLICADO DE LAS CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS PARA CADA TASA DE CALENTAMIENTO Y POLÍMERO.....	160
ANEXO 5: CÁLCULO DE ENTALPÍAS DE FORMACIÓN.....	161
ANEXO 6: CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN DE TERMOBALANZA NETZSCH TG 209 F3 TARSUS.....	191
BIBLIOGRAFÍA	192

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Lista de los polímeros/monómeros más importantes en procesos de reciclaje ordenados por su demanda comercial en Europa de acuerdo a PlasticEurope [3]. Fuente: PlasticEurope [3]	7
Tabla 2. Principales productos pirolíticos y mecanismos respectivos de la pirólisis de algunos polímeros sintéticos. Fuente: Adaptado de [53].	25
Tabla 3. Clasificación de los productos obtenidos de la pirólisis de polímeros naturales y sintéticos; temperaturas de conversión de: 400-800°C para plásticos; 850-1000 °C para el carbón, y 500-550 °C para la biomasa. Fuente: Elaboración propia.	27
Tabla 4. Rendimiento de carboncillo calculado para el PET usando el índice de formación de carboncillo propuesto por van Krevelen [52]. Fuente: Adaptado de [52].	29
Tabla 5. Rendimiento de productos obtenidos de pirólisis térmica de diferentes polímeros sintéticos en distintos tipos de reactores para diferentes temperaturas y tiempos de residencia. Fuente: Elaboración propia.	36
Tabla 6. Ejemplo de cálculo de la entalpía de formación para el n-pentano mediante método de Benson. Fuente: Elaboración propia.	77
Tabla 7. Análisis elemental de las muestras de polímeros estudiados. Fuente: Elaboración propia.	79
Tabla 8. Cálculo de las longitudes características críticas que deben tener los polímeros para asegurar régimen cinético, según número de Biot $< 0,1$. Fuente: Elaboración propia.	82
Tabla 9. Datos de Análisis Termogravimétrico para las muestras de polímeros a 10°C/min. Fuente: Elaboración propia.	91
Tabla 10. Valores de energía de activación promedio en función de la conversión y algunos estadígrafos útiles. Fuente: Elaboración propia.	107
Tabla 11. Entalpías de reacción (energía de disociación de enlace) del rompimiento de los principales enlaces presentes en el carbón. Fuente: Elaboración propia.	121
Tabla 12. Valores de entalpía de reacción para las reacciones de rompimiento de los principales enlaces presentes en los biopolímeros característicos de la biomasa. Fuente: Elaboración propia.	125
Tabla 13. Valores de E_a y ΔH_{rxn} para las etapas limitantes de la pirólisis en cada caso. Fuente: Elaboración propia.	130
Tabla 14. Proporción (en peso) de H en relación a la cantidad de C presente en los polímeros. Fuente: Elaboración propia.	135
Tabla 15. Resultados del análisis Termogravimétrico hecho a una muestra de Oxalato de Calcio puro y comparación con valores de referencia. Fuente: Elaboración propia.	159
Tabla 16. Cálculo de las entalpías de formación de los polímeros sintéticos y sus monómeros característicos de acuerdo al método de Benson. Fuente: Elaboración propia.	161

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estadísticas de producción de plásticos en Europa y en el Mundo. (Fuente: adaptado de [3]).....	2
Figura 2. Diagrama de flujo para opciones de reciclaje de plásticos. Fuente: Elaboración propia.	4
Figura 3. Representación general del proceso de pirólisis. Fuente. Elaboración propia.	11
Figura 4. Diagrama de van Krevelen para polímeros naturales y sintéticos. Fuente. Elaboración propia.....	12
Figura 5. Estructura química del carbón de acuerdo a modelo de Wisser [33]. Las flechas representan los enlaces débiles característicos. Fuente: Solomon, 1992 [33].	14
Figura 6. Estructura tipo de biomasa lignocelulósica. Fuente: [34].	15
Figura 7. Representación general de los cambios físicos que ocurren durante la descomposición térmica de los polímeros naturales y sintéticos. (A) carbón; (B) biomasa; (C) polímeros sintéticos (termoplásticos). Las fotografías SEM son de: (A) [39]; (B) [40]; (C) Propia (datos no publicados). Fuente: Elaboración propia.	17
Figura 8. Representación de las vías de carbonización de un carbón, una biomasa y un plástico representativos, en un Diagrama de van Krevelen. En la Vía del PMMA, las figuras geométricas representan temperaturas: \diamond , temperatura ambiente; Δ , 450°C; \circ , 490°C; \square , 590°C; y L es por líquido y G por gas. Para el caso de las Vías del carbón, la biomasa y la celulosa, \triangleright representa una temperatura cercana a 1000°C. Fuente: Elaboración propia.....	19
Figura 9. Rendimiento de líquido de la pirólisis de residuos plásticos post-consumo (Y (●)) y porcentaje de gasolina presente en el producto obtenido de una licuefacción de los plásticos (LQ), en el producto de la pirólisis de los plásticos (PY) y en el producto de la licuefacción del líquido pirolítico (PY+LQ). Los puntos individuales representan el rendimiento Y a diferentes temperaturas. Fuente: Adaptado de [48].	23
Figura 10. Diagrama de energía para una reacción exotérmica de una etapa simple. Fuente: Elaboración propia.....	41
Figura 11. Diagrama de energía con la representación del Principio de Evans-Polanyi. Fuente: Adaptado de [96].	47
Figura 12. Diagrama de Arrhenius para datos experimentales de pirólisis de algunos polímeros naturales y sintéticos siguiendo modelo de primer orden. Fuente: Elaboración propia.	56
Figura 13. Esquema general de mecanismo de reacciones de iniciación (random scission y end-chain scission) y de propagación (Transferencia intra- e intermolecular de H). Fuente. Adaptado de [47].	58
Figura 14. Esquema representativo del reactor de pirólisis usado en termobalanza Pyris 1 TGA de Perkin Elmer. Fuente: adaptado de Perkin Elmer.	67
Figura 15. Representación de los métodos iso-conversionales [104]. β : tasa de calentamiento, α : grado de conversión, T: temperatura absoluta, A: factor pre-exponencial, E: energía de activación, $f(\alpha)$: modelo cinético. Fuente: Adaptado de [104].	72
Figura 16. Fotografías de las partículas de los polímeros analizados obtenidas en SEM. Fuente: Elaboración propia.....	84
Figura 17. Efecto de la masa inicial en la pirólisis de pino (-) y PMMA (--) a 50°C/min. Fuente: Elaboración propia.....	86
Figura 18. Representación gráfica de la volatilización en la pirólisis de PE en un reactor continuo de tanque agitado Fuente: Adaptado de [44].	88

Figura 19. Curvas termogravimétricas (DTG y TGA) obtenidas con una tasa de 10°C/min para las 5 muestras de polímeros. Fuente: Elaboración propia.	90
Figura 20. Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos de una pirólisis rápida de HDPE en un reactor de “caída libre”. Fuente: Adaptado de [160].	94
Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos en pirólisis de PET. Fuente: Adaptado de [167].	98
Figura 22. Efecto de la tasa de calentamiento en la pirólisis de a) carbón sub-bituminoso, b) <i>Pinus radiata</i> , c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.	100
Figura 23. Gráficos $\ln(d\alpha/dt)$ vs $1/T$, para: a) Carbón sub-bituminoso, b) Pino radiata, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.	102
Figura 24. Gráfico de Arrhenius para: a) Carbón sub-bituminoso, b) Pino radiata, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.	104
Figura 25. Gráficos de la Energía de Activación vs la conversión (α) obtenidos con el método de Friedman, para: a) carbón sub-bituminoso, b) pino radiata, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.	106
Figura 26. Gráfico de Evans-Polanyi de E_a vs ΔH_{rxn} para la etapa limitante de cada polímero. Fuente: Elaboración propia.	132
Figura 27. Esquema para 15 familias de reacciones ocurridas en la pirólisis de PE propuesto por Levine y Broadbelt (2009) [190]. (1) Recombinación radical, (2) Ruptura homolítica del enlace, (3) Ruptura de enlace alílico, (4) Abstracción de H, (5) Ruptura- β en medio de la cadena, (6) Adición radical, (7) Ruptura- β en extremo de la cadena, (8) Desproporción, (9) Transferencia de H-1,4, (10) Transferencia de H-1,5, (11) Transferencia de H-1,6, (12) Transferencia de H-1,7, (13) Transferencia de H-x,x+3, (14) Transferencia de H-x,x+4, (15) Transferencia de H-x,x+5. Fuente: Adaptado de [190].	139
Figura 28. Mecanismo de la degradación del PMMA: a) Mecanismo de iniciación para la primera etapa (ca. 220°C): a1) ruptura enlace “head-to-head”, a2) ruptura enlace peróxido, a3) ruptura enlace vinílico. b) Mecanismo de iniciación para la segunda etapa de degradación (ca. 300-400°C). c) Mecanismo de propagación (despolimerización). Fuente: Adaptado de [215].	141
Figura 29. (a) Mecanismo de degradación de PET propuesto por [202]. Los productos son: (A), (B) y (F) son oligómeros, (C) Tereftalato de monovinilo, (D) Ácido tereftálico, (E) Tereftalato de divinilo, (G) Vinilbenzoato, (H) Ácido benzoico, (I) Estireno, (J) Benceno, (K) Etilbenceno, (L) Tolueno, (M) Polímero, (N) Anhídrido de ácido, (O) Acetaldehído. (b) Mecanismo de iniciación de la degradación del PET propuesto por [192]. Fuente: Adaptado de [202] y [192].	145
Figura 30. Duplicado de las curvas termogravimétricas para cada tasa de calentamiento y polímero: a) carbón, b) pino, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.	160

RESUMEN

Durante los últimos 50 años se han realizado muchos esfuerzos por diseñar y construir reactores de pirólisis de plásticos para desarrollar nuevas – y más valiosas – tecnologías de reciclaje que permitan maximizar el rendimiento de los productos deseados. En varias oportunidades se han probado los bien conocidos procesos aplicados a carbones minerales sin éxito a escala comercial. Este problema se puede atribuir, en parte, a una gran inconsistencia de los parámetros cinéticos obtenidos durante este tiempo, que impide un diseño confiable del reactor. Se buscó dar una explicación física a valores de energías de activación obtenidos mediante experimentos de pirólisis de plásticos relacionándolos con la estructura química, con el fin de facilitar un modelamiento cinético que dé cuenta de la realidad del proceso. En este trabajo se hizo un esfuerzo para comparar de manera más detallada los parámetros cinéticos de polímeros sintéticos y naturales. La comparación con biomasa y carbón mineral – cuyo comportamiento cinético ha sido bien estudiado en la segunda mitad del siglo XX – resultó instructiva para comprender mejor su proceso de descomposición.

Mediante el análisis termogravimétrico se analizó la descomposición térmica de tres plásticos, todos ellos emblemáticos por su demanda comercial y mecanismo de descomposición: polietileno o PE, polimetil metacrilato o PMMA y polietileno de tereftalato (reforzado con vidrio) o PET. Los polímeros naturales seleccionados son representativos de la zona sur de Chile: pino radiata y carbón

sub-bituminoso. Se observó que los plásticos se descompusieron en una o dos etapas en un acotado rango de temperaturas, dejando menos de un 1% (máscico) de carboncillo (a excepción del PET, con 52%); los polímeros naturales lo hicieron en dos o más etapas dejando un 20-56% de carboncillo, fenómeno que se debe a la formación de una estructura aromática compleja a altas temperaturas. El análisis de datos cinéticos, usando el método iso-conversional de Friedman, permitió demostrar que la energía de activación aparente varía con la conversión (α) en todos los casos: 196-277 kJ/mol ($\alpha < 0,34$) y 250 ± 22 kJ/mol ($\alpha > 0,34$) en el caso del PE; 147-187 kJ/mol ($\alpha < 0,15$) y 202 ± 7 kJ/mol ($\alpha > 0,15$) con PMMA; 193 ± 8 kJ/mol ($\alpha < 0,79$) y 231 ± 13 kJ/mol ($\alpha > 0,79$) con PET; 168 ± 6 kJ/mol ($\alpha < 0,8$) y 277 ± 77 kJ/mol ($\alpha > 0,8$) con pino y 149-236 kJ/mol ($\alpha < 0,3$), 241 ± 8 kJ/mol ($0,3 < \alpha < 0,53$), $252-397$ kJ/mol ($\alpha > 0,53$) con el carbón. Además, se pudo comprobar que la ruptura de enlaces en todos los polímeros se lleva a cabo en orden de su fuerza creciente, ya que se observó un aumento de la energía de activación con el tiempo de pirólisis.

La mayor variedad de enlaces presentes en los polímeros naturales (e.g., C-C, C-O, O-O, C-S, S-S) conectados a su vez a unidades básicas de tipo pentosas, hexosas, bencenos o fenilos, con respecto a simples enlaces C-C y C-O en los plásticos, se vio reflejada en el coeficiente de variación (CV) temporal de las energías de activación: éste disminuyó en orden de complejidad química decreciente: $CV_{\text{pino}} = 25\% > CV_{\text{carbón}} = 18\% > CV_{\text{PET}} = 8\% > CV_{\text{PE}} = 8\% > CV_{\text{PMMA}} = 7\%$. La evidentemente mayor complejidad de la estructura química de los

polímeros naturales se observó también en el rango de entalpías de ruptura de enlaces. Éstas se calcularon mediante el método de contribución de grupos de Benson para cada polímero: 342-347 kJ/mol para PMMA, 314-368 kJ/mol para PE, 311-351 kJ/mol para PET, 221-336 kJ/mol para el carbón y 221-454 kJ/mol para el pino. Estos resultados sugieren que la metodología propuesta aquí podrá llevar a una mayor consistencia, y mejor confianza, en la modelación cinética de polímeros sintéticos (a pesar de las dificultades intrínsecas con respecto a la injerencia de transferencia de calor y masa). Con ello, la aplicación del principio de Evans-Polanyi permitió dar un sentido químico a los valores de energía de activación obtenidos: se obtuvo una correlación positiva modesta con $R^2=0,63$ y $\alpha=1,021$ entre la energía de activación global y la entalpía de reacción de la ruptura homolítica de los enlaces principales en cada caso (ruptura aleatoria del enlace C-C en el caso del PE y el PMMA, ruptura del enlace estérico en el PET y ruptura de los principales enlaces débiles en el caso de los polímeros naturales), indicando así que la ruptura de los principales enlaces es la etapa limitante del proceso.

1. INTRODUCCIÓN

Solo medio siglo nos separa de la época en que los plásticos fueron asunto de uno de los diálogos más memorables del cine – *Mr. McGuire*: “Quiero decirte una palabra, solamente una palabra.” *Benjamin*: “Si, señor.” *Mr. McGuire*: “¿Estás escuchando?” *Benjamin*: “Si, estoy escuchando.” *Mr. McGuire*: “¡Los plásticos!” *Benjamin*: “Exactamente, ¿a qué se refiere?” *Mr. McGuire*: “Hay un gran futuro en los plásticos. Piénsalo.” [1] – a la situación actual, cuando la disposición de plásticos se ha transformado en un problema ambiental importante. Como se muestra en la **Figura 1**, la producción global de plásticos ha crecido ca. 9% (másico) cada año entre 1950 y 2012, y la generación de residuos plásticos ha seguido la misma tendencia. Todos los indicadores económicos sugieren que esta situación continuará [2]. Aproximadamente la mitad de los plásticos consumidos pertenecen al sector de Envases y Embalajes (e.g. 40% en la Unión Europea [3] y 44% en Japón [4]), materiales que rápidamente se transforman en residuos y que van a parar al relleno sanitario, a los océanos, a las calles y, en el mejor de los casos – pero no en la mayoría de ellos –, a sistemas de reciclaje o de incineración con recuperación de energía. Lo positivo de esta insostenible acumulación de residuos municipales e industriales, tanto en los países en desarrollo como en los desarrollados, es el incentivo que estimula al mejoramiento y desarrollo de mejores y nuevas tecnologías de reciclaje de plásticos.

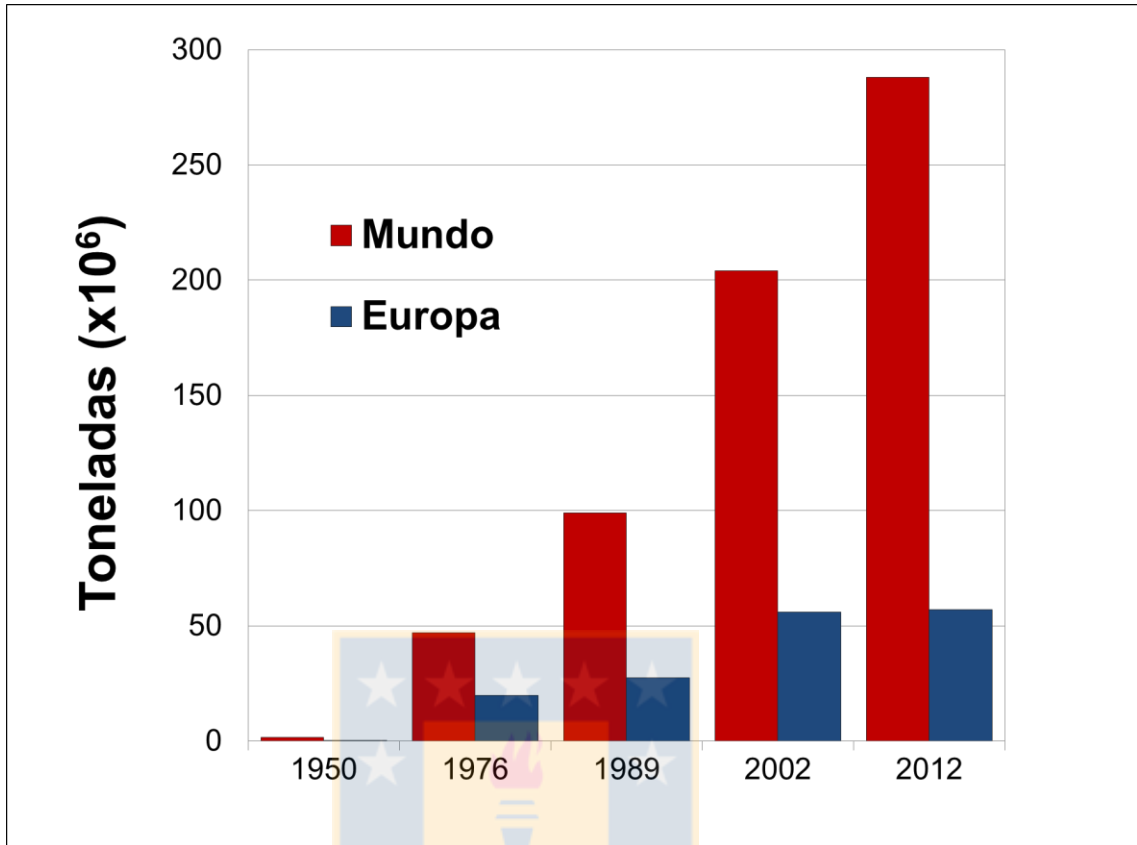


Figura 1. Estadísticas de producción de plásticos en Europa y en el Mundo. (Fuente: adaptado de [3]).

Frente a la creciente preocupación social por el cuidado del medio ambiente [5], los residuos plásticos se consideran como materiales prioritarios para reciclar con el fin de evitar su disposición u otro método más costoso (y quizá inconveniente) de eliminación – así los clasifica el concepto de Responsabilidad Extendida del Productor, usado actualmente en muchos países y que Chile ha incorporado en su nueva Ley General de Residuos [6]. Al-Salem *et al.* [7], [8] han identificado 4 opciones de reciclaje de plásticos (ver **Figura 2**): **(i) reciclaje primario o re-extrusión**, en el cual los residuos plásticos son reutilizados en el

mismo proceso industrial del cual provienen; **(ii) reciclaje secundario o mecánico**, que utiliza la extrusión para producir plásticos de baja calidad a partir de los residuos post-consumo; **(iii) reciclaje terciario, químico o de materia prima**, donde los plásticos se degradan mediante un proceso termoquímico para producir químicos, combustibles o una mezcla de hidrocarburos apta para ser refinada; y el **(iv) reciclaje cuaternario o incineración** (con y sin recuperación de energía). Actualmente, el reciclaje mecánico es la opción más utilizada – *e.g.*, 25% en la UE [3] y 22% en Japón [4] –, lo que llevó a la Asociación de Comercio Industrial del Plástico (SPI, por sus siglas en inglés) a distinguir los plásticos en 7 categorías para facilitar su proceso: 1-PET, 2-HDPE, 3-LDPE, 4-PVC, 5-PP, 6-PS, 7-Otros [9]. En este método los residuos se separan por tipo, se lavan, se trituran y se peletizan para fabricar nuevos productos plásticos de menor calidad; su alcance es limitado porque se vuelve muy costoso para mezclas complejas de plásticos (excesivamente sucios o difíciles de separar por categoría). En menor medida, se usa la incineración u otra forma de recuperación de energía como opción de reciclaje, pero su futuro es incierto por ser ambientalmente poco amigable (debido a la emisión de dioxinas y furanos). Frente a lo anterior, el reciclaje de materia prima o reciclaje químico parece ser la alternativa más adecuada para tratar una mezcla compleja de plásticos, ya que permite tratarlos en conjunto y con un cierto grado de suciedad [10].

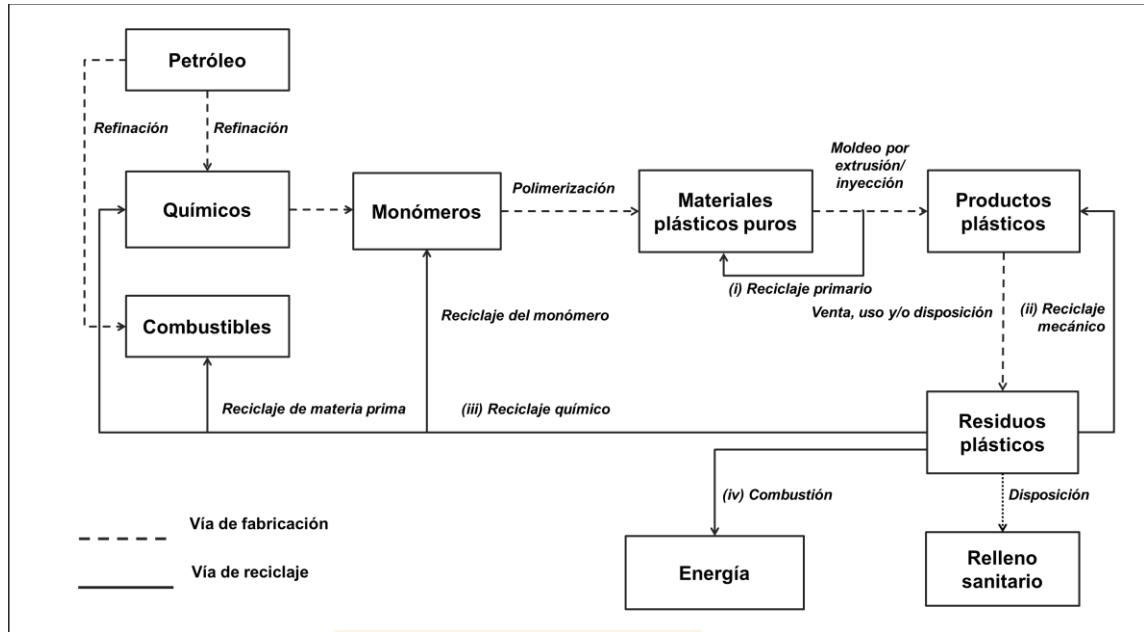


Figura 2. Diagrama de flujo para opciones de reciclaje de plásticos. Fuente: Elaboración propia.

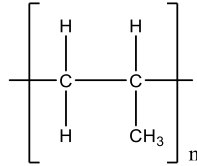
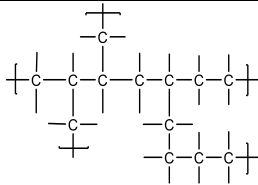
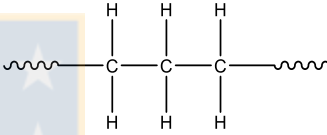
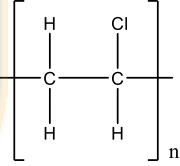
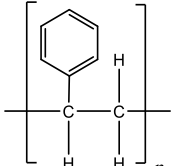
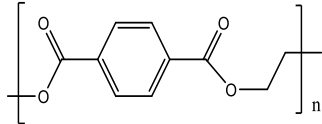
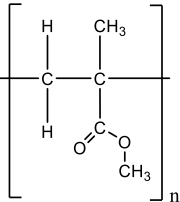
Como es bien sabido, la gran parte del petróleo consumido hoy día es utilizado para producir combustibles. Menos de un 5% se utiliza para fabricar plásticos (y otros polímeros sintéticos). A diferencia de los polímeros naturales (principalmente el carbón y las principales biomoléculas que conforman la biomasa, muy complejos en su estructura, incluso en algunos casos, sin un monómero claro y definido), estos polímeros son hechos por medio de reacciones de polimerización a partir de unidades simples distinguibles conocidas como monómeros para satisfacer una necesidad u oportunidad del mercado. Se distinguen los polímeros termoplásticos (o simplemente plásticos, aquellos capaces de ser moldeados a cierta temperatura) de los termoestables (aquellos que no se pueden moldear bajo ninguna temperatura), siendo los

primeros los que tienen mayor demanda comercial. Si bien existen diferentes clasificaciones de los plásticos, en la **Tabla 1** se ordenan en orden decreciente de acuerdo a su demanda comercial [3]. Este trabajo se refiere a los plásticos como polímeros sintéticos indistintamente.

Frente al inevitable agotamiento del petróleo, la conversión química de los plásticos implica un ciclo de vida muy atractivo (ver **Figura 2**): mientras más eficiente sea este proceso, menor necesidad habrá de disponer los plásticos en rellenos sanitarios o simplemente incinerarlos. El reciclaje químico permite tratar todo tipo de plásticos y ofrece la posibilidad de producir químicos de alto valor. Por esto, entre los métodos de reciclaje de plásticos identificados en la revisión que hace Al-Salem *et al.* [7], en esta Introducción se abordarán los procesos “que convierten los polímeros en sus respectivos monómeros (reciclaje de monómeros) o en petroquímicos útiles (reciclaje de materia prima)” [8]. Y entre los diferentes procesos conocidos, algunos de los cuales son más apropiados para la conversión energética o a combustibles (*e.g.*, la gasificación, reducción en alto horno), el foco de atención será la pirólisis, un proceso que ofrece numerosas ventajas operacionales y medioambientales – *e.g.*, evita la generación de gases tóxicos, como dioxinas o furanos, reduce la generación de residuo sólido, permite una temperatura homogénea dentro del reactor, entre otras, además de beneficios económicos [7]. La pirólisis es una descomposición térmica del polímero en ausencia de oxígeno, en la cual se produce una fracción sólida, otra líquida y una gaseosa. En este proceso ocurren múltiples reacciones químicas en paralelo y consecutivas, que se clasifican en: primarias,

correspondientes a reacciones de radicales libres iniciadas por la ruptura homolítica de los principales enlaces covalentes que constituyen el polímero, y secundarias, que se refieren principalmente a la recombinación y/o craqueo de estos radicales libres. Mediante una revisión bibliográfica, en el capítulo 2 de este trabajo se analizará el efecto de las principales variables de proceso (temperatura y tiempo de residencia) en la distribución de productos, como base para un estudio de la cinética y de los mecanismos de descomposición. Si bien es cierto que estas variables prácticas del proceso de pirólisis son las principales directrices económicas, los hechos fundamentales en común, de igual e incluso mayor relevancia, son la generación de radicales libres y su estabilización mediante la redistribución interna de hidrógeno (ver **sección 2.3**). El estudio de Miura *et al.* [11] – donde se investigó la co-pirólisis de carbón pre-oxidado con cera de polietileno “como medio para incrementar la conversión total y el rendimiento de líquido” – es un buen ejemplo: al lograr su objetivo los autores explicaron que se debió a “la supresión del entrecruzamiento y a la aceleración de la transferencia de hidrógeno desde la cera al carbón”. Y en un estudio aún más antiguo, Nencini *et al.* [12] luego de analizar los productos volátiles obtenidos en una pirólisis de etileno-propileno a 450°C, propusieron que “la iniciación de la degradación toma lugar primordialmente en los átomos de carbono terciario”, mientras que “la propagación se lleva a cabo no solamente por la transferencia intermolecular de radicales, sino también por el proceso intramolecular” (ver **sección 2.3**).

Tabla 1. Lista de los polímeros/monómeros más importantes en procesos de reciclaje ordenados por su demanda comercial en Europa de acuerdo a *PlasticEurope* [3]. Fuente: *PlasticEurope* [3]

	Nombre (Sigla)	Familia	Estructura química	Monómero
1	Polipropileno (PP)	Poliolefinas		Propileno
2	Polietileno de Baja Densidad (LDPE)	Poliolefinas		Etileno
3	Polietileno de Alta Densidad (HDPE)	Poliolefinas		Etileno
4	Cloruro de Polivinilo (PVC)	Polímeros Halogenados		Cloruro de Vinilo
5	Poliestireno (PS)	Polímeros estirénicos		Estireno
6	Polietileno de tereftalato (PET)	Poliésteres		Etilen-glicol; ácido tereftálico
7	Poli-metil metacrilato (PMMA)	Poliacrílicos		Metil-metacrilato (MMA)

Los autores plantearon la hipótesis de que este último proceso se ocasiona mediante la formación de un estado de transición cíclico consistente en 5 carbonos y un hidrógeno, donde el radical se traslada desde el carbono 1 al carbono 5 de acuerdo al mecanismo clásico de Rice-Kossiakoff para la degradación de hidrocarburos [13].

Durante la segunda mitad del siglo XX, y hasta estos días, se han publicado numerosos trabajos sobre reciclaje de plásticos en general, y pirólisis en particular. Así, por ejemplo, Kaminsky ha hecho una gran contribución optimizando un proceso de pirólisis para tratar residuos plásticos a escala industrial [14]–[17] y, en una de sus publicaciones, junto con Hartmann [18] concluyeron que “la implementación técnica del reciclaje químico [de plásticos] se basa fundamentalmente en conceptos de procesos bien probados”, agregando además que “la pirólisis se lleva a cabo en forma continua [sic] tanto en rectores de tanque agitado, de lecho fluidizado o en hornos rotatorios”; sin embargo, añadieron una nota de precaución: “un problema con todos estos procesos, es la contaminación de los plásticos post-consumo”. Por supuesto que en la pirólisis de polímeros naturales se han encontrado problemas similares, por lo cual es curioso que raramente se acude a las lecciones aprendidas en la pirólisis de biomasa o carbón.

La reciente revisión de literatura sobre pirólisis térmica de polietileno (PE) en lecho fluidizado de Kumar *et al.* [19] sirve como ejemplo introductorio que, sin duda, justifica la necesidad de este trabajo. Los autores lamentan que “no hay

suficientes datos disponibles en la literatura para realizar un análisis completo”, pero fueron capaces de concluir, por ejemplo, que “la distribución de productos varía significativamente con las principales variables de operación como la temperatura y el tiempo de residencia de la alimentación”. Para entender mejor el proceso de descomposición de los polímeros sintéticos es fundamental conocer la cinética y, desde un punto de vista práctico, es crucial para mejorar el diseño de reactores. Pero ante la variedad de métodos cinéticos y ante la complejidad del proceso de pirólisis, esta tarea no es sencilla [20], [21]. En efecto, la literatura muestra una amplia divergencia en los valores de parámetros cinéticos que tienden a confundir más que aclarar [22]. Por lo tanto, en este trabajo se analizará la reactividad de descomposición térmica (pirólisis) de algunos polímeros sintéticos para ayudar a la implementación de un modelo cinético más confiable. Su comparación con la pirólisis de la biomasa y el carbón, los cuales han sido estudiados más extensamente a lo largo de la segunda mitad del siglo pasado, contribuirá a comprender mejor este fenómeno. Además, se relacionará la energía de activación global con la entalpía de ruptura de los principales enlaces en cada caso, siguiendo el principio de Evans-Polanyi, para dar un sentido químico a estos valores de energía, obtenidos experimentalmente.

2. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE POLÍMEROS

La descomposición de polímeros sintéticos y la de polímeros naturales a elevadas temperaturas se caracteriza por el gran número de reacciones radicalarias (o de radicales libres) que ocurren tanto consecutivamente como en paralelo [16] (ver **sección 2.2** y **sección 2.3**). Entre estas reacciones se distinguen las primarias y las secundarias: las primeras se refieren a los rompimientos de enlace, típicamente de tipo homolítico, siendo por tanto, endotérmicas y, en el caso de los polímeros sintéticos, pueden ser reversibles; y las secundarias son las que ocurren entre los fragmentos de radicales libres formados – pudiendo ser exotérmicas también – convenientemente clasificadas en aquellas reacciones de craqueo y re-polimerización. En la **Figura 3** se muestra un esquema simplificado de la mecánica de la pirólisis (para una versión más detallada, ver **sección 2.3**). Ambas reacciones secundarias, de craqueo y re-polimerización, son “reacciones químicas globales que, mediante diferentes vías, reducen los rendimientos máxicos de los productos líquidos de la pirólisis” [23]; la primera convirtiendo la cera (o el *tar*, productos primarios de la pirólisis) predominantemente en productos de menor peso molecular (en su mayoría gases), más algo de carboncillo, y la segunda produciendo principalmente carboncillo e hidrógeno molecular. Cuando un polímero natural se somete a elevadas temperaturas en ausencia de un gas reactivo, exhibe un comportamiento termoplástico o termoestable (el que implica un rompimiento irreversible del enlace químico), *i.e.*, sus partículas sólidas pueden pasar por una

fase líquida a medida que aumenta la temperatura o bien se descomponen directamente sin pasar por una fase intermedia. Este hecho – que se puede considerar como una manifestación “física” de su composición química – determina la elección del proceso de pirólisis más apropiado, ya que se relaciona directamente con el rendimiento de un producto sólido – a menudo conocido como carboncillo o *char* (cuya cantidad está relacionada con el contenido de “carbono fijo” en el material) –, normalmente indeseado.

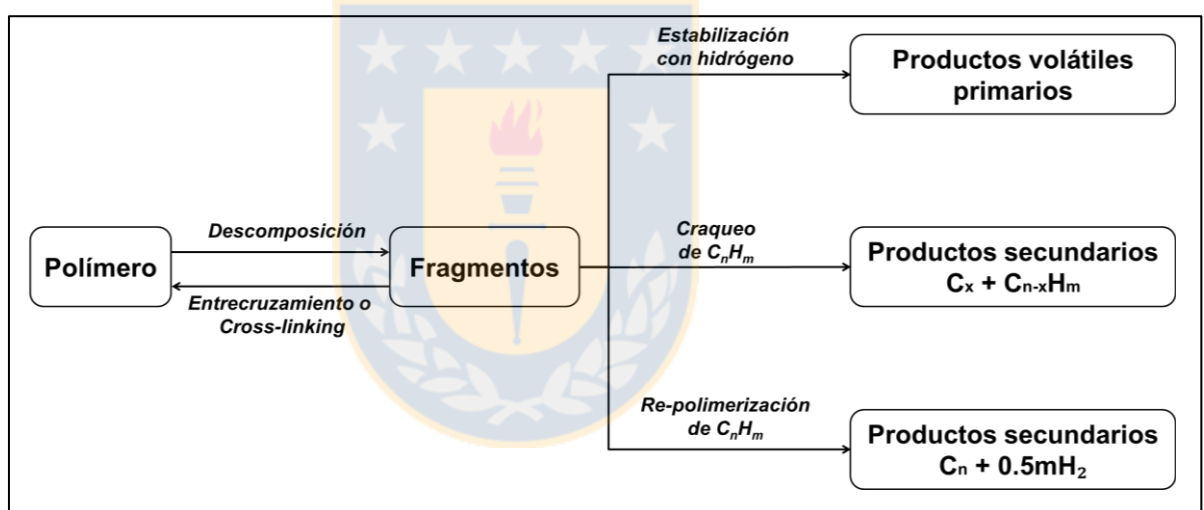


Figura 3. Representación general del proceso de pirólisis. Fuente. Elaboración propia.

En el caso de los polímeros sintéticos, su comportamiento termoplástico o termoestable depende fundamentalmente de su proceso de fabricación y estructura química. Aunque ésta no es tan compleja, o tan impredecible, como la de los polímeros naturales (sus unidades monoméricas tienen un peso molecular mucho menor) y aunque su contenido de “carbono fijo” es a menudo

indistinguible, es instructivo incluirlos en un diagrama de van Krevelen [24],[25] para relacionar la razón O/C con la razón H/C durante su camino de descomposición.

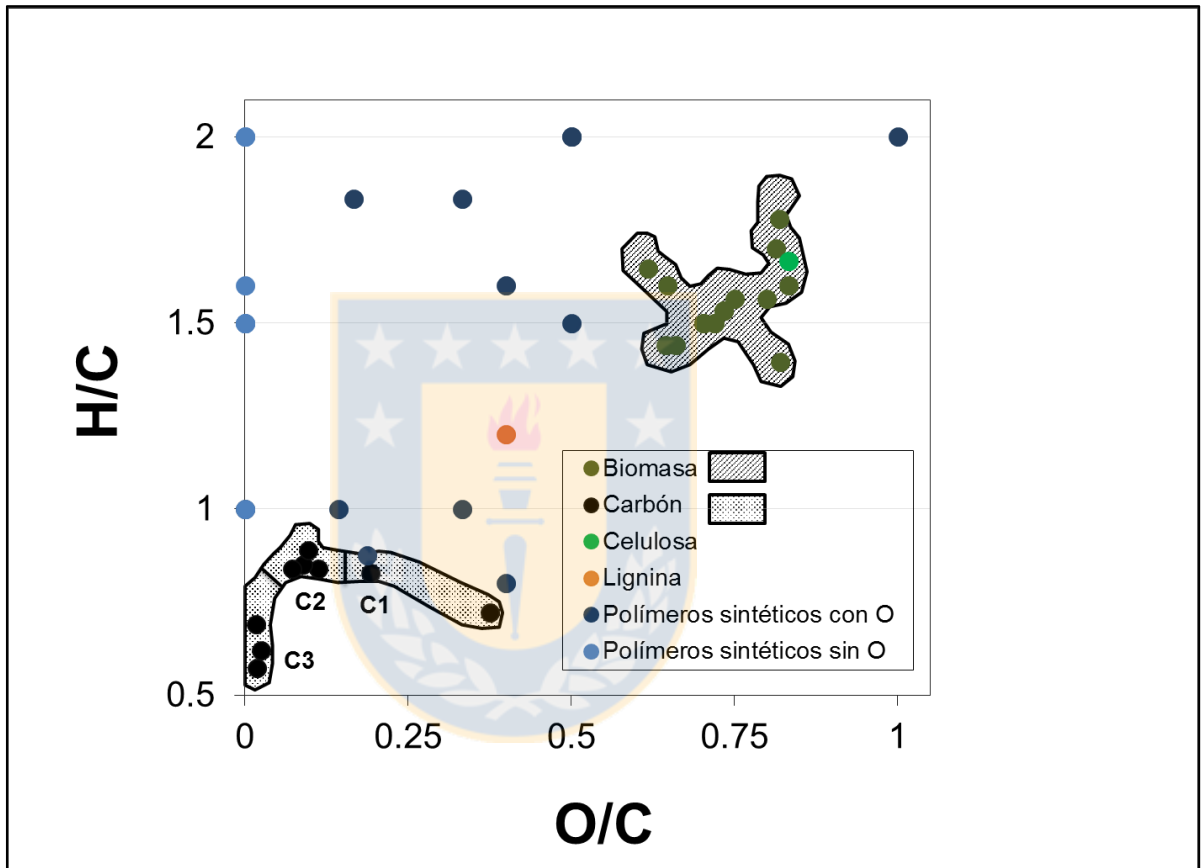


Figura 4. Diagrama de van Krevelen para polímeros naturales y sintéticos. Fuente. Elaboración propia.

En la **Figura 4** se muestra este diagrama para polímeros sintéticos y naturales. Para los polímeros naturales, las regiones en que el material es termoplástico y aquellas en que es termoestable, están claramente trazadas: mientras mayor es la razón O/C, será más probable que el polímero exhiba un comportamiento

termoestable durante la pirólisis, ya que el oxígeno actúa como un fuerte agente de entrecruzamiento (ver estructuras representativas del carbón y la biomasa en la **Figura 5** y la **Figura 6**, respectivamente). Por ejemplo, los carbones de bajo grado (típicamente, del tipo lignito o sub-bituminoso) se encuentran en esta categoría (zona C1); en cambio, los carbones de grado intermedio (zona C2) son termoplásticos, ya que el bajo contenido de oxígeno que tienen, con una razón H/C intermedia, estabiliza los productos de mediano peso molecular, confiriendo fluidez a las partículas en descomposición; no sucede lo mismo en los carbones de alto grado (zona C3, como los del tipo antracita) que, con su baja relación H/C, no permiten la estabilización de los productos de mediano peso molecular y, por tanto, presentan un comportamiento termoestable.

En contraste, el comportamiento térmico de la biomasa depende de su contenido relativo de lignina, celulosa y hemicelulosa [26] (ver **Figura 6**). La lignina, un polifenol aromático altamente sustituido, con >25% peso de O, es considerada termoestable (aunque el desarrollo de su comportamiento termoplástico ha sido un tema de interés por varias décadas [27]–[29]). Por su parte, la celulosa, un polisacárido cuyo monómero es la glucosa anhídrida, es también termoestable, ya que contiene aún más oxígeno (esta característica se considera crucial en el desarrollo de fibras de carbono de alta calidad mediante su descomposición térmica [30], [31]). Del mismo modo, las hemicelulosas, polisacáridos compuestos por diferentes azúcares, se consideran termoestables por su alto contenido de oxígeno, responsable del entre-cruzamiento durante su descomposición térmica a través de la retención de inorgánicos naturales [32].

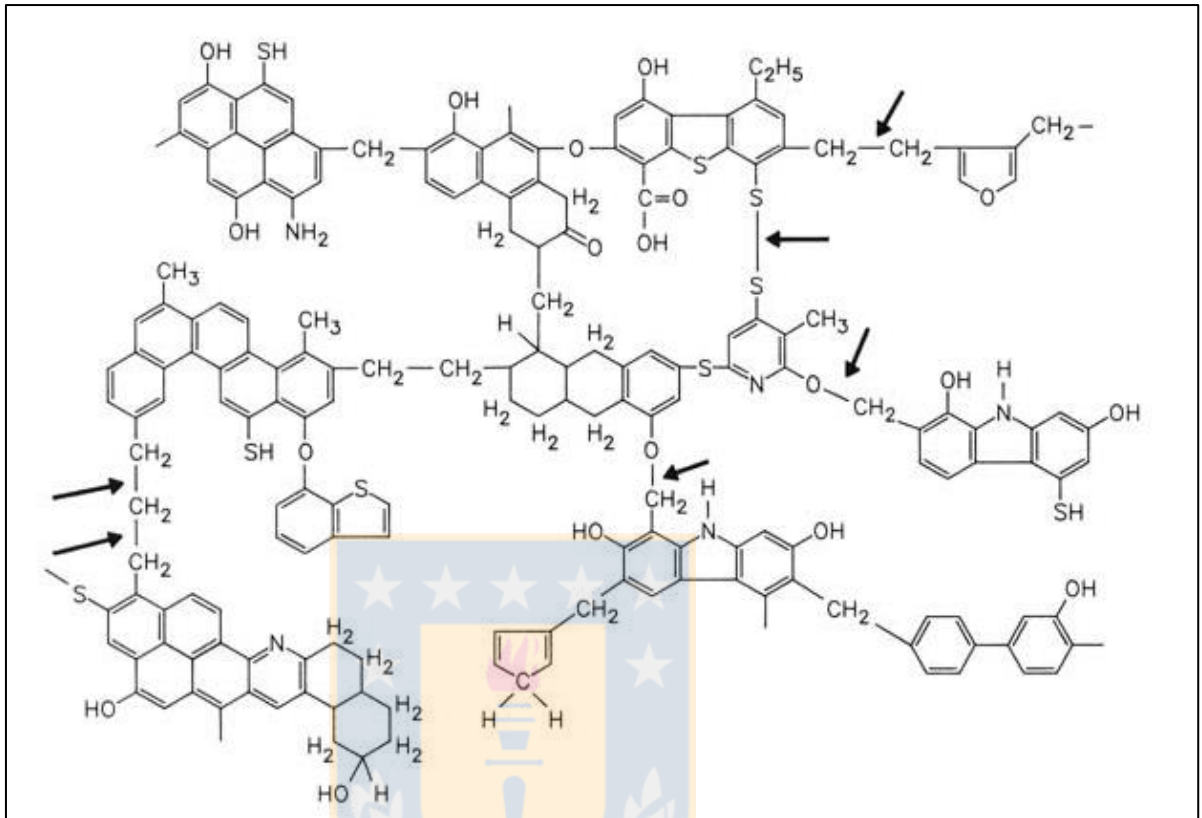


Figura 5. Estructura química del carbón de acuerdo a modelo de Wisner [33]. Las flechas representan los enlaces débiles característicos. Fuente: Solomon, 1992 [33].

Sin embargo, esta sencilla clasificación no se puede aplicar para los polímeros sintéticos, ya que no existe una relación clara entre su razón O/C y su fluidez durante la descomposición térmica. El comportamiento termoplástico o termoestable de estos polímeros está determinado tanto por su estructura química como por su proceso de síntesis: un mismo polímero – e.g., el poliuretano (PUR) o el polietileno (PE vs PEX) – puede comportarse como termoplástico o como termoestable debido a la presencia de aditivos.

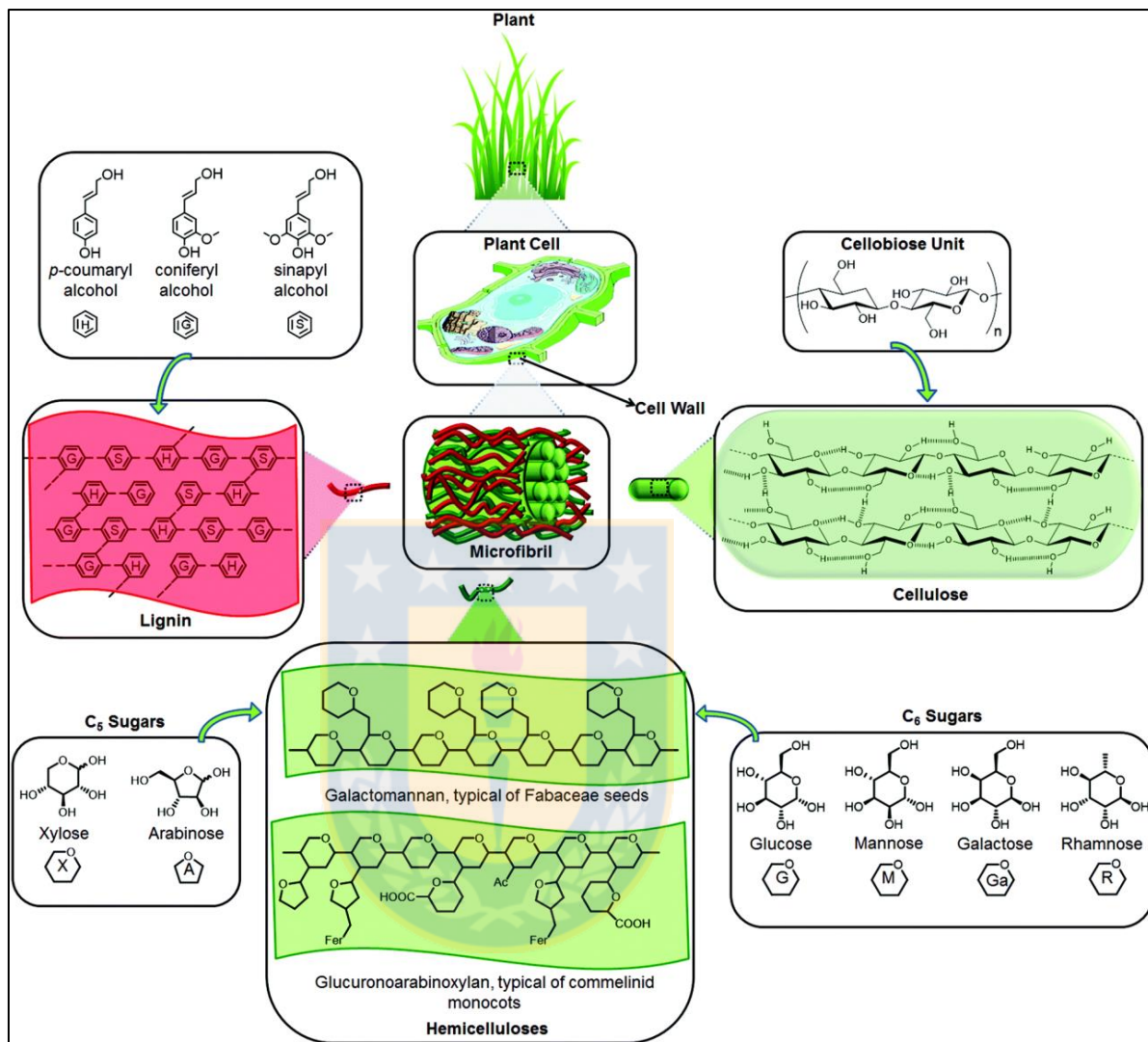


Figura 6. Estructura tipo de biomasa lignocelulósica. Fuente: [34].

Por tanto, a diferencia de los polímeros naturales, es importante notar que los polímeros sintéticos son fabricados, *i.e.*, son hechos para satisfacer una necesidad específica, de modo que su representación en un Diagrama de van Krevelen está sujeta a variaciones significativas.

En la **Figura 7** se representa un esquema simplificado de los cambios físicos que sufren los polímeros en el proceso de descomposición térmica, resumidos en: (i) fusión, (ii) volatilización y (iii) carbonización y gasificación. El primer cambio se refiere al “ablandamiento” del material por cambio de fase propio de los materiales termoplásticos; el segundo a la formación de fragmentos volátiles por efecto de las reacciones primarias de la pirólisis (ver **Figura 3**); y el tercero, a la formación de gases y residuo sólido (carboncillo o coque, dependiendo de la composición del polímero) gracias a las reacciones secundarias de descomposición (ver **Figura 3**). Como bien lo resumieron Scaroni *et al.* [33] para el caso del carbón, las partículas se comienzan a “ablandar” entre los 325 y 450°C – dependiendo de su grado y las condiciones experimentales, se vuelven movibles y se fusionan entre ellas hasta llenar los huecos del lecho del reactor; aunque, “si la descomposición es demasiado rápida, (...) no ocurre la fusión y se forma carboncillo”. Luego se empieza a producir gas por efecto de la descomposición, que no puede escapar “por la baja permeabilidad de la masa plástica formada”, generándose una presión interna que lleva a esta masa plástica de carbón a “hincharse como la masa del panadero”. Finalmente, “gracias a una serie de reacciones de craqueo seguidas por la condensación y polimerización” ocurre una re-solidificación que conduce a la formación de un “semi-coque” (residuo sólido con un porcentaje apreciable de volátiles, cuya descomposición a altas temperaturas, ca. 1000°C, se transforma en coque) [33]. A pesar del alto contenido de oxígeno de los biopolímeros que conforman la biomasa, se ha descubierto que las partículas de biomasa también pasan a

través de una fase intermedia líquida cuando sufren una descomposición térmica rápida [35]–[37]. Y sorprendentemente, como lo indicaron Mettler y sus colaboradores [38], “hasta un 30% del *bio-oil* [obtenido de una pirólisis de biomasa] se origina mediante aerosoles”, *i.e.*, partículas de líquido eyectadas hacia la fase gaseosa por colapso de burbujas formadas en el líquido intermediario (Lédé *et al.* encontraron evidencias de este fenómeno y muchos expertos han desarrollado modelos cinéticos teniendo en cuenta esta etapa intermedia, como por ejemplo el modelo de *Broido-Shafizadeh*).

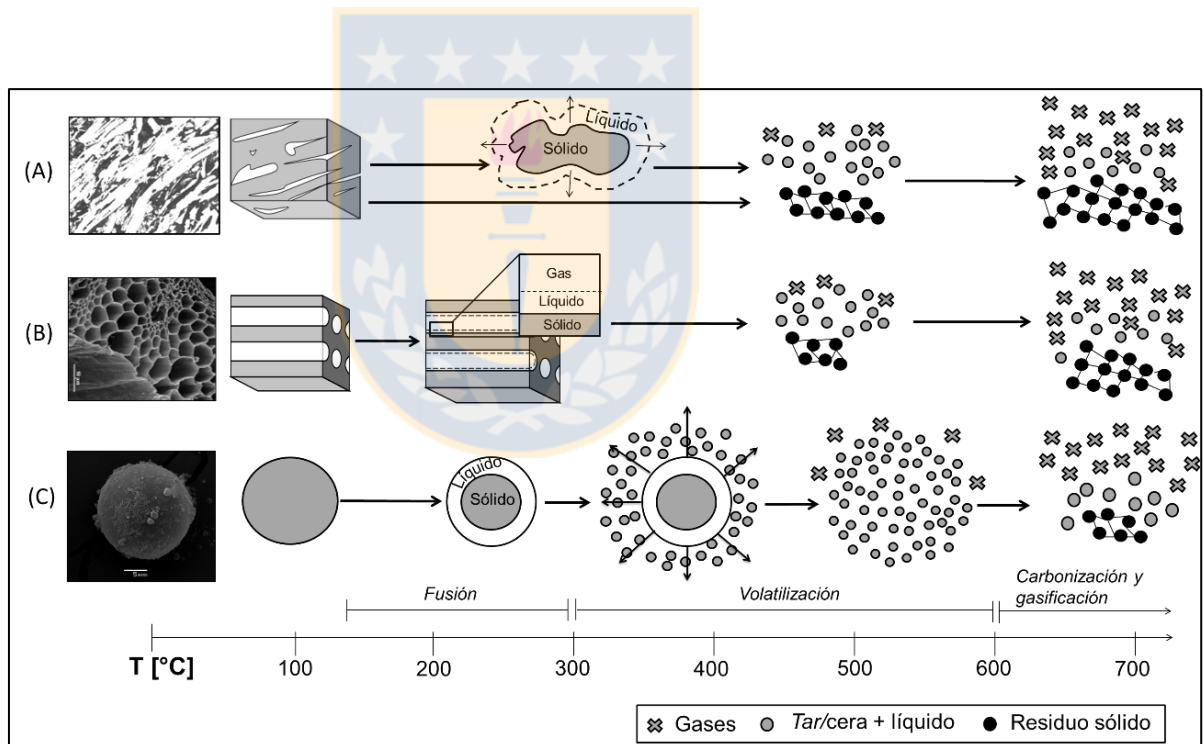


Figura 7. Representación general de los cambios físicos que ocurren durante la descomposición térmica de los polímeros naturales y sintéticos. (A) carbón; (B) biomasa; (C) polímeros sintéticos (termoplásticos). Las fotografías SEM son de: (A) [39]; (B) [40]; (C) Propia (datos no publicados). Fuente: Elaboración propia.

Morgan et al. (2014) [41] – citando a Solomon et al. [42], quien encontró algunas evidencias similares para carbones con alto contenido de oxígeno – dieron una explicación a este “extraño” comportamiento termoplástico de la biomasa: “<<...Este comportamiento no se observa con tasas de calentamiento bajas...>> (...) << la alta tasa de calentamiento puede haber reducido las reacciones de entrecruzamiento responsables de la falta de fluidez >>”. Además, entregaron su propio aporte al observar que “cuando la tasa de calentamiento aumenta, muchos carbones muestran un comportamiento plástico más pronunciado, así como una liberación de materia volátil y tar cada vez mayores” y ponen en evidencia que el mismo hecho ocurre para la biomasa. Luego a temperaturas altas de pirólisis las reacciones secundarias se vuelven más importantes, causando un aumento en el rendimiento de gases (>600°C) y en el de PAH (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos) [43]. Por su parte, el comportamiento termoplástico de los polímeros sintéticos es más evidente: antes de descomponerse pasan por una fase líquida intermedia causando el reordenamiento de las moléculas y, probablemente, la aglomeración de las partículas. Murata et al. (2004) [44], tomando en cuenta la existencia de dos tipos de rupturas de enlace en la pirólisis de PE – ruptura aleatoria y ruptura de un extremo de la cadena (ver **sección 2.2 y 2.3**) – propusieron que “la ruptura en un extremo de la cadena toma lugar en la interfase gas-líquido” y, por tanto, dijeron que “la volatilización de los productos (...) es una reacción heterogénea en la cual el reactante está en la fase líquida y el producto en la fase

gaseosa”...pero no dieron una explicación a este razonamiento; además, dijeron que “la ruptura aleatoria (...) toma lugar en la fase líquida”.

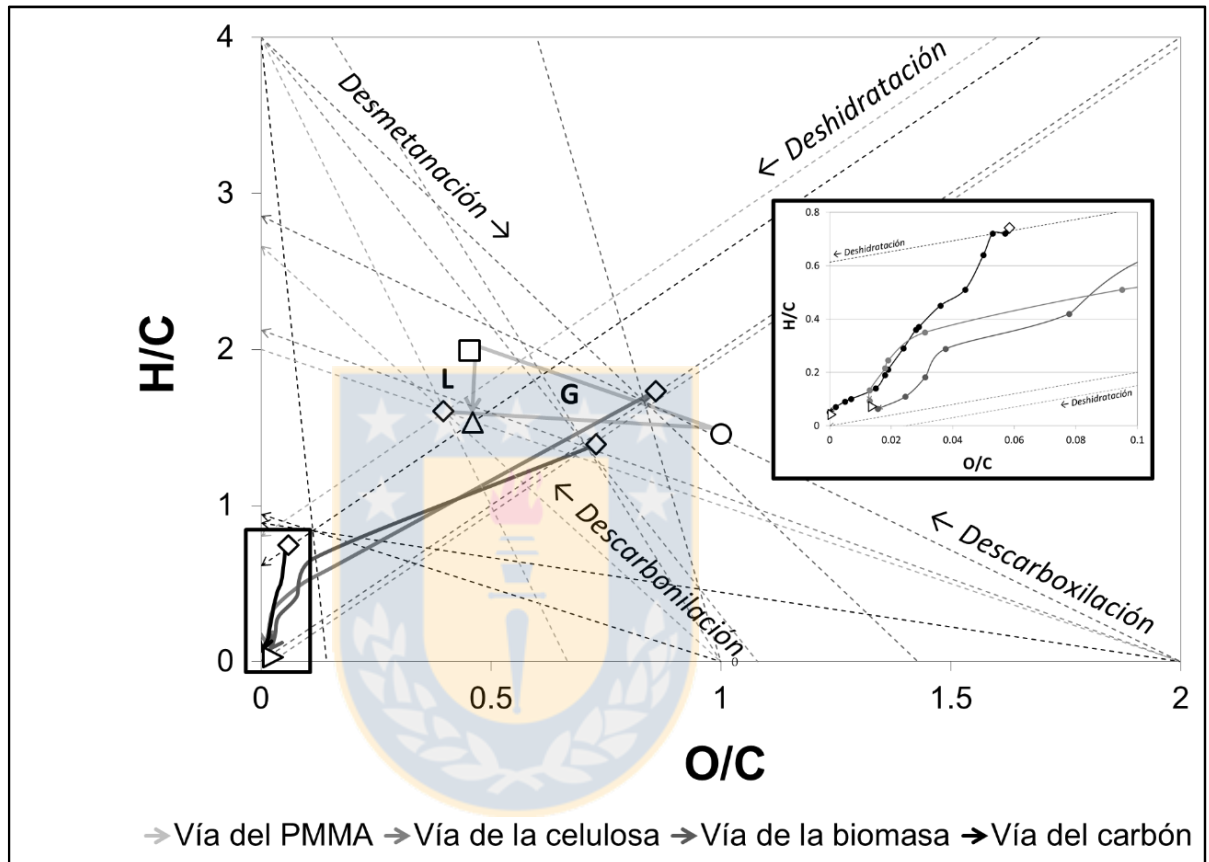
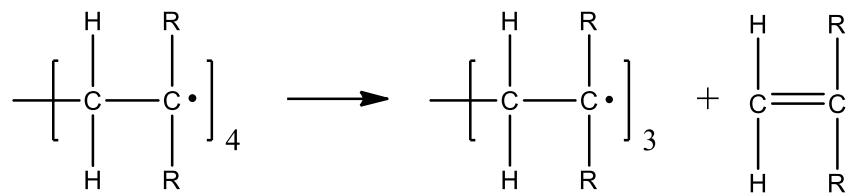


Figura 8. Representación de las vías de carbonización de un carbón, una biomasa y un plástico representativos, en un Diagrama de van Krevelen. En la Vía del PMMA, las figuras geométricas representan temperaturas: \diamond , temperatura ambiente; \triangle , 450°C; \circ , 490°C; \square , 590°C; y L es por líquido y G por gas. Para el caso de las Vías del carbón, la biomasa y la celulosa, \triangleright representa una temperatura cercana a 1000°C. Fuente: Elaboración propia.

Para tener una visión preliminar de los mecanismos de la pirólisis – que pueden llegar a ser bastante complejos (ver **sección 2.3**) – es útil representarla en un

Diagrama de van Krevelen también, especialmente su etapa inicial, crucial para el desarrollo del proceso. En la **Figura 8** se muestran algunos ejemplos representativos y se comparan con las vías de deshidratación (generación de agua), descarboxilación (generación de CO₂), descarbonilación (generación de CO) y desmetanación (generación de CH₄). Así por ejemplo, la descomposición térmica de la biomasa está dominada por las reacciones de deshidratación y descarboxilación, seguidas luego por la deshidrogenación (generación de H₂). En el caso de un carbón bituminoso de alto grado, los primeros eventos que ocurren en la pirólisis son la deshidratación y la eliminación de grupos principalmente mediante la descarboxilación, luego los eventos secundarios promueven tanto la desmetanación como la carbonilación [45]. Las vías de la pirólisis para un polímero sintético se ilustran usando los resultados de Kaminsky y Franck para el PMMA en el rango de 450-590°C [46]. Las desviaciones respecto a las razones iniciales de H/C y O/C se pueden interpretar como ineficacia del proceso para recuperar el monómero. Beyler y Hirschler [47] entregan algunas pistas respecto a este fenómeno: si el grupo Z es largo en polímeros de la forma [CW_x-CYZ]_n (polímeros vinílicos), como es el caso del PMMA (con Z= COOCH₃), la transferencia de hidrógeno intramolecular está impedida (estéricamente), lo que favorece las reacciones de despolimerización (o *unzipping*) y por tanto, un alto rendimiento de monómero. Un ejemplo simple se muestra a continuación:



En efecto, en este caso se recuperó más del 95% del monómero, lo que se observa en la razón prácticamente constante de H/C y de O/C del producto líquido en el Diagrama de van Krevelen (ver **Figura 8**); en contraste, la vía de la pirólisis para los productos gaseosos (ver **Figura 8**) confirma la supremacía de la descarboxilación a los 450°C (se evidencia por la evolución de CO₂), luego el incremento subsecuente de H/C y la caída de O/C muestran la evolución de los alcanos a 490°C y finalmente a los 590°C, la razón H/C decrece y O/C aumenta debido a la descarboxilación (evolución del CO) y formación de olefinas (ver **sección 5.2.3.2**). Como la gran mayoría de los polímeros sintéticos no tienen grupos tan grandes que impidan la transferencia de hidrógeno intramolecular [23], el rendimiento de monómero debiera ser mucho menor para otros casos y la utilidad del Diagrama de van Krevelen se vuelve aún más evidente.

Es importante notar que la razón H/C en los polímeros sintéticos es mayor que la de un carbón – y comparable con la de la biomasa (ver **Figura 4**) – ya que indica que la redistribución interna de hidrógeno en este caso no debiera ser tan desafiante como en la pirólisis de carbón. Por lo mismo, tampoco debiera ser difícil alcanzar un rendimiento de carboncillo mucho menor (lo que es una evidencia en muchos casos), de modo que el foco científico y tecnológico

principal en la pirólisis de polímeros sintéticos se dirige más a optimizar la razón de producto líquido/gas (volátiles) que a minimizar la cantidad de residuo sólido. En este contexto, el estudio de Shah *et al.* [48] es muy instructivo. Los autores compararon la eficiencia de la transferencia de hidrógeno interna con la externa, en la producción de líquido a partir de residuos plásticos post-consumo, materiales que tienen un carbono fijo despreciable ($< 1,1$ %peso en base seca vs $>50\%$ para el carbón y $>15\%$ para la biomasa) y una razón H/C relativamente alta ($>1,9$). Luego de obtener un rendimiento máximo de líquido (productos relativamente pesados), entre 75-80%peso a 600-650°C, indicaron que la presión externa de hidrógeno “tuvo un efecto muy pequeño en la distribución de los puntos de ebullición” del líquido pirolítico. Finalmente, concluyeron que “la temperatura es el factor más importante” y que se puede alcanzar un alto rendimiento de gasolina (e.g., 55-60%) si el líquido de la pirólisis se somete a un hidro-procesamiento catalítico (e.g., a 450°C). La **Figura 9** resume sus principales resultados, obtenidos sin usar catalizador. En ella se observa que la calidad del producto (medida como % de gasolina) y su razón líquido/gas dependen más de la eficiencia de transferencia de hidrógeno interno (pirólisis) que externo (licuefacción). Los autores identificaron que a 550-700°C se maximiza el rendimiento de líquido pirolítico, pero su calidad disminuye con el aumento de la temperatura; además, observaron que la calidad del producto no mejoró significativamente con el uso de hidrógeno externo, comparada con la obtenida en la pirólisis simple a 500°C. El uso de solventes dadores de hidrógeno es una estrategia bien conocida en la licuefacción del carbón [49], pero su

selectividad puede ser limitada [50]. Algunos solventes alternativos (e.g., ácido acético y etanol) en la presencia de catalizador pueden traer beneficios interesantes también, como por ejemplo, Xu *et al.* (2012) [51] obtuvieron un mayor rendimiento de fenoles monoméricos a partir de lignina de pasto usando ácido acético con catalizador Pt/C.

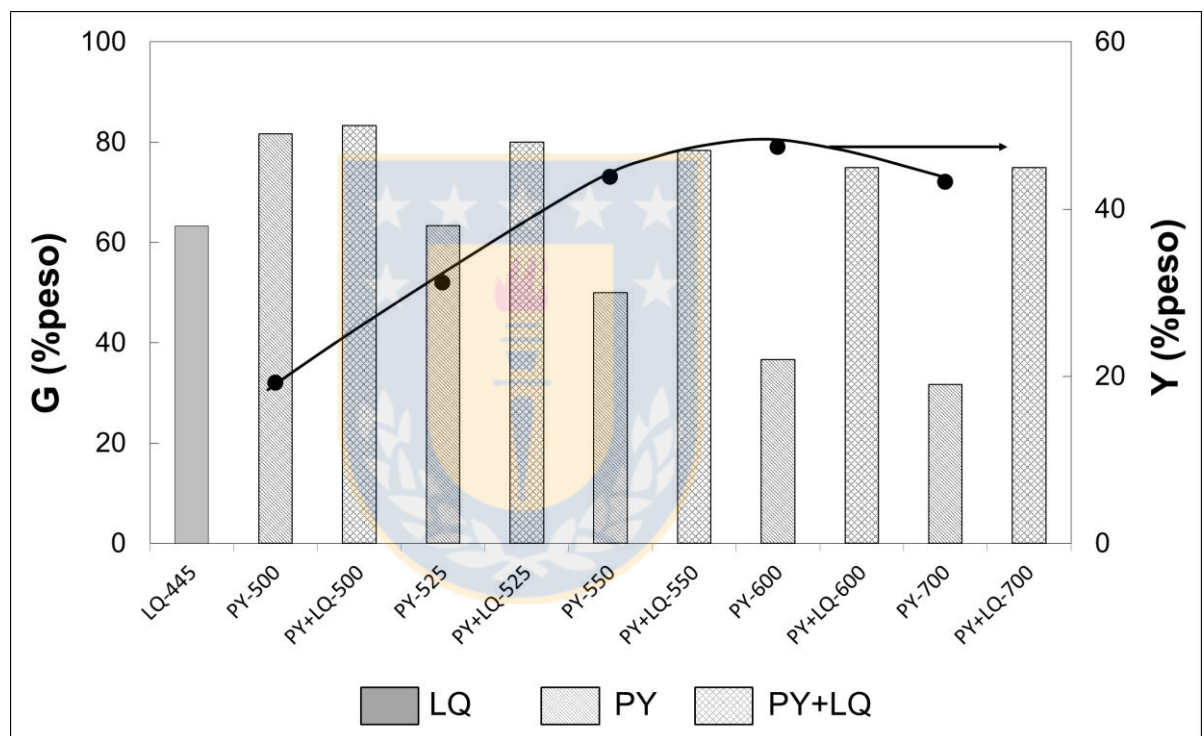


Figura 9. Rendimiento de líquido de la pirólisis de residuos plásticos post-consumo (Y (●)) y porcentaje de gasolina presente en el producto obtenido de una licuefacción de los plásticos (LQ), en el producto de la pirólisis de los plásticos (PY) y en el producto de la licuefacción del líquido pirolítico (PY+LQ). Los puntos individuales representan el rendimiento Y a diferentes temperaturas. Fuente: Adaptado de [48].

En definitiva, en la siguiente sección de esta revisión bibliográfica se abordará principalmente el problema de la redistribución de hidrógeno mediante la

transferencia interna; el efecto de la transferencia de hidrógeno externo puede ser analizado en otro trabajo. En la primera sección de este capítulo se mostrará el efecto de las principales variables de proceso sobre el rendimiento y distribución de productos; en la segunda sección se explicarán los fundamentos del estudio de la cinética de pirólisis; y en la tercera sección se asentarán las bases para un análisis de los mecanismos de descomposición.

Al respecto, una revisión bibliográfica merece especial atención. La reciente revisión de autoridad, hecha por van Krevelen [52] – aunque con menos de 40 referencias, la mayoría previas a 1980 – contiene un conciso resumen sobre la mecánica de la descomposición térmica de un gran número de polímeros sintéticos; en ésta enseña la aplicabilidad de un índice que permite predecir la cantidad de carboncillo (que se produciría con la pirólisis de un polímero sintético), calculado mediante un método de contribución de grupos. El autor, además, ofrece un breve análisis sobre la cinética de la pirólisis enfatizando la importancia de la disponibilidad de átomos reactivos de hidrógeno para su transferencia a lo largo de la cadena polimérica. En efecto, definiendo el largo cinético de la cadena (λ_{kin}) como la razón entre la probabilidad de que ocurran las reacciones de propagación y la probabilidad de que ocurran las reacciones de transferencia y de terminación, pudo concluir que λ_{kin} es esencialmente cero para el PE (no hay producción de monómero) y cercano a 200 para el PMMA (con casi 100% de monómero producido). Al respecto, también es interesante destacar el trabajo de Buekens [53], donde ofrece un compendio muy útil de los principales productos obtenidos de la descomposición térmica de diferentes

polímeros sintéticos y sus principales mecanismos de reacción (ver **sección 2.3**), que se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Principales productos pirolíticos y mecanismos respectivos de la pirólisis de algunos polímeros sintéticos. Fuente: Adaptado de [53].

Polímero	Mecanismos	Productos a baja temperatura	Productos a alta temperatura
LDPE	Rompimiento aleatorio de cadena/ Transferencia intramolecular de H	Ceras, parafinas líquidas, α -olefinas	Gases, aceites livianos
HDPE	Rompimiento aleatorio de cadena	Ceras, parafinas líquidas, α -olefinas	Gases, aceites livianos
PP	Rompimiento aleatorio de cadena	Olefinas, vaselina.	Gases, aceites livianos
PVC	Desmantelamiento de la cadena/ deshidrogenación/ ciclación	HCl, benceno	Tolueno
PS	Despolimerización o <i>Unzipping</i> / Rompimiento aleatorio de cadena	Estireno y sus oligómeros	Estireno y sus oligómeros
PMMA	Despolimerización o <i>Unzipping</i>	MMA	MMA en menor proporción, mayor descomposición
PTFE	Despolimerización o <i>Unzipping</i>	Tetrafluoroetileno	Tetrafluoroetileno
PET	Transferencia de β -H/ reordenamiento/ descarboxilación	Ácido benzoico/ tereftalato de vinilo	Gases

2.1 Rendimiento y distribución de productos

Aunque el rendimiento y la distribución de productos pirolíticos están íntimamente ligados al tipo de reactor usado (comúnmente clasificados en tres: de lecho fijo, de lecho fluidizado y de flujo de arrastre) – el cual depende fundamentalmente del historial temperatura-tiempo de las partículas sólidas del reactante y del de los productos volátiles de la reacción – su conocimiento ofrece algunas pistas para estudiar la cinética y los mecanismos de descomposición. En primer lugar, luego de una revisión general de la literatura sobre pirólisis de polímeros sintéticos, llama la atención la falta de consenso entre los miembros de la comunidad científica para nombrar las diferentes fracciones de productos. Quizá sería poco juicioso justificar esto simplemente por el hecho de que el rango de producto es más amplio que el mostrado en la **Tabla 2**. Por ejemplo, del PE es común obtener principalmente alcanos, alquenos y alcadienos y del PS, la fracción principal es un líquido aromático; y para ciertos polímeros (*e.g.*, PET o PVC) se obtiene una cantidad considerable de carboncillo en contraste con otros donde no lo hay (*e.g.*, PP, PE, PS, Nylon-6, PMMA o polibutadieno) [52].

En comparación, los productos de la pirólisis de polímeros naturales son claramente más complejos y de variedad más amplia todavía [41], [54]. La nomenclatura presentada en la **Tabla 3** puede ser de utilidad para solucionar este problema.

Tabla 3. Clasificación de los productos obtenidos de la pirólisis de polímeros naturales y sintéticos; temperaturas de conversión de: 400-800°C para plásticos; 850-1000 °C para el carbón, y 500-550 °C para la biomasa. Fuente: Elaboración propia.

Fase	Plásticos		Carbón		Biomasa	
	Sin O	Con O	Bajo contenido de O (<10 *)	Alto contenido de O (>18 *)	Alto contenido de celulosa	Bajo contenido de celulosa
Sólido	Carboncillo o <i>char</i>		<i>Char</i> (para termoestables)/Coque (para termoplásticos)		<i>Char</i> (para termoestables): <6* >35*	
Líquido	Aceite: mezcla de compuestos alifáticos (C ₅ -C ₁₈) y aromáticos (típicamente BTX: Benceno, Tolueno, Xileno).		Aceite: benceno, tolueno, xileno, estireno, fenoles, piridina, anilinas y quinolonas.		Aceite: ácidos, alcoholes, aldehidos, ésteres, cetonas, fenoles, guayacoles, siringoles, azúcares, furanos, alquenos, aromáticos (PAHs), compuestos nitrogenados, y compuestos oxigenados varios.	
			Agua : <1.5* >6.8*		Agua : <6* >10*	
	<i>Tar</i> : aromáticos de alto peso molecular (e.g., para el PVC) Cera: compuestos alifáticos de alto peso molecular (C ₁₉ -C ₆₀).		<i>Tar</i> : aromáticos policondensados		<i>Tar</i> : lignina pirolítica	
Gas	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₆		H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ S, H ₂ S y gases nitrogenados.		H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈	
	-	CO, CO ₂ (0.2-29*)	CO (<3**), CO ₂ (<2**)	CO (>5 **), CO ₂ (>10**)	CO ₂ (>3**), CO (>6**)	CO ₂ (>15**), CO (>2**)
Ref.	[18], [55]–[57]		[33], [54]		[58] [59][60]	

En general, la conversión de polímeros naturales y sintéticos llevará a la formación de un sólido, cuyas propiedades de blandura e hinchamiento le confiere diferentes denominaciones como carboncillo (*char*) o coque [33]. En el caso de los productos líquidos, la nomenclatura depende principalmente de su composición: aceite para referirse a compuestos alifáticos y aromáticos livianos, cera para referirse a compuestos alifáticos pesados y *tar* para los aromáticos pesados. La separación de fase en el líquido depende de la polaridad de sus compuestos, relacionada por tanto, a la cantidad de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y a la de compuestos oxigenados presentes. Finalmente, los productos gaseosos comúnmente están compuestos por hidrocarburos entre C₁ y C₄, dihidrógeno y monóxido y dióxido de carbono; por ejemplo, la naturaleza del PET, lignito y la biomasa, con alto porcentaje de oxígeno, queda claramente en evidencia por la significativa producción de CO y CO₂. Cuando se habla acerca de la distribución de productos obtenidos de la pirólisis de polímeros, lo primero que se observa es la inevitable formación de un residuo sólido o carboncillo (*char*), especialmente cuando se compara la pirólisis de polímeros naturales con la de polímeros sintéticos. Como se mencionó anteriormente, el contenido de carboncillo es proporcional con su contenido de “carbono fijo”, significativamente mayor para los carbones que para la biomasa y que para los polímeros sintéticos. Respecto al carboncillo, el índice que predice su formación propuesto por van Krevelen (en inglés, *char-forming tendency* o CFT) [52] es una herramienta útil para este fin, basada en un método de contribución de grupos. Se muestra un ejemplo en la **Tabla 4** para el PET (PM=192). El valor calculado concuerda con

lo reportado en la literatura, de 10-13% peso [57], [61] y está dentro de la desviación estándar (de 3,5%) predicha por van Krevelen [52].

Tabla 4. Rendimiento de carboncillo calculado para el PET usando el índice de formación de carboncillo propuesto por van Krevelen [52]. Fuente: Adaptado de [52].

Grupo	Contribución a la formación de carboncillo (C_{FT})
C_6H_4	+4
COO	0
CH_2 (x2)	-2
C_{FT} total (mol/unidad estructural)	$\sum_i C_{FT,i} = 2$
Carboncillo (g/unidad estructural)	$2 \times 12 = 24$
Rendimiento de carboncillo (% peso)	$(24/192) \times 100 = 12,5$

Otro factor clave para la evaluación del producto es la distinción entre *tar* y cera (ver **Tabla 3**). El primero es predominante en la pirólisis de polímeros naturales y el segundo es característico de la pirólisis de varios polímeros sintéticos. En este contexto, el estudio de Berrueco *et al.*[62] es revelador, ya que se enfoca en “los rendimientos de las fracciones líquidas y en la composición de las ceras y *tar*, obtenidos de la pirólisis de HDPE en un reactor de lecho fluidizado”. Los autores reportaron altos rendimientos de ceras pesadas a bajas temperaturas (~500°C), mientras que el rendimiento de *tar* fue maximizado a altas temperaturas (780-850°C); pero para todas las condiciones experimentales probadas, la distribución de producto se reportó sólo como porcentaje de gas y

de líquido más cera, siendo éste último la diferencia entre el 100% y el rendimiento de gas, a pesar de que se obtuvo ca. 13% de compuestos aromáticos a la temperatura más alta y un tiempo de residencia intermedio. Una mayor comprensión acerca de esta básica distinción – la cera contiene mayoritariamente compuestos alifáticos (olefinas y parafinas), mientras el *tar* típicamente aromáticos – puede lograrse comparando la distribución de productos obtenidos para una misma materia prima bajo diferentes condiciones de operación. Así por ejemplo, Jung *et al.* [63] obtuvieron ca. 52% peso de hidrocarburos monoaromáticos, i.e. benceno, tolueno y xileno (BTX) del líquido pirolítico derivado de PP y 32% peso del líquido pirolítico derivado de PE, luego de realizar una pirólisis en lecho fluidizado a 746 y 728°C, respectivamente. Además de obtener crecientes rendimientos de gas a medida que se aumentó la temperatura, la contribución de los aromáticos totales se incrementó a expensas del aceite alifático. Los autores atribuyeron esta tendencia a una creciente importancia de “la reacción Diels-Alder seguida por la hidrogenación”. Conforme a esta hipótesis de cicloadición, los altos rendimientos de aromáticos en el caso del PP fueron atribuidos a “la fácil formación de propeno (...) el que toma parte en la reacción de Diels-Alder” y que es una consecuencia del “rompimiento- β de los radicales terciarios (...) formados por reacciones de transferencia intramolecular”. Sin embargo, la literatura citada para dar razón a estas aseveraciones es imprecisa. Así, por ejemplo, Williams y Nazzari [64] acuden a la importancia del mecanismo de Diels-Alder en su análisis sobre la formación de moléculas PAH (Hidrocarburos poliaromáticos) durante la pirólisis de esquisto

bituminoso (*oil shale*). Ellos a su vez refieren al lector estudios como el de Cypres [47], quien argumenta que el resultado del craqueo térmico del n-decano obedece al mecanismo clásico de Rice-Kossiakoff [13] y que los hidrocarburos aromáticos se forman “por reacciones tipo Diels-Alder entre las olefinas livianas formadas por el craqueo sucesivo de las parafinas”; pero su principal mensaje es que “el carácter aromático, exclusivo del *tar* [de carbón] obtenido a alta temperatura, no se debe sólo a la desaparición de la fracción parafínica de los *tars* primarios por un craqueo posterior, sino a que esas reacciones de craqueo contribuyen a formar aromáticos mono- y policíclicos”. Quizá más apropiados y sin duda más sutiles, son, por ejemplo, los estudios de Poutsma [22], [65]–[67] y McMillen y sus colaboradores [68], [69], ya que analizaron la transferencia de hidrógeno de manera más completa y detallada, factor clave en el desarrollo de la pirólisis. En particular, el elegante e incisivo análisis de McMillen *et al.* [68] contiene un argumento poderoso que debería aplicarse tanto a los polímeros naturales como sintéticos en los procesos que involucran la transferencia de hidrógeno tanto interna (pirólisis) como externa (licuefacción o hidropirólisis): “los resultados de conversión indican que los cambios en los modos de transferencia de hidrógeno afectan la eficiencia en que el hidrógeno es utilizado y la distribución de los productos, y que dichas variaciones en las condiciones de reacción impactan el proceso de ruptura inducida del enlace”. Así, por ejemplo, tanto “la adición de átomos libres de hidrógeno [transferencia externa] como la transferencia de hidrógeno [interna] mediante el proceso de transferencia radicalaria de hidrógeno...pueden llevar a la fragmentación necesaria para

producir aceites”, pero “bajo las condiciones en que los átomos libres de hidrógeno dominan, el hidrógeno es transferido de un modo mucho menos selectivo a las posiciones de un anillo aromático” llevando a una mayor presencia de “reacciones laterales que conducen a una excesiva formación de gas” [68]. Algunas consideraciones adicionales de los mecanismos se dan en la **sección 5.3.2** para el caso de los polímeros sintéticos.

En efecto, una mayor comprensión y optimización de la distribución de productos pirolíticos requiere al menos, una mirada rudimentaria a la mecánica (ver **Figura 3**) de las principales reacciones consecutivas y en paralelo. El estudio de Madorsky [70], pionero en esta materia, ofrece un primer enfoque. Madorsky agrupó los productos obtenidos de una pirólisis al vacío (de PS, PE, poliisobuteno, poliisopreno, poli-butadieno y un co-polímero con 25% de PS) en 4 rangos de pesos moleculares y, asumiendo que cada polímero consiste en una larga cadena de carbonos con enlaces C-C simples, cuantificó el grado de rompimiento de estos enlaces. Sus resultados los interpretó como una evidencia de la existencia de dos mecanismos extremos: (i) la ruptura de “fragmentos pequeños, de tamaño monomérico, que se desprenden desde un extremo de la cadena macromolecular hasta que el fragmento residual es lo suficientemente pequeño para pasar a la fase gaseosa”; en este grupo se encontró el PS y el poliisobuteno; (ii) “la macromolécula se rompe aleatoriamente hasta que los fragmentos son suficientemente pequeños para volatilizarse”; donde se identificó al PE. Además explicó que los otros polímeros analizados siguen “una combinación de los mecanismos 1 y 2, dando lugar a una mezcla de moléculas

pequeñas y grandes, por sobre el tamaño del monómero”. Siguiendo estos resultados y otros similares, van Krevelen [52] definió convenientemente 3 categorías amplias de descomposición térmica de polímeros sintéticos: (i) despolimerización o *unzipping* (liberación sucesiva de unidades monoméricas desde un extremo de la cadena polimérica o desde un enlace débil), (ii) degradación aleatoria o *random scission* (corte de un enlace en puntos aleatorios de la cadena) y (iii) degradación por reacciones de sustitutos (modificación o eliminación de sustitutos ligados a la estructura central del polímero). En la **sección 5.3.2** se presentan algunos esquemas de mecánica más detallados que representan algunos puntos convenientes para el análisis cinético.

Efecto de temperatura y tiempo de residencia

La abundante literatura sobre pirólisis de carbón es bastante clara sobre este asunto [33], [71]: a medida que la temperatura aumenta el rendimiento de volátiles, así también como el de gases, aumenta monotónicamente, mientras que el rendimiento de líquido se acerca a un máximo. El efecto del tiempo (de las partículas sólidas) está relacionado al rol de la tasa de calentamiento, y por lo tanto, al tipo de reactor usado. Por una parte, en pirólisis de lecho fijo el tiempo de residencia no es muy importante debido a que el tiempo que toma el reactor en alcanzar la temperatura final de pirólisis es mucho mayor que el necesario para completar las reacciones de degradación térmica; en el otro extremo, en el reactor de flujo de arrastre o de transporte, el tiempo es muy importante. El

clásico estudio de Jüntgen and van Heek [72] en pirólisis de carbón, da cuenta de este efecto: por ejemplo, ellos mostraron que un incremento de la tasa de calentamiento de 10^{-2} a 10^4 K/min mueve la temperatura máxima de la evolución del etano desde ca. 400 a ca. 650°C. Muchos estudios sobre pirólisis de biomasa – cuyo contenido de materia volátil es mayor que el del carbón – también han mostrado el efecto que tiene la temperatura y el tiempo de residencia sobre la distribución de productos. El de Hoekstra *et al.* [73] es una buena ilustración de estas tendencias. Usando tanto un reactor de lecho fluidizado sólo (operado a 500°C con una tasa de alimentación de ca. 0,8 kg/h) como un reactor con lecho fluidizado menos denso (500°C, 0,15 kg/h) unido a un reactor tubular (400-550°C, con tiempos de residencia de 1-15 s) en serie, documentaron la importancia relativa de las reacciones heterogéneas, que ocurren dentro y entre las partículas reaccionantes (gracias a la presencia de minerales), y de las reacciones homogéneas que ocurren en la fase de vapor: las reacciones heterogéneas secundarias (de re-polimerización) entre las partículas jugaron un rol más importante que las reacciones dentro de las partículas, y ambas resultaron más importantes que las reacciones de craqueo ocurridas en la fase de vapor, especialmente bajo los 400°C. De estos estudios se desprende que la biomasa obedece las tendencias ya explicadas más arriba: cuando el calentamiento de la partícula es lento se favorecen las reacciones secundarias en la fase gaseosa y, por tanto, la formación de carboncillo, ya que el escape de los volátiles hacia el exterior (de la partícula y del reactor) también es lento (típicamente en un reactor de lecho fijo) [55]; y bajo una tasa de calentamiento rápida, se favorece la

generación de gases y aumenta el rendimiento de líquido hasta alcanzar un máximo, a expensas del de carboncillo [74], [75].

No hay una razón fundamental que explique porqué los polímeros sintéticos no debieran seguir estas mismas tendencias. De hecho, en la **Tabla 5** se muestra un resumen de los rendimientos obtenidos con diferentes polímeros bajo distintas condiciones operacionales, que obedecen estas directrices. Por lo tanto, es necesario un cuidadoso control de la temperatura y un rápido enfriamiento de los vapores para minimizar las reacciones secundarias, a menudo indeseadas. Como ocurre en la pirólisis de los polímeros naturales, la temperatura del reactor es uno de los factores críticos que controla la distribución de los productos: a menos que se ajuste la transferencia interna o externa de hidrógeno (ver **sección 2.3**), su incremento contribuye a un aumento de reacciones secundarias (e.g., recombinación radical) con un consecuente incremento en el peso molecular de los productos líquidos, hasta que las reacciones de craqueo – responsables del aumento de gases – se vuelven dominantes. Pero el grado de su influencia también varía con la composición de la materia prima: por ejemplo, a una misma temperatura con PS se obtiene principalmente un líquido aromático, mientras que con PE un líquido rico en compuestos alifáticos [14], y con unos se obtiene fácilmente el monómero como producto principal, pero con otros se producen principalmente gases y algo de carboncillo (ver **Tabla 5**). En efecto, la distribución de productos varía en un amplio rango, como se observa en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Rendimiento de productos obtenidos de pirólisis térmica de diferentes polímeros sintéticos en distintos tipos de reactores para diferentes temperaturas y tiempos de residencia. Fuente: Elaboración propia.

Polímero	Tipo de reactor (Tasa de calentamiento °C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia* (s)	Gas (%peso)	Líquido (%peso)	Cera/tar (%peso)	Residuo sólido (%peso)	Monómero (%peso)	Ref.
LDPE	Btc (10)	500	3.600,0	47,0	37,5	ND	15,5	<5	[76]
	FzB	500	15,0	10,8	43,9	45,3	0,0	2,2	[77]
	FxB (25)	700	25,0	15,0	84,3	NI	0,0	4,0	[78]
	FzB	700	15,0	71,4	24,6	4,0	0,0	7,6	[77]
	FzB	825	0,4	92,9	5,0	ND	2,0	18,7	[79]
HDPE	FzB	510	5,0	2,6	13,2	84,0	0,2	0,5	[80]
	FxB (25)	700	25,0	16,8	79,7	NI	0,0	6,1	[78]
	FzB	780	1,3	86,4	13,4	NI	ND	41,9	[81]
PVC	FxB (25)	600	NI	64,9	0,0	24,0	11,0	NA	[56]
	FxB (25)	800	NI	68,7	0,0	19,7	10,6	NA	[56]
	FzB	740	NI	63,0	27,2	ND	8,8	NA	[14]
	FzB	845	NI	62,2	27,9	ND	8,6	NA	[14]
PS	Btc (10)	500	3.600,0	2,5	67,0	ND	30,4	0,4	[76]
	FxB (NI)	510	1.020,0	2,5	91,8	ND	5,7	58,7	[82]
	FzB	600	15,0	2,0	80,0	18,0	ND	56,1	[83]
	FzB	600	0,3	0,7	98,7	ND	ND	78,7	[84]
PET	FxB (25)	700	3.600,0	38,7	41,3		15,6	NA	[85]
	FzB	510	2,6	37,0	2,0	49,0	13,0	ND	[57]
	FzB	630	3,6	39,0	4,0	46,0	11,0	ND	[57]
PMMA	FzB	450	0,8-1,2	1,4	98,5	NA	0,2	97,2	[46]
	FxB	450	1.020,0	1,5	98,1	NA	0,4	94,9	[86]
	FzB	550	1,0	9,2	90,8	NA	ND	77,9	[87]
	FzB	590	0,8-1,2	42,5	57,3	NA	0,3	54,9	[46]
	FzB	740	0,1-0,3	3,0	~94,0	NA	NI	94,0	[14]

*El tiempo de residencia se refiere al tiempo de permanencia de los volátiles dentro del reactor. NA: No Aplicable. ND: No Detectado. NI: No Indicado. Btc: Reactor batch, FxB: Reactor de lecho fijo. FzB: Reactor de lecho fluidizado. Rendimiento de productos obtenidos de pirólisis térmica de diferentes polímeros sintéticos en distintos tipos de reactores para diferentes temperaturas y tiempos de residencia. * El tiempo de residencia se refiere al tiempo de permanencia de los volátiles dentro del reactor. NA: No Aplicable. ND: No Detectado. NI: No Indicado. Btc: Reactor batch, FxB: Reactor de lecho fijo. FzB: Reactor de lecho fluidizado.

Los resultados reportados por los pioneros estudios de Madorsky [70], [88]–[90] y van Krevelen [52] ya ilustran estas grandes variaciones; en efecto, hicieron esfuerzos considerables para clasificar los polímeros sintéticos de acuerdo a sus mecanismos de degradación y distribución de productos. De acuerdo a esta clasificación, el polietileno (PE) y el polimetil-metacrilato (PMMA) – ambos polímeros vinílicos – son representantes simbólicos del mecanismo de degradación aleatoria y de la despolimerización o *unzipping*, respectivamente [52]. Por esto en este trabajo se analizará la cinética de descomposición de cada uno de estos polímeros sintéticos extremos, junto con la del PET, un poliéster representativo con alto contenido de oxígeno que sigue un mecanismo de degradación diferente.

No deja de ser importante también el gradiente de temperatura que se forma dentro del reactor y dentro de las partículas del reactante, factores que dependen del modo de transferencia de calor (i.e., convección, conducción o radiación) y por tanto, del tipo de reactor. Para caracterizar el régimen de transferencia de calor se usa convenientemente el número adimensional de Biot (razón entre la resistencia a la transferencia de calor intrapartícula vs. interfacial); así, con un número de Biot $< 0,1$ y una tasa de calentamiento baja, se está en presencia de régimen cinético, donde el gradiente de temperatura dentro de la partícula – así como la diferencia de temperatura entre el reactor y la partícula – es despreciable [91], [92].

En este trabajo se utilizó un reactor de lecho fijo, en el cual predominan la convección y la radiación – con un coeficiente de transferencia de calor de 10

[W/m²K] (ver **sección 4.2** y **Anexo 2**). El tiempo de residencia de los sólidos en este caso fue mucho mayor al tiempo de residencia de los volátiles y la tasa de calentamiento varió entre 5 y 50°C/min. Como se analizó la volatilización del sólido solamente, las reacciones secundarias que pueden haber ocurrido en la fase gaseosa (durante el escape de los gases de la zona caliente) no tienen mayor importancia. Aunque sí tienen importancia las reacciones secundarias ocurridas dentro de las partículas – cuyo efecto es más significativo para tamaño de partícula mayor, como bien lo estudiaron Lehrle y sus colaboradores [93] [94] [95] –, su influencia se minimizó procurando un número de Biot < 0,1 (mediante pequeños tamaños de partícula y un calentamiento lento).

2.2 Cinética

Antes de analizar la cinética de la descomposición térmica de los polímeros sintéticos – y compararla con la de los polímeros naturales – es preciso recordar las teorías en las cuales se fundamenta. Por un lado, está la teoría del estado de transición, que ofrece una idea conceptual del camino de menor energía que deben seguir los reactantes para transformarse en productos; y por otro lado, la teoría de colisiones, relacionada con el choque de las moléculas reaccionantes [96].

Considérese que se tiene la siguiente reacción química:



donde A y B son los reactantes, C y D los productos, y las letras en minúsculas son los coeficientes estequiométricos respectivos de cada compuesto (negativos para los reactantes y positivos para los productos).

Se define *el grado de conversión X* – propiedad extensiva propia de la reacción – como:

$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} = 1 - \frac{n_i}{n_{i0}} \quad (2)$$

donde n_i es el número de moles del reactante i durante el transcurso de la reacción; n_i^0 es la cantidad inicial de moles del compuesto i . Como la conversión depende de la cantidad inicial del reactante limitante, debe existir un valor X_{max} . Así, se puede definir también la *conversión fraccional*:

$$f = \frac{X}{X_{max}} \quad (3)$$

Luego, se define la velocidad de reacción r como:

$$r = -\frac{dC_i}{dt} = -\frac{1}{m_s} \frac{dm_s}{dt} = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

Para reacciones heterogéneas que interesan aquí, m_s es la masa instantánea (residual) del reactante sólido. A su vez,

$$r = kF(c_i) \quad (5)$$

donde k es la constante de la velocidad y $F(c_i)$ es función de las concentraciones de reactantes que, para reacciones complejas, puede depender de la temperatura.

La constante de velocidad normalmente sólo depende de la temperatura y se la relaciona con la expresión empírica de Arrhenius [97]:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6)$$

con A : factor pre-exponencial, E_A : energía de activación, R : constante universal de los gases, y T es la temperatura absoluta.

La relevancia de definir correctamente la expresión para la velocidad de reacción radica en su uso para el diseño de reactores químicos. Al hacer la integración con respecto al tiempo, esta expresión debería poder predecir el rendimiento y selectividad de productos y es de gran utilidad para calcular el volumen del reactor.

Según la ecuación (1) los reactantes A y B deben pasar por un “camino” óptimo – desde el punto de vista energético – para transformarse en los productos C y D (ver **Figura 10**). Este camino se conoce como la *coordenada de reacción*.

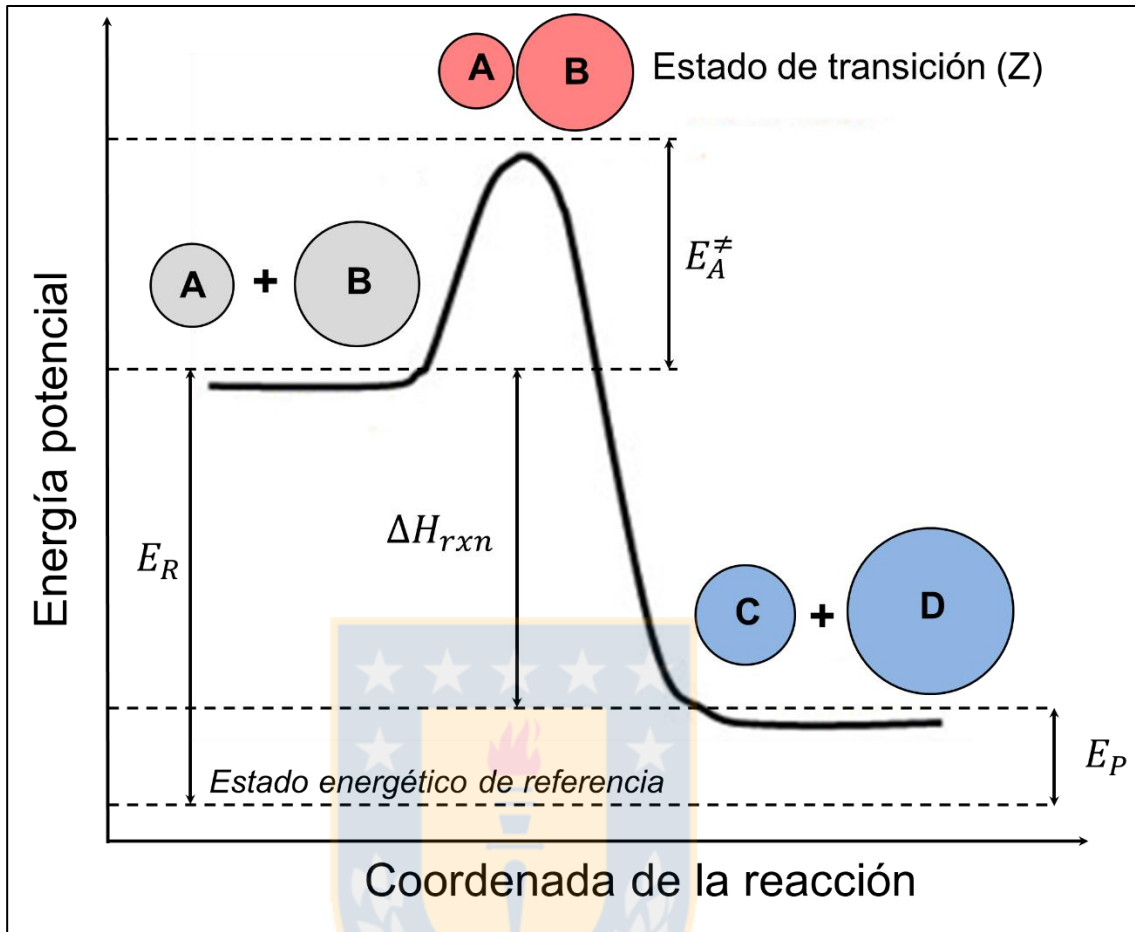


Figura 10. Diagrama de energía para una reacción exotérmica de una etapa simple. Fuente: Elaboración propia.

Así, la estructura de mayor energía que se presenta a lo largo de este “camino” o coordenada de reacción se conoce como el *estado de transición (Z)*. La diferencia de energía entre los reactantes y los productos es la energía (o entalpía) de reacción ΔH_{rxn} (la cual se relaciona con la energía de los enlaces rotos y formados durante la reacción); las energías E_R y E_P caracterizan a los reactantes y productos, respectivamente, en relación a un estado de referencia. Para que la reacción se lleve a cabo debe superarse la barrera energética entre

los reactantes y el estado de transición Z; a esta barrera se le conoce como *energía de activación* E_A^\ddagger . En la **Figura 10** se representa una reacción exotérmica de derecha a izquierda [96].

La teoría del estado de transición se sustenta en el supuesto de que existe un equilibrio entre los reactantes y el estado de transición: $A + B \leftrightarrow Z \rightarrow C + D$, con c_Z , y que, por lo tanto, la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$r = \nu c_Z \quad (7)$$

Corresponde a la “constante cinética” de la etapa controlante (con la frecuencia ν representando el número de estados de transición que cruzan la barrera energética por unidad de tiempo y c_Z es la concentración del intermediario que representa el estado de transición.

Teniendo en cuenta que la constante de equilibrio K_0^\ddagger y la correspondiente energía de Gibbs son:

$$K_0^\ddagger = \frac{c_Z}{c_A c_B} \quad (8)$$

$$RT \ln(K_0^\ddagger) = -\Delta G^{0\ddagger} = -\Delta H^{0\ddagger} + T\Delta S^{0\ddagger} \quad (9)$$

la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$r = \nu \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right) c_A c_B \quad (10)$$

$\Delta S^{0\ddagger}$ y $\Delta H^{0\ddagger}$ son la entropía y la entalpía de activación, respectivamente. La frecuencia ν representa la vibración de “descomposición” del estado de transición

independiente del sistema molecular: $v = k_B T/h$, donde k_B es la constante de Boltzmann y h la constante de Planck.

Aunque esta expresión cinética no es útil para predecir directamente la distribución de productos – $\Delta S^{0\ddagger}$ y $\Delta H^{0\ddagger}$ son difíciles de encontrar – es muy instructiva para entender el problema conceptual. Así, para que la reacción se lleve a cabo, debe superarse una barrera de energía libre, i.e., deben darse una entalpía y entropía de activación adecuadas. De este modo, si la entalpía es baja, la entropía debería tener un valor negativo alto para favorecer la reacción; y al contrario, si es alta, la reacción se favorecerá si la entropía tiene un valor positivo grande (ver ecuación 10). Por lo tanto, la evolución de la reacción no dependerá solamente de la energía (entalpía), sino también de la configuración molecular que se alcance (cambios en la entropía) [96].

Por su parte, la teoría de colisiones complementa la teoría de estado de transición: sólo las moléculas de los reactantes con una energía suficiente para reaccionar son capaces de formar los productos luego de chocar entre ellas. Para compatibilizar ambas teorías se introduce una probabilidad P , con un valor entre 0 y 1. Este “factor P ” representa las colisiones efectivas, tanto con la suficiente energía como con la adecuada entropía de activación, i.e., con el ordenamiento de las moléculas en el estado de transición [96].

Ahora, si se toma en cuenta la ecuación 10 para una reacción de primer orden, se tiene que:

$$r = v \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right) c_A \quad (11)$$

donde se puede identificar la constante de reacción k como una frecuencia (1/s):

$$k = v \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right) \quad (12)$$

Considerando que la dependencia de la temperatura de $\exp\left(\frac{-\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right)$ es mucho mayor que la de $v \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right)$, entonces, la expresión (14) tiene la misma forma que la ecuación (6) de Arrhenius. Por lo tanto, se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$A = v \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \quad (13)$$

$$E_A = \Delta H^{0\ddagger} \quad (14)$$

En muchos casos se da que el estado de transición para una reacción unimolecular tiene una estructura parecida a la del reactante, que se diferencia en que uno de sus enlaces, pronto a romperse, es más largo. Para estos casos se esperaría que $\Delta S^{0\ddagger} \cong 0$ y por lo tanto, que:

$$A \cong \frac{k_B T}{h} \quad (15)$$

es decir, que el factor pre-exponencial sea equivalente a la frecuencia universal dada por la teoría del estado de transición [96].

Ahora, cuando hablamos de pirólisis de polímeros nos referimos a un amplio rango de reacciones unimoleculares y bimoleculares que ocurren en paralelo y

en serie. El estudio de la cinética de estas reacciones se puede realizar mediante la volatilización del polímero (mediante un análisis termogravimétrico, por ejemplo); en este caso la reacción se simplificaría a:



donde P se refiere al polímero (reactante) y V a los productos volátiles liberados durante la pirólisis.

De este modo, el grado de conversión α , o en algunos estudios conocido como X, se define como:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (17)$$

donde m_i es la masa inicial, m_f es la masa final y m la masa en el tiempo t.

Y, de la misma forma que para la ecuación (1), la velocidad de reacción para este caso se escribe como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (18)$$

donde A es el factor pre-exponencial, E_A es la energía de activación aparente y $f(\alpha)$ es la función de conversión que representa el modelo de la reacción usado y depende del mecanismo de la reacción [21]. Vyazovkin *et al.* (2011) [20] resumieron las funciones de conversión posibles en 3 tipos: (i) aceleradas, (ii) desaceleradas, y (iii) sigmoideas, las cuales se pueden representar con las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$f(\alpha) = n\alpha^{(n-1)/n} \quad (19a)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (19b)$$

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} \quad (19c)$$

Aunque a veces se analicen la termodinámica y la cinética de una reacción de manera independiente – la primera con respecto a la estabilidad de la reacción mediante el cálculo de la energía libre, y la segunda a la reactividad mediante la velocidad de reacción – ambas están muy relacionadas. En efecto, la teoría del estado de transición se basa en la estabilidad de un sistema de equilibrio. Así también, existen diferentes relaciones muy útiles entre un parámetro cinético y otro termodinámico que pueden ayudar a definir la ecuación correcta para una velocidad de reacción, factor clave para el diseño del reactor [96]. Por ejemplo, una de las relaciones más generales y fundamentales es el Principio (semi-empírico) de Evans-Polanyi [98]. Se trata de una relación lineal entre la energía de activación y la entalpía de reacción para una familia de reacciones. Es decir, para una serie de reacciones (por ejemplo, las del tipo $A - B + X \cdot \rightarrow A \cdot + B - X$) se cumple la siguiente relación [99]:

$$E_A = E_0 + \alpha \Delta H_{rxn} \quad (20)$$

donde E_0 es la energía de activación de una reacción de referencia, y ΔH_{rxn} es el cambio de entalpía de reacción entre las reacciones de la serie. Representado en forma gráfica, este principio dice que la energía de activación aumenta en un factor α cuando la reacción se vuelve más endotérmica (y vice-versa) [99] (ver **Figura 11**).

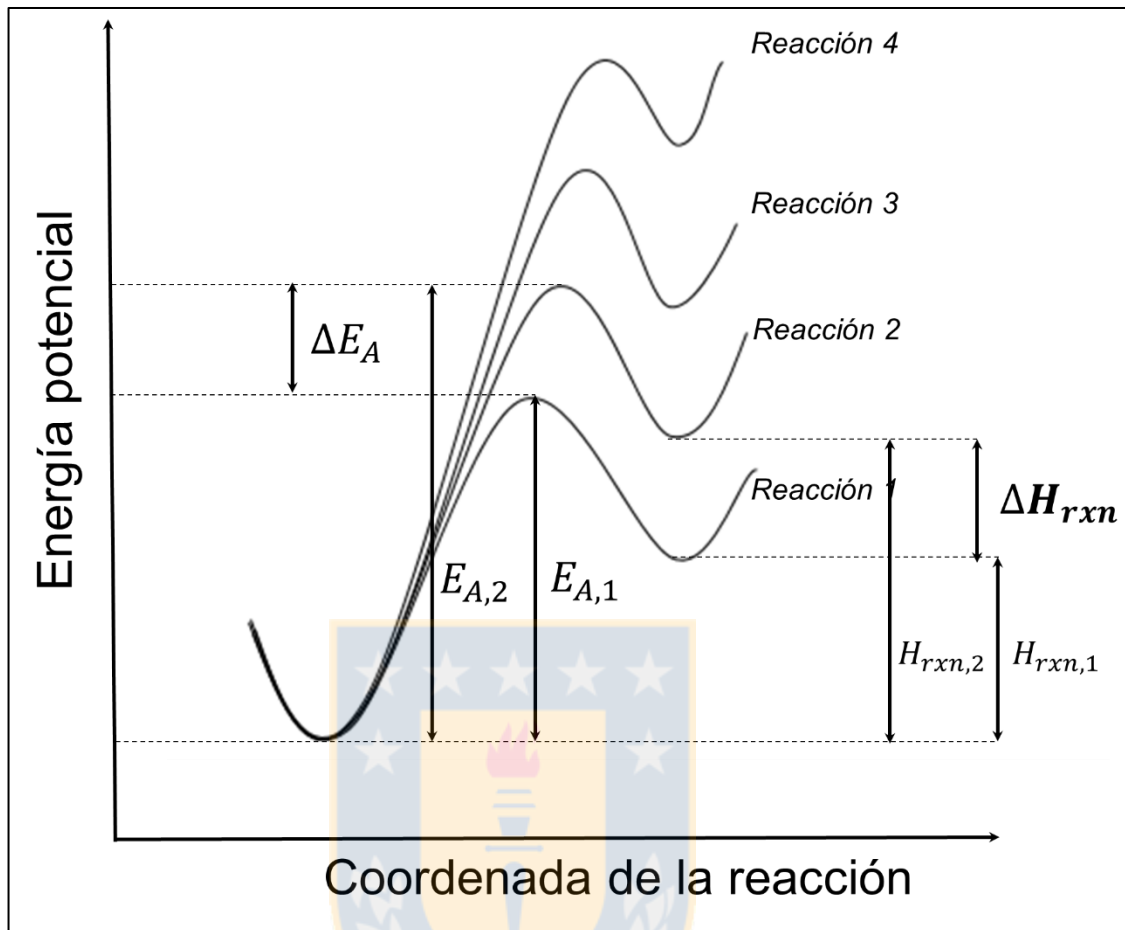


Figura 11. Diagrama de energía con la representación del Principio de Evans-Polanyi. Fuente: Adaptado de [96].

Siguiendo con el tema de interés más específico de este trabajo, el estudio de la velocidad de reacción de la descomposición térmica de hidrocarburos – mediante la determinación de la energía de activación – tiene una larga y distinguida historia que puede ayudar a comprender la cinética de reacción de la descomposición de los polímeros sintéticos. Así por ejemplo, los trabajos de Rice [100] y de Kossiakov [13] entregan algunas ideas básicas: la descomposición térmica de alcanos comienza con la ruptura homolítica del enlace más débil – en

este caso el enlace C-C con una energía de 335-356 kJ/mol vs el enlace C-H con 385-410 kJ/mol, dando paso a una serie de reacciones radicalarias (o de radicales libres) en cadena [100], [101].

En una misma molécula, el enlace C-C de un carbono terciario es más débil que el de un carbono primario, ya que los carbonos terciarios son más estables que los carbonos primarios (se estabilizan por resonancia). Los radicales libres así formados reaccionan rápidamente, formando nuevos radicales libres mediante reacciones de propagación o moléculas estables mediante reacciones de terminación. Las reacciones de propagación generalmente se dan por abstracción de hidrógeno (u otro grupo) intra o intermolecular [13] seguidas por rompimiento del carbono β y las de terminación por dimerización o desproporción, como se muestra a continuación [99]:

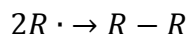
(i) Iniciación:



(ii) Propagación:



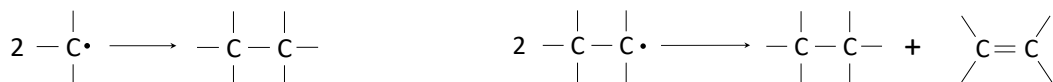
(iii) Terminación:



(Comúnmente dimerización y/o desproporción¹)

El trabajo de Aris y Gavalas (1966) [102] es de particular interés. Los autores establecieron las bases matemáticas para resolver las ecuaciones resultantes de un análisis termodinámico, estequiométrico y cinético de un conjunto de reacciones ocurridas con una mezcla de infinitos compuestos (hidrocarburos), como por ejemplo en la polimerización o en el craqueo. Quizá uno de sus mensajes más relevantes fue el uso de agrupaciones de componentes (*lumping method*) para un análisis más eficiente. Es un hecho ineludible que la complejidad química del proceso de pirólisis hace difícil la selección del método cinético apropiado; tal método debe mantener un balance juicioso entre la confiabilidad fisicoquímica y la dificultad matemática, y es de trascendental importancia, ya que un método puede entregar valores de parámetros cinéticos muy diferentes a otros [103]. Frente a este problema, Vyazovkin *et al.* (2011) recomendaron el uso de diferentes métodos para un mismo estudio, aunque dijeron que “obteniendo la dependencia de E_A con α [mediante un método iso-conversional] es por sí mismo suficiente para hacer predicciones cinéticas” [20]. En efecto, el uso de métodos iso-conversionales (libres de modelo) permite

¹ Las reacciones de dimerización y de desproporción son respectivamente:



calcular valores más confiables para la energía de activación de un proceso de degradación térmica de materiales complejos, ya que “presentan un compromiso afortunado entre los tratamientos cinéticos de una sola etapa tipo Arrhenius y los frecuentes procesos cuya cinética incluye múltiples etapas” [104].

Ahora, al considerar específicamente la cinética de pirólisis de polímeros se deben aclarar tanto sus propósitos como sus conceptos básicos. Su modelamiento va desde una sola reacción de su descomposición térmica de primer orden hasta cada una de las reacciones de formación de sus muchísimos productos (trabajo tedioso que suele ser prácticamente imposible). La larga trayectoria que tienen los estudios de la cinética de pirólisis de carbón y de biomasa es instructiva. Al respecto, Scaroni *et al.* (2012) dan un buen consejo para el caso del carbón: “un modelo cinético razonable desde el punto de vista físico y adecuado matemáticamente se basa en la jerarquía de las energías de enlace”, en el cual “la pirólisis se asume que consiste en [un proceso] con un gran número, i , de reacciones químicas independientes, las cuales representan la ruptura de varios enlaces dentro de la estructura [del polímero]” [33]. Luego de esta explicación, los autores definen las ecuaciones del modelo (de distribución de energías de activación o DAEM):

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i(V'_i - V_i) \quad (21)$$

donde k_i es la constante de velocidad para la reacción i (que tiene la forma de la ecuación de Arrhenius), V_i la fracción de productos volátiles eliminados en el tiempo t para la reacción i , y V'_i la cantidad total de volátiles presentes en el

polímero. El número de reacciones se asume que es suficientemente grande como para permitir que las energías de activación se expresen según una distribución gaussiana:

$$f(E_A) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(E_A - E_{A,0})^2}{2\sigma^2}\right], \text{ con } \int_0^\infty f(E) dE_A = 1 \quad (22a \text{ y } b)$$

donde $E_{A,0}$ es la energía de activación media y σ su desviación estándar.

El término $f(E)dE$ representa la fracción de volátiles que tienen una energía de activación entre E_A y $E_A + dE_A$:

$$\frac{dV'}{V'} = f(E_A) dE_A \quad (23)$$

Entonces, combinando las ecuaciones 23 a 25 e integrando en todo el rango de valores de E_A , la cantidad total de volátiles que quedan en el polímero es:

$$\frac{V' - V}{V'} = \int_0^\infty \left(\exp\left(-\int_0^t k dt\right) f(E_A) dE_A \right) \quad (24)$$

Frente a importantes variaciones en los valores de las constantes de velocidad para el carbón recogidas de la literatura, los autores establecieron que “pueden ser atribuidas al hecho de que las constantes no habrían sido comparadas bajo el mismo nivel de conversión” [33]. El trabajo de Szladow y Given (1981) [105] – y más tarde el de Radovic *et al.* (1985) [106] – ayudan a aclarar este asunto, pues efectivamente mostraron que la energía de activación aparente en la pirólisis de carbón varía con el nivel de conversión. Esta sencilla conclusión hace que la comparación entre la cinética de pirólisis de polímeros naturales y la de

polímeros sintéticos sea particularmente interesante; por ejemplo, al observar las diferentes estructuras de cada uno de estos polímeros (ver **Figura 5** y **Figura 6**), uno esperaría que la energía de activación varíe con el grado de conversión en mayor grado para los polímeros naturales que para los sintéticos. Para llevar a cabo esta comparación, el método iso-conversional de Friedman es especialmente útil, ya que entrega la distribución de las energías de activación vs la conversión (por ejemplo, ver Carrier et al. (2016) [107] para la biomasa).

La literatura sobre la cinética de pirólisis de biomasa también ofrece algunas ideas útiles. De las dos revisiones sobre este tema recientemente publicadas [103], [108], se percibe una discordia entre los investigadores con respecto a los valores de los parámetros cinéticos (E_A , A , $f(\alpha)$). Si bien es cierto que la biomasa es una materia prima bastante más compleja – y más variada – que el carbón y los polímeros sintéticos, esto no justifica plenamente la divergencia en los valores de energía de activación obtenidos por diferentes autores. Frente a esta realidad, Di Blasi (2008) concluyó que “la gran divergencia en las predicciones es causada por el tipo de combustible [o materia prima], el procesamiento matemático de los datos y por posibles errores en las mediciones”; además, propuso que los mecanismos de reacciones agrupadas (*lumped-reaction mechanisms*) fueran analizados con especial consideración, ya que “pueden ser muy útiles para el diseño de diferentes tipos de reactores” [108]. White *et al.* (2011) hicieron un análisis aún más profundo de la cinética de descomposición de biomasa, pero concluyeron, en un tono pesimista, que “el caos de la cinética de reacción del estado sólido se ha extendido sobre la comunidad de pirólisis de biomasa” [103].

Además, señalaron el hecho evidente de que “el mecanismo exacto de la pirólisis de biomasa sigue siendo un misterio”, al mismo tiempo indicaron que “en última instancia, la comunidad (...) puede llegar a tener que investigar con más detalle los difíciles sistemas de reacción de forma individual para desarrollar las ecuaciones de velocidad específicas para cada una de ellas”. Pero las lecciones aprendidas en los análisis de la pirólisis de carbón [33], [54] y de biomasa [108], que a su vez se derivan de esfuerzos para racionalizar la cinética de pirólisis de hidrocarburos [102], apuntan en una dirección opuesta: dada la complejidad de las estructuras de los reactantes y a la multiplicidad de reacciones consecutivas y paralelas, es más prometedora – y más rentable (en tiempo) – una metodología basada en el análisis de agrupaciones químicas o en una estadística consecuente. Por lo tanto, el enfoque básico para la cinética de la pirólisis de polímeros es en realidad bastante sencillo: o bien se basa en la formulación de modelos mecanísticos muy detallados y se hace un esfuerzo para dar a los parámetros ajustables un sentido físico, además de su buena capacidad de predicción de comportamiento experimental [109], o bien se adopta un análisis usando agrupaciones de parámetros [110]–[115] que permite desarrollar “representaciones matemáticas de la cinética química que mantienen las características más importantes del esquema completo, pero con una mayor eficiencia computacional y un reducido número de variables” [113].

Considerando la conclusión de Szladow y Given (1981) [105] para carbones minerales – aplicable también a otros polímeros – de que la energía de activación varía con la conversión, el análisis de este parámetro es de vital

importancia para tener un acercamiento preliminar a la cinética real del proceso de pirólisis. Vyazovkin *et al.* (2006) argumentaron incluso que “el modelo de reacción y el factor pre-exponencial determinados experimentalmente son deficientes en significado físico”, recalcando las ventajas de los métodos “libres de modelo” [104] (iso-conversionales, ver **sección 4.3**). Así, como el modelo de reacción definido en un análisis cinético depende del buen ajuste entre los datos experimentales y alguna ecuación pre-definida, notaron que “encontrar el modelo matemático que mejor se ajuste de ninguna manera es suficiente para determinar el mecanismo de reacción respectivo al proceso en cuestión”. Del mismo modo, aclararon con firmeza también que, debido a las grandes variaciones del factor pre-exponencial dentro de un mismo proceso (que puede ser de varios órdenes de magnitud), su valor experimental “no entrega ninguna interpretación [física] significativa”. Por lo tanto, el cálculo de la energía de activación en función de la conversión es necesario – y algunas veces, suficiente – para indagar acerca de la cinética del proceso de pirólisis de polímeros y para obtener alguna predicción útil; más todavía, los autores agregaron que “el análisis de la dependencia de la energía de activación de la conversión podría sugerir algunas pistas muy útiles sobre las energías de activación de los pasos individuales como del mecanismo de reacción [en general]” [104].

Al enfrentarnos con la evidente complejidad de las múltiples reacciones paralelas y consecutivas que ocurren en la pirólisis de los polímeros sintéticos, surge la tentación de simplificar el proceso modelándolo como una reacción de primer orden del material original (ignorando su estructura química) o considerarlo en

todos sus detalles como si se tratara, por ejemplo, de la combustión de gas natural, cuyo mecanismo de reacción detallado involucra 325 reacciones elementales con 53 especies diferentes (GRI-Mech 3.0 [116]). Moldoveanu (2005) [117], por ejemplo, ha esbozado la cinética de primer orden para la pérdida de peso en la pirólisis de polímeros sintéticos – lo que también se ha aplicado para el caso del carbón mineral [118] y la biomasa [103] –, pero cautelosamente indicó que este análisis “entrega solo una aproximación” y “podría conducir a resultados errados”, pues podría cubrir etapas importantes del proceso. Estos modelos son convenientes y útiles para comparar las tasas máximas de descomposición y la estabilidad térmica relativa entre polímeros. En la **Figura 12** se muestra un ejemplo. Se observa en general que la pirólisis de polímeros sintéticos tiene una energía de activación aparente mayor que la de polímeros naturales (mayor pendiente en las curvas de $\ln(k)$ vs $1/T$). Por ejemplo, Koptelov *et al.* (2012) [119] indicaron que “los valores publicados para las energías de activación varían entre 100 y 335 kJ/mol” para la pirólisis de PMMA y “entre 84 y 330 kJ/mol” para la de PE, mientras que el factor pre-exponencial correspondiente “difiere en muchos órdenes de magnitud” y agregaron también que existen “dispersiones igualmente considerables” para otros polímeros; entonces, como una posible solución ante esta dispersión de los datos, los autores propusieron “un modelo estadístico basado en rupturas aleatorias de enlaces C-C de la estructura del polímero, pudiendo describir cuantitativamente un proceso general tomando en cuenta algunos factores físicos y características de las muestras iniciales”. Justamente, en un estudio cinético de la pirólisis de

PS, Sánchez-Jiménez *et al.* 2013 [120] concluyeron que “un modelo de ruptura de cadena es más apropiado que uno de primer orden”.

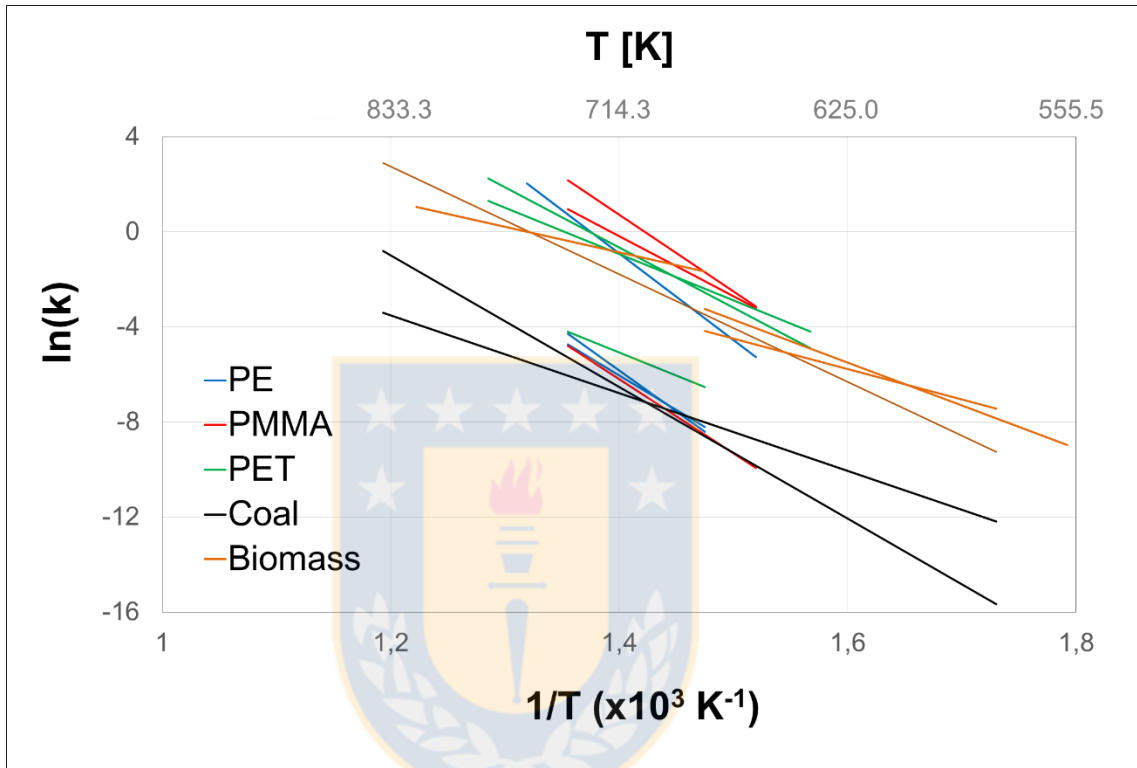


Figura 12. Diagrama de Arrhenius para datos experimentales de pirólisis de algunos polímeros naturales y sintéticos siguiendo modelo de primer orden. Fuente: Elaboración propia.

2.3 Interpretaciones mecanísticas

Se reconoce que la descomposición térmica de los polímeros sintéticos sigue el mecanismo de reacción en cadena de radicales libres, bien estudiado para el caso de pirólisis de hidrocarburos [121], [122] y carbón [123]–[125]. Se trata de la siguiente secuencia bien establecida [65], [126], [127]: i) iniciación, ii)

propagación, y iii) terminación (ver **sección 2.2**). Pero también – quizás en menor medida – es preciso tomar en cuenta los procesos a escala molecular (e.g., reacciones inter e intramoleculares de tipo Diels-Alder). Las reacciones de iniciación usualmente se describen como procesos de ruptura homolítica de enlaces; se clasifican normalmente como i) ruptura aleatoria en C- β y ii) ruptura de enlaces desde un extremo de la cadena. Estas reacciones elementales conducen a una serie de reacciones de propagación, las que no se producen solamente mediante la transferencia intra- e intermolecular de hidrógeno, sino también por reacciones de ruptura adicional de enlaces (e.g., ruptura de C- β en el extremo de la cadena, despropagación, despolimerización o *unzipping*) y reacciones de recombinación radicalaria (i.e., polimerización, entrecruzamiento).

En la **Figura 13** se muestra un esquema general de estas reacciones para el caso de polímeros sintéticos vinílicos (como PE y PMMA). La ruptura homolítica de enlaces covalentes C-C en un extremo o en cualquier región de la cadena forma dos radicales libres (reacciones 1 y 2). Con estos radicales se genera una serie de reacciones de propagación en cadena; cuando los grupos laterales X e Y tienen átomos de H disponibles, se favorece su transferencia intra o intermolecular (reacciones 3 y 4, respectivamente) [47].

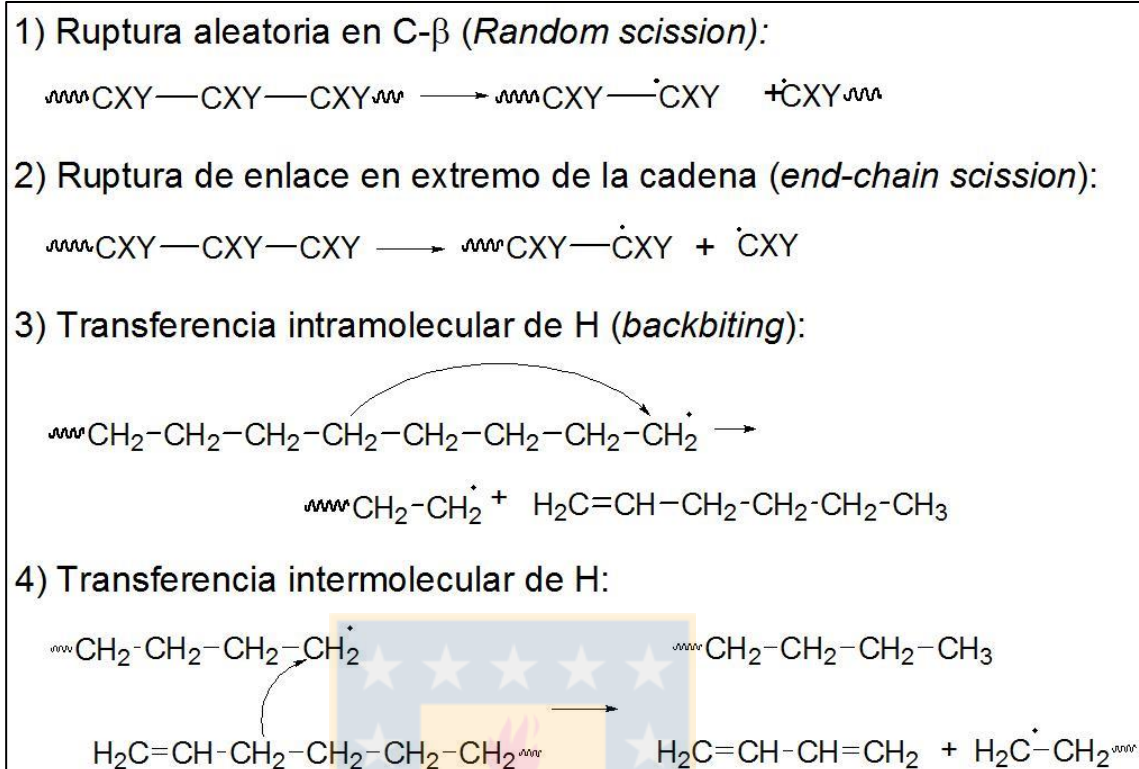


Figura 13. Esquema general de mecanismo de reacciones de iniciación (random scission y end-chain scission) y de propagación (Transferencia intra- e intermolecular de H). Fuente. Adaptado de [47].

Finalmente, las reacciones de terminación (i.e., reacciones de recombinación y desproporción; ver **sección 2.2**) contribuyen a eliminar los intermediarios muy reactivos, a la finalización de la descomposición del polímero y a la formación de los productos estables [47].

Además de los mecanismos de radicales libres, pueden ocurrir reacciones moleculares clasificadas comúnmente como “reordenamientos moleculares” [65], así como reacciones de entrecruzamiento molecular y/o de condensación, que producen compuestos de mayor peso molecular. La secuencia y el grado en

que estas reacciones se llevan a cabo varían de acuerdo al estado físico del compuesto (i.e., fase gaseosa, fundida o sólida); así, por ejemplo, la ruptura homolítica de enlaces será menos rápida en fase líquida que en fase gaseosa debido al “efecto de jaula”² [65]. En particular, Murata *et al.* (2004) notaron que la ruptura aleatoria del enlace C-C en la pirólisis de PE ocurre principalmente en la fase líquida y la ruptura en el extremo de la cadena en la interfaz líquido-gas [44]. La estabilidad de los radicales se ve reflejada en su nivel de energía (mayor energía, menor estabilidad), el cual depende de los átomos/grupos que los componen. Los carbonos terciarios son más estables que los secundarios, y éstos a su vez más estables que los primarios ($C3^{rio} > C2^{rio} > C1^{rio} > \cdot CH_3$); los radicales alilos y bencilos son más estables que los alquilos por efectos de conjugación; o los radicales con un grupo C=O (receptor de electrones) o RO (donante de electrones) estabilizarán el radical disminuyendo su nivel de energía [65]. También los radicales se estabilizan por efectos estéricos cuando tienen uno o más grupos de alto peso molecular o ramificados. Estas consideraciones generales servirán de base para el análisis de la reactividad de polímeros sintéticos en la **sección 5.3**.

² Este efecto se da cuando los radicales libres quedan cubiertos por las moléculas del líquido que los contiene como “encerrados en una jaula”. Por tanto, este efecto hace más difícil el desarrollo de la reacción radicalaria.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Tomando en cuenta lo descrito en los capítulos precedentes, en este trabajo se busca relacionar la estructura química y la reactividad de polímeros sintéticos y naturales en su proceso de pirólisis. En este sentido, la comparación cinética de materiales plásticos – más simples que la biomasa y el carbón – debiera conducir a conclusiones útiles para el estudio de polímeros naturales y, a su vez, la gran riqueza de estudios cinéticos de polímeros naturales debería ayudar a comprender mejor el comportamiento de los primeros.

En términos más concretos, se tienen las siguientes hipótesis:

- (1) Al suponer el rompimiento de enlaces en orden de su fuerza creciente, se espera que las energías de activación en función del grado de conversión α se relacionen con las energías de disociación de los principales enlaces químicos del polímero. Esto resultaría en la verificación del Principio de Evans-Polanyi para las reacciones de pirólisis de polímeros sintéticos y naturales. Si esto fuera cierto, los valores resultantes servirán para racionalizar cuantitativamente los modos de descomposición.
- (2) Además, se espera demostrar diferencias significativas entre la pirólisis de polímeros sintéticos y la de polímeros naturales. Una de sus manifestaciones más obvias, que no ha sido analizada hasta ahora en la literatura, es que las energías de activación de pirólisis de polímeros naturales presentan mayor variabilidad temporal y espacial que su contraparte sintética.

Por lo tanto, los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- i) comparar las reactividades relativas de polímeros sintéticos y naturales,
- ii) relacionar las energías de activación representativas de cada polímero con el grado de conversión en un proceso experimental de pirólisis, y
- iii) estudiar la relación entre la reactividad de cada tipo de polímero con su estructura química y así explorar la aplicabilidad del Principio de Evans-Polanyi.



4. METODOLOGÍA

4.1 Selección y preparación de las materias primas

Se seleccionaron tres polímeros sintéticos y dos polímeros naturales. Los polímeros sintéticos se escogieron de acuerdo a su demanda comercial (ver **Tabla 1**) y a su mecanismo de descomposición térmica; todos ellos se compraron en Sigma-Aldrich. Y los polímeros naturales son representativos de la zona sur de Chile; se obtuvieron en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. A continuación se describen estos polímeros:

1) Polietileno (PE), es uno de los polímeros sintéticos más simples y más usados. Se escogió ya que es uno de los plásticos característicos del mecanismo de degradación por ruptura aleatoria o *random scission* (ver **Sección 2.2**). Se utilizó un PE con peso molecular $M_w=35.000$, $M_n=7.700$; y con una densidad de 0,906 g/mL a 25°C. La ficha técnica de este polímero se encuentra en el **Anexo 1.1**.

2) Polimetil Metacrilato (PMMA), es uno de los polímeros sintéticos representativos del mecanismo de degradación de despolimerización (o *unzipping*) (ver **sección 2.2**). Se utilizó un PMMA con peso molecular $M_w=15.000$. La ficha técnica de este polímero se encuentra en el **Anexo 1.2**.

3) Polietileno de Tereftalato (PET), es uno de los poliéster más demandados; se caracteriza por tener un alto porcentaje de oxígeno en su estructura (ca. 33%peso) y un anillo aromático. Se escogió porque tiene una estructura diferente a los polímeros vinílicos (del tipo $-CXY-CXY-$ como el PE y el PMMA) y, por

tanto, un mecanismo de degradación distinto. Se utilizó un PET reforzado con 30% peso de vidrio puro (material muy utilizado en aparatos eléctricos y electrónicos); tiene un punto de fusión entre 250-255°C y una densidad de 1,68 g/mL a 25°C. La ficha técnica de este polímero se encuentra en el **Anexo 1.3**.

4) Carbón sub-bituminoso: es un carbón de grado medio (medianamente maduro; el orden creciente de madurez es: turba < lignito < sub-bituminoso < bituminoso < antracita). Se escogió por ser uno de los carbones representativos de la Región de Magallanes.

5) Pino radiata (*Pinus radiata*): se escogió por ser la especie (de madera blanda) no-nativa del Sur de Chile con mayor demanda comercial (>70%vol). Contiene ca. 43,3% peso de celulosa, 4,2-11,9% peso de hemicelulosa y 32,8% peso de lignina [128].

Todos los polímeros se molieron para alcanzar un tamaño de partícula <106 µm (a excepción del carbón, que se molió hasta un tamaño <73 µm), con el fin de evitar el gradiente de temperatura intrapartícula durante los experimentos de calentamiento. Para esto se realizó lo siguiente:

1) Molienda:

- Los polímeros sintéticos se molieron usando un molino de cuchillo marca IKA modelo MF-10 *Basic* para plásticos, perteneciente al Laboratorio de Materiales Termoplásticos de la Unidad de Desarrollo Tecnológico, de la Universidad de Concepción. Previo a la molienda, las muestras de plásticos se guardaron en

congelador durante un día. La molienda duró ca. 45 min por plástico, interrumpida por períodos de enfriamiento (de ca. 5 min).

- El pino se molió usando un molino de paletas marca IKA modelo A11, perteneciente al Laboratorio de Biocombustibles de la Unidad de Desarrollo Tecnológico, de la Universidad de Concepción, por ca. 10-15 min.

- El carbón se molió en molino de bolas marca *Fritsch* modelo Pulverisette 6 perteneciente al Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Concepción.

2) Tamizado:

- Las fracciones de polímeros molidas se tamizaron en tamiz de 106 μm en el Laboratorio de Carbones y Catálisis del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Para el caso del carbón, se separó una fracción con tamaño de partícula $<73 \mu\text{m}$.

Además, se calculó el número de Biot para asegurar el régimen cinético durante la degradación térmica, de acuerdo a lo sugerido por Lédé *et al.* (2015) [92], en que el número de Biot debe ser menor a 0,1. Para calcular el número de Biot se usó la siguiente ecuación:

$$Bi = \frac{h \cdot L}{k} \quad (25)$$

donde h: coeficiente de transferencia de calor en $W/(m^2K)$ (se utilizó un valor de 10 $W/(m^2K)$ de acuerdo a Carrier *et al.* (2013) [32]); L es el largo característico de la partícula; k es la conductividad térmica en $W/(m \cdot K)$.

4.2 Análisis Elemental y Termogravimétrico

4.2.1 Análisis Elemental

Se realizó un análisis elemental para cada polímero usando el equipo Leco TruSpec 2.5x; se midió el porcentaje en peso de Carbono (C), Hidrógeno (H), Nitrógeno (N) según norma ASTM D5373 y de Azufre (S) según norma ASTM D5016, usando los estándares de referencia para el carbón y EDTA marca LECO n° 502-681 y 502-092, respectivamente para medir C, H y N, y el estándar de referencia para el carbón marca LECO n° 502-671 para medir S; el Oxígeno se calculó por diferencia entre la masa total seca y el porcentaje de los demás elementos y de cenizas. También se midió el porcentaje de humedad y cenizas de cada muestra de acuerdo a norma ASTM E871-82(2013) y ASTM E1755-01(2015), respectivamente. Los análisis se hicieron en el Laboratorio de Carbones y Catálisis del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción mediante la asistencia del Instituto de Investigaciones Tecnológicas (IIT) de la misma Universidad.

4.2.2 Análisis Termogravimétrico

Los experimentos de pirólisis se realizaron por duplicado en el laboratorio del Instituto Europeo de Investigación sobre Bioenergía (EBRI) de la Universidad de

Aston (Birmingham, UK), usando una termobalanza modelo *Pyris 1 TGA* de Perkin Elmer, a excepción de los experimentos de pirólisis de PE que se realizaron en termobalanza Netzsch TG 209 F3 Tarsus previamente calibrada (ver Anexo 6) perteneciente a la Unidad de Desarrollo Tecnológico de la Universidad de Concepción. En la **Figura 14** se muestra un esquema representativo del reactor utilizado en termobalanza *Pyris 1*. Las características técnicas de esta termobalanza se muestran en el **Anexo 2**. Se analizó una muestra de oxalato de calcio puro (Número CAS 5794-28-5), comprado en Sigma Aldrich S.A.; los resultados se compararon con datos de referencia obtenidos en la literatura para verificar la confiabilidad de esta termobalanza (ver **Anexo 3**).

Para los plásticos se usó un programa de calentamiento dinámico desde temperatura ambiente hasta 700°C para 4 tasas de calentamiento diferentes escogidas de acuerdo a la literatura (5, 10, 20 y 50°C/min) – que corresponden a una pirólisis lenta; se escogieron 4 de acuerdo a lo sugerido por Vyazovkin *et al.* (2011) [20] (ver **sección 4.3**), con un factor de 10 entre la mínima y la máxima.

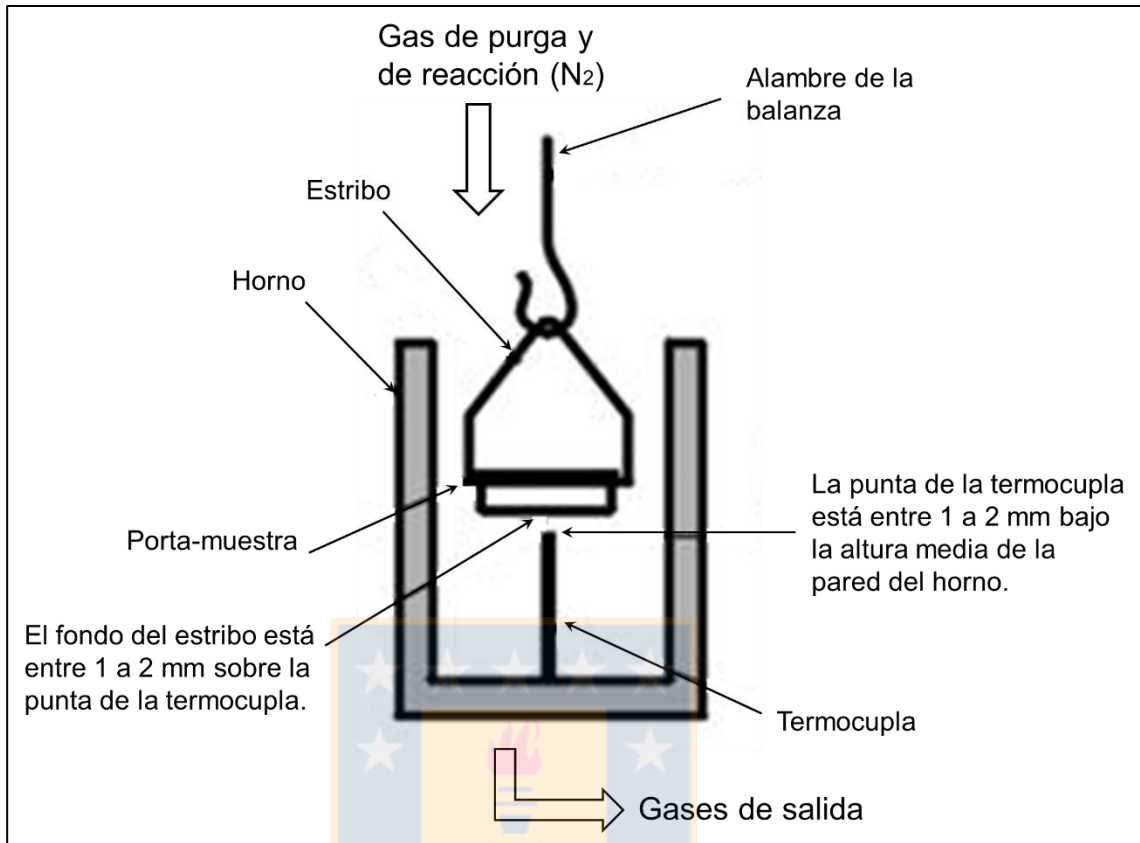


Figura 14. Esquema representativo del reactor de pirólisis usado en termobalanza *Pyris 1 TGA* de Perkin Elmer. Fuente: adaptado de Perkin Elmer.

Para los polímeros naturales, en cambio, el programa de calentamiento usado fue el siguiente: i) calentamiento desde temperatura ambiente hasta 105°C a 15°C/min, ii) isoterma a 105°C por 45 min. (etapa de deshidratación), iii) calentamiento dinámico hasta 900°C a 4 tasas diferentes (5, 10, 20 y 50°C/min), e iv) isoterma a 900°C por 20 min. En ambos casos se utilizó 30 mL/min de N₂ como gas de protección y 50 mL/min del mismo gas como gas de purga de la balanza (un total de 80 mL/min de N₂). Se usaron porta-muestras de cerámica con una capacidad para 60 µL.

Se seleccionó la masa inicial suficiente para minimizar las limitaciones de transferencia de calor y masa (de acuerdo a lo sugerido por el Comité de Cinética de la Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría o ICTAC [20], ver **sección 4.3**). Para esto se realizaron experimentos para 3 masas iniciales con los polímeros con menor conductividad térmica (PMMA y Pino radiata) bajo las tasas de calentamiento extremas, *i.e.*, 5, 10 y 15 mg para los programas dinámicos a 5 y 50°C/min.

4.2.3 Análisis morfológico

Se fotografiaron las partículas de polímeros mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un microscopio marca JEOL modelo JSM-6010LA con magnificación entre 30-3000x y resolución de 0,28 nm, perteneciente a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Concepción.

4.3 Cálculo de energías de activación

Como se indicó en la Introducción (sección 1 y 2), los inconsistentes valores para la energía de activación presentes en la literatura se deben a las condiciones experimentales y también a la elección del modelo cinético como del método de cálculo utilizado, entre otros factores. Como bien recomendaron Vyazovkin y Sbirrazzuoli (2006) [104], el uso de los métodos isoconversionales (libres de

modelo) (ver **sección 4.3.1**) permite calcular valores más confiables para la energía de activación de un proceso de degradación térmica de materiales complejos, ya que “presentan un compromiso afortunado entre los tratamientos cinéticos de una sola etapa tipo Arrhenius y los frecuentes procesos cuya cinética incluye múltiples etapas”. El método diferencial isoconversional de Friedman [129] ha sido probado con éxito para calcular la energía de activación en función del grado de conversión α en la pirólisis de diferentes materiales; se utilizó este método siguiendo la metodología de tratamiento de datos usada por Carrier *et al.* (2016) [107].

Con el fin de realizar un análisis cinético adecuado – y reducir la variabilidad de los valores obtenidos para los parámetros cinéticos, de acuerdo a una de las conclusiones de DiBlasi (2008) [108] – que dé cuenta de la realidad del proceso en estudio, se siguieron las recomendaciones dadas por Vyazovkin *et al.* (2011) [20], algunas de las cuales se resumen a continuación:

(i) Para obtener datos de buena calidad:

- Reducir los errores por efecto de la temperatura: (a) se ha de tener la precaución de que la temperatura medida durante el proceso sea realmente la del polímero, evitando las inconsistencias que podrían venir por la baja conductividad térmica del material. Para ello se recomienda por ejemplo, realizar análisis termogravimétricos (TGA) con diferentes masas de polímeros (5 y 10 mg, por ejemplo) y verificar que las curvas de datos obtenidas sean idénticas. (b) Respecto a esto, para asegurar que se está en régimen cinético (evitando el

gradiente de temperatura intrapartícula), Lédé *et al.* (2015) [92] recomiendan trabajar con un número de Biot $< 0,1$ (tamaños de partículas pequeños, tasas de calentamiento bajas). (c) Verificar que la temperatura de referencia no cambie con la tasa de calentamiento. Se recomienda realizar entre 3-5 programas térmicos para detectar cualquier anomalía en la medición.

- Reducir ruido en los datos: los datos integrales (pérdida de masa, obtenidos en un equipo de TGA) pueden traer ruido y su derivación amplificarlo; para reducirlo se recomienda suavizar las curvas mediante métodos matemáticos específicos (por ejemplo, el de Savitzky-Golay) pero no indiscriminadamente, ya que se corre el riesgo de perder información relevante. También se debe tener cuidado de eliminar los efectos de la fuerza de empuje realizando una corrida experimental tipo control (sin muestra).

- Corridas isotérmicas vs dinámicas: En general, se prefieren las corridas experimentales dinámicas más que las isotérmicas, ya que abarcan fácilmente un mayor rango de temperaturas. Además, la fase dinámica inicial propia de las corridas isotérmicas puede llevar a errores en los cálculos cinéticos. Sin embargo, las corridas isotérmicas son muy útiles para conocer la función de conversión $f(\alpha)$, ya que $k(T)$ es constante (ver ecuación 20 en **sección 2.2**).

4.3.1 Método isoconversional de Friedman

El método de Friedman [129] se basa en el principio isoconversional: la velocidad de reacción depende sólo de la temperatura bajo un grado de conversión constante. Tomando el logaritmo natural de la ecuación empírica de Arrhenius (ver ecuación 18 en **sección 2.2**), este principio se representa matemáticamente como:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{A,\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (26)$$

donde el subíndice α indica que se mantiene constante el grado de conversión e i se refiere a una tasa de calentamiento.

Al respecto, Burnham y Dihn han asegurado que el método diferencial de Friedman es el más confiable y preciso en todos los casos para el análisis cinético de materiales complejos [130]. También el trabajo de Aboulkas *et al.* (2010) [131] para el PE, subraya esto mismo al compararlo con otros métodos isoconversionales, explicando que las energías de activación obtenidas con el método de Friedman “son más confiables que aquellas obtenidas con los métodos de FWO [Flynn-Wall-Osawa] y KAS [Kissinger-Alkahira-Sunose]”, ya que éstos últimos involucran un error sistemático en su cálculo (ambos deben usar una aproximación para sus cálculos integrales). Usando múltiples programas de calentamiento (e.g. diferentes tasas de calentamiento), los métodos isoconversionales pueden describir el proceso que está ocurriendo en un rango de temperaturas acotado y una conversión constante.

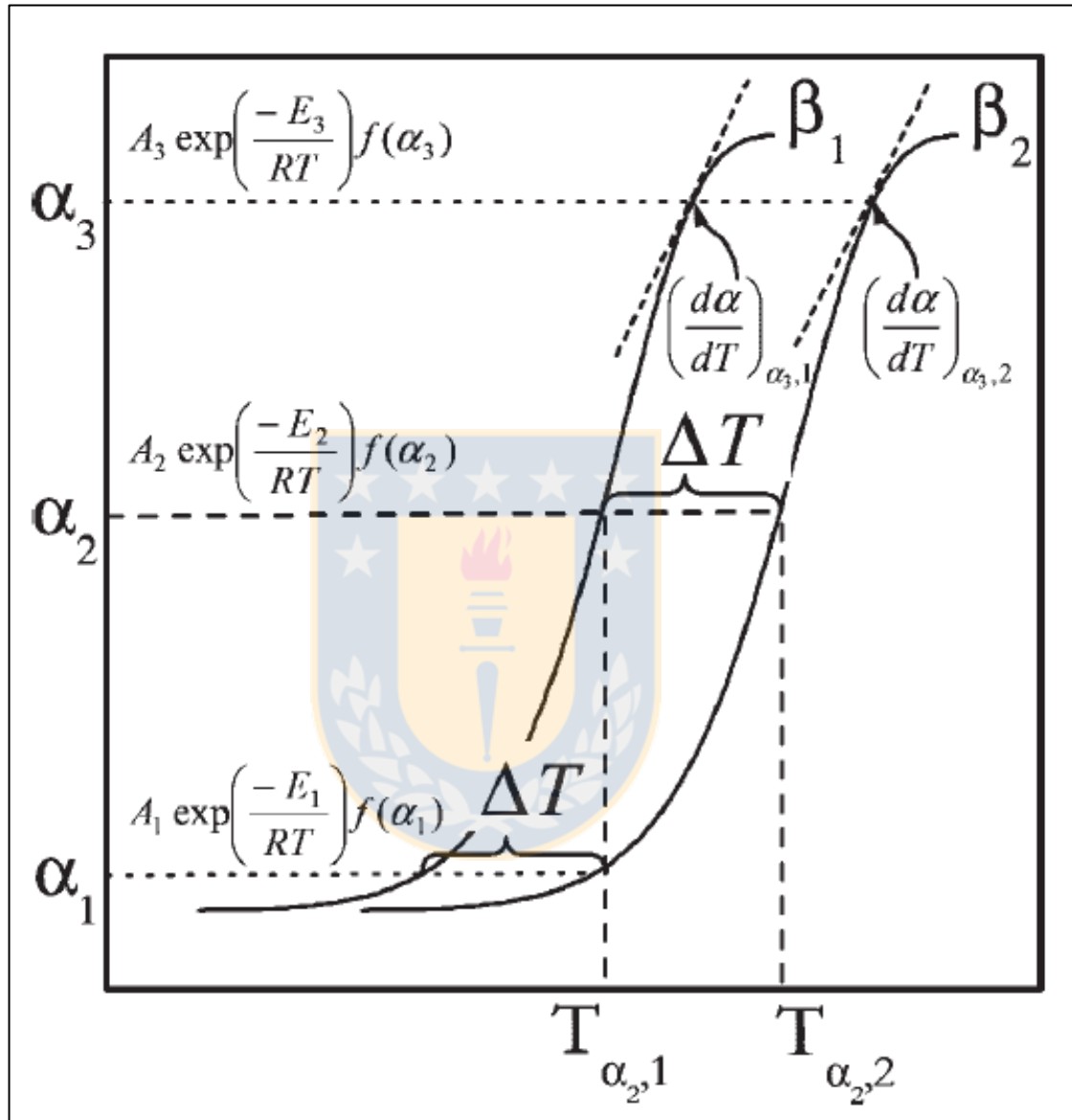


Figura 15. Representación de los métodos iso-conversionales [104]. β : tasa de calentamiento, α : grado de conversión, T : temperatura absoluta, A : factor pre-exponencial, E : energía de activación, $f(\alpha)$: modelo cinético. Fuente: Adaptado de [104].

Vyazovkin y Sbirrazzuoli (2006) [104] explicaron claramente que “el supuesto fundamental de los métodos isoconversionales es que una etapa cinética simple [descrita por la ecuación de Arrhenius] es solamente aplicable a un grado de conversión y a la región de temperaturas relacionada a esta conversión”, y propuso la **Figura 15** para explicarlo.

Se ha de tener en cuenta las sugerencias dadas por Vyazovkin *et al.* (2011) [20] también:

- En todo estudio cinético es conveniente aplicar un método iso-conversional a los datos para conocer cómo varía la energía de activación E_A con el grado de conversión α : si la variación no es significativa, entonces el proceso se puede representar como una etapa simple; de lo contrario, es una evidencia de que el proceso es complejo (varias etapas de degradación). Mediante estos métodos se calcula la energía de activación en función del grado de conversión sin necesidad de acudir a una función de conversión (métodos “libres de modelo”).
- Se recomienda determinar la dependencia de la energía de activación en un amplio rango de α , por ejemplo, entre 0,05-0,95 con un intervalo ($\Delta\alpha$) no mayor a 0,05.

4.3.2 Energías de activación

Para calcular la energía de activación vs el grado de conversión según el método de Friedman antes descrito, se utilizó el programa Matlab versión 2012a y se siguieron los siguientes pasos (tomados de [107]):

1) Las corridas experimentales de análisis Termogravimétrico entregaron los valores de la masa (en mg) para cada temperatura (en °C) y tiempo (en min). Se eliminaron los datos de la etapa de deshidratación de acuerdo a la norma ASTM E1131, la cual recomienda el centro del primer *plateau* como término de la deshidratación (sólo se tomó en cuenta para los polímeros naturales, ya que la humedad presente en los polímeros sintéticos fue despreciable). Se tomaron los datos a partir de la temperatura promedio de este primer *plateau*. La masa inicial se cambió por la masa correspondiente a esta temperatura.

2) Se cambiaron las unidades de los datos: la temperatura de °C a Kelvin, el tiempo de minutos a horas, y se calculó el grado de conversión para cada temperatura de acuerdo a la ecuación 17 (ver **sección 2.2**).

3) Se suavizaron los datos de α mediante el filtro de *Savitz-Golay* para un polinomio de orden 4 y tamaño de marco igual a 101. Con esta suavización se minimizó la magnificación del ruido (que provoca la diferenciación de los datos) y por tanto, se minimizaron los errores de cálculo. También es importante mencionar aquí, que se usó un intervalo de recolección de datos (seleccionado cuidadosamente de acuerdo al tipo de instrumento) óptimo para lograr valores

de energía de activación más confiables y evitar el ruido que se produce cuando es muy pequeño (cada 0,6 s).

4) Se calculó la derivada de α mediante las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1 = \frac{-3\alpha(1) + 4\alpha(2) - \alpha(3)}{2(t(2) - t(1))} \quad (27)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i = \frac{\alpha(i+1) - \alpha(i-1)}{2(t(i+1) - t(i))}, i = 2 \dots (n-1) \quad (28)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n = \frac{-3\alpha(n-2) + 4\alpha(n-1) - \alpha(n)}{2(t(n) - t(n-1))} \quad (29)$$

5) Se eliminaron los valores negativos y nulos, para evitar errores en el cálculo del logaritmo.

6) De acuerdo a la ecuación 26, se calculó el logaritmo de la derivada de la conversión para cada temperatura.

7) Cada un intervalo de α igual a 0,01 se definieron 160 pares de puntos $[\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}, 1/T_{\alpha,i}]$ para cada tasa de calentamiento ($i = 5, 10, 20$ y $50^\circ\text{C}/\text{min}$).

8) Mediante regresión lineal – usando la función *regression* de Matlab – se calculó la pendiente de las curvas construidas por los pares de puntos definidos en 7. La pendiente de la curva es igual a $-E_{A,\alpha}/R$, donde R es la constante universal de los gases (8,314 J/K.mol).

9) Finalmente, la desviación estándar para cada $E_{A,\alpha}$ se determinó de acuerdo a la tradicional aproximación del error estándar en regresión lineal.

4.4 Cálculo de entalpías

Para obtener las entalpías de formación de los grupos presentes en cada polímero, se utilizó el método por contribución de grupos propuesto por Benson y Buss [132]. Éste método propone que una propiedad termodinámica de una molécula se puede estimar sumando el valor respectivo de cada grupo constitutivo de la molécula (como ocurre cuando se calcula el peso molecular de una molécula, por la suma de los pesos individuales de cada átomo). Así, por ejemplo, para calcular la entalpía de formación del n-pentano en estado gaseoso $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$:

(i) se identifican los grupos constitutivos según la nomenclatura de Benson [132], [133].

(ii) se identifican los valores de la propiedad que se está buscando, en este caso, la entalpía de formación en estado gaseoso a 298 K (para esto se utilizó la recopilación de valores hecha por Domalski (1993) [134]).

(iii) finalmente, se suman los valores constitutivos de cada grupo, como se muestra en la **Tabla 6** para el n-pentano.

El valor calculado concuerda con el entregado por la base de datos del NIST (*National Institute of Standard and Technology*) equivalente a -146.8 kJ/mol.

Luego, como la energía de reacción de una reacción radicalaria $A - B \rightarrow A \cdot + B \cdot$, es equivalente a la energía de disociación del enlace roto (BDE), se tiene que:

$$\Delta H_{rxn} = BDE = \Delta H_f(A \cdot) + \Delta H_f(B \cdot) - \Delta H_f(A - B) \quad (30)$$

donde $\Delta H_f(A \cdot)$ es la entalpía de formación del radical libre $A \cdot$ [133].

Tomando como referencia las siguientes reacciones:



se calculó la entalpía de formación del radical usando la ecuación (30) y la energía de disociación del enlace $A - CH_2CH_3$ (o $A - H$) obtenida de la base de datos del Grupo del Prof. Zakarian (Universidad de Santa Bárbara) [135] y los valores entregados por Poutsma (2000) [65] para el radical etilo e hidrógeno.

El detalle de los cálculos se muestra en el Anexo 5.

Tabla 6. Ejemplo de cálculo de la entalpía de formación para el n-pentano mediante método de Benson. Fuente: Elaboración propia.

Grupo	Repetición	Entalpía en fase gas [kJ/mol]	Entalpía total por grupo [kJ/mol]
$C - (C)(H)_3$	2	-42.26	-84.52
$C - (C)_2(H)_2$	3	-20.63	-61.89
Entalpía de formación del n-pentano [kJ/mol] =			-146.41

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización fisicoquímica de polímeros sintéticos y naturales

5.1.1 Análisis elemental

Para comparar la descomposición térmica de los polímeros naturales con la de los sintéticos, conocer la constitución elemental de cada uno de ellos es una tarea primordial. Como se introdujo en la **sección 2.1**, las razones H/C y O/C en el Diagrama de van Krevelen son un primer indicador del comportamiento físico de los polímeros naturales (ver **Figura 4**). Además, la razón H/C indica la disponibilidad de átomos de H que tienen los fragmentos de radicales libres formados para estabilizarse (así, mientras mayor cantidad de átomos de H, los fragmentos de radicales se estabilizarán más rápido y, por tanto, sufrirán menos reacciones secundarias); y también, la razón O/C permite intuir el papel de los átomos de O durante la descomposición (así, por ejemplo, en los polímeros naturales, el O es causante de las reacciones de entrecruzamiento molecular, que confiere un comportamiento termoestable a los polímeros). La presencia de otros heteroátomos, aunque en menor proporción, no deja de ser interesante, como el S, que podría ser causante de enlaces de entrecruzamiento también (tiene la misma cantidad de electrones de valencia que el O). En el caso de los polímeros sintéticos, los heteroátomos (O, S y N) pueden servir como indicadores de la presencia de aditivos e incluso, entregar algunas pistas sobre qué iniciadores se usaron en su síntesis. En la **Tabla 7** se muestran los resultados

del análisis elemental para cada una de las muestras de polímeros estudiados en este trabajo.

Tabla 7. Análisis elemental de las muestras de polímeros estudiados. Fuente: Elaboración propia.

Polímero	PE	PMMA	PET	Carbón	Pino
C (%)^a	84,4±0,4	61,2±0,4	43,4±0,4	55,9±0,2	49,7±0,2
H (%)^a	14,3±0,1	8,4±0,2	3,2±0,1	6,4±0,1	7,1±0,1
N (%)^a	n.d.	0,6±0,2	0,3±0,0	0,8±0,1	0,5±0,1
S (%)^a	0,1±0,0	0,8±0,0	n.d.	0,3±0,0	0,2±0,0
O (%)^{a,b}	1,2±0,5	28,8±0,5	22,2±0,7	13,7±0,6	41,8±0,3
Ceniza (%)^a	0,0±0,0	0,2±0,0	30,9±0,2	23,1±0,2	0,8±0,0
Humedad (%)	0,2±0,0	1,6±0,0	0,4±0,0	16,0±0,1	9,2±0,1

^a Porcentajes en base seca; ^b O%=100-C%-H%-N%-S%-Ash%. n.d.: no detectado.

En general se observa un mayor porcentaje de carbono en los polímeros sintéticos que en los naturales, a excepción del PET que es el polímero con menor proporción de este elemento. Las razones O/C y H/C están dentro de los esperado para cada uno de los polímeros (H/C = 0,11-0,13 y 0,07-0,1%peso, O/C = 0,88-1,03 y 0,24-0,33%peso para el pino [128] [136] y el carbón [137]– [140], respectivamente; las razones teóricas para los plásticos se pueden obtener según la estructura de cada uno, ver en la **Tabla 1**), menos para el carbón que presenta una razón H/C levemente mayor (de 0,11%peso) en este caso. Las trazas de azufre, oxígeno y nitrógeno en los polímeros sintéticos podrían explicarse por la presencia de iniciadores – moléculas comúnmente usadas en los procesos de polimerización por emulsión y radical (típicos en la fabricación

de plásticos) – como una sal de persulfato (con iones SO_5^{2-} o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) y algún peróxido ($\text{R-O-O-R}'$) o compuesto azo ($\text{R}'\text{-N=N-R}$), respectivamente [141], [142]. El porcentaje de ceniza indica la proporción de compuestos inorgánicos presentes en cada muestra de polímeros, y en los polímeros naturales suele ser mucho más variable que en los sintéticos, debido a su origen y muestreo. Así, por ejemplo, el carbón sub-bituminoso (proveniente de la región de Magallanes) presenta un porcentaje de ceniza mayor que lo observado por otros autores (entre 5,5-15,5%peso [137]–[140]) y el porcentaje obtenido para el PET concuerda con el porcentaje de vidrio incorporado en la fabricación (30%peso; ver **sección 4.1**). Así como ocurre en el caso del pino y la biomasa en general [43], la presencia de inorgánicos (vidrio) en el PET podría estar afectando las reacciones de descomposición (mediante un efecto catalítico, por ejemplo), efecto que debería estudiarse en el futuro. Al respecto, Yoshioka *et al.* (2004) [57] indicaron por ejemplo, que los aditivos – como NiO , Fe_2O_3 , Mo , CaCO_3 y ZnO – tienen un efecto fuerte sobre la pirólisis del PET, particularmente catalizando las reacciones de descarboxilación y promoviendo la formación de benceno. El porcentaje de humedad es claramente mayor en los polímeros naturales que en los sintéticos, evidencia de su mayor capacidad higroscópica y porosidad.

5.1.2 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es un método convencional muy usado para estudiar la cinética de pirólisis de materiales complejos, entre otros propósitos. Los instrumentos utilizados para realizar estos análisis miden los cambios de masa y temperatura producidos en la muestra con una alta precisión y abarcan tasas de calentamiento entre 1 a 100°C/min (pirólisis lenta). Esta característica permite estudiar los fenómenos de pirólisis en régimen cinético, cuidando que las partículas de muestra tengan un tamaño suficientemente pequeño ($Bi < 0,1$). El canastillo que normalmente contiene la muestra, corresponde a un reactor *semi-batch*, en el cual los volátiles formados por la descomposición térmica del material escapan rápidamente gracias al flujo de N_2 (que en este caso, ingresa desde arriba (ver **sección 4.2.2**)). La transferencia de calor se da principalmente por radiación (por el horno eléctrico que lo rodea) y convección (por el flujo de N_2 caliente que ingresa). A continuación se presentan los resultados obtenidos para los diferentes polímeros estudiados.

5.1.2.1 Tamaño y morfología de las partículas

De acuerdo a lo explicado en la **sección 2.1**, el tamaño de la partícula debe reducirse al máximo para minimizar las limitaciones de transferencia de calor. El criterio propuesto por Lédé y Authier (2015) [92] – que el número de Biot (razón entre la resistencia a la transferencia de calor dentro de la partícula vs fuera de

la partícula) sea menor que 0,1 (ver **sección 4.2**), ofrece un rango de longitudes características adecuadas para lograr este objetivo.

Tabla 8. Cálculo de las longitudes características críticas que deben tener los polímeros para asegurar régimen cinético, según número de Biot $< 0,1$. Fuente: Elaboración propia.

Polímero	Conductividad térmica [W/m.K]	L [mm]
PMMA	0,2 [143]	2
PE	0,3-0,4 [91]	3-4
PET (reforzado con vidrio)	0,29 [144]	2,9
Carbón	0,4 [145]	4
Pino	0,12 [146]	1,2

En la

Tabla 8 se muestran las longitudes críticas (L) calculadas para cada polímero. Así, para el pino y el PMMA, que son los polímeros con menor conductividad térmica (mayor resistencia a la transferencia de calor), se debe alcanzar una longitud característica menor a 1,2 y 2 mm para lograr reducir las limitaciones a la transferencia de calor dentro de la partícula, respectivamente. Por esto, como las muestras de PMMA, PE, PET y de pino tienen partículas con tamaño menor a 106 μm y las partículas de carbón menor a 73,5 μm (ver **sección 4.1**), se supone que las limitaciones de transferencia de calor no serán significativas.

Pero a su vez, se debe tener en cuenta la forma de cada polímero para distinguir cuál es la longitud característica (el largo, el radio, o el ancho, por ejemplo). En la **Figura 16** se muestran fotografías de cada muestra de polímero. Se observa que las partículas de PE y PMMA tienen forma de copo y esférica, respectivamente; por tanto, su longitud característica es su ancho y diámetro, respectivamente. Las partículas de PET aparecen inmersas en medio de las fibras de vidrio claramente definidas, y tienen una forma rectangular, cuya longitud característica es su largo. Del mismo modo, la longitud de las partículas de pino es su largo, ya que presentan una forma alargada y constituida por varias capas. También las partículas de carbón presentan varias capas, pero tienen una forma cúbica, cuya longitud característica es el ancho (o largo). De todas formas, las fotografías superiores muestran que las longitudes características para cada caso cumplen con la restricción del número de Biot y, por tanto, las limitaciones de transferencia de calor serán despreciables. En general, las partículas de los polímeros naturales se diferencian de las de los sintéticos porque presentan formas más heterogéneas (menos definidas) y están constituidas por varias capas (o partes).

Esto último muestra la mayor complejidad de los polímeros naturales vs la de los sintéticos (por ejemplo, la biomasa está constituida principalmente por 3 biopolímeros diferentes entrelazados vs los plásticos que son cadenas simples formadas por unidades repetitivas).

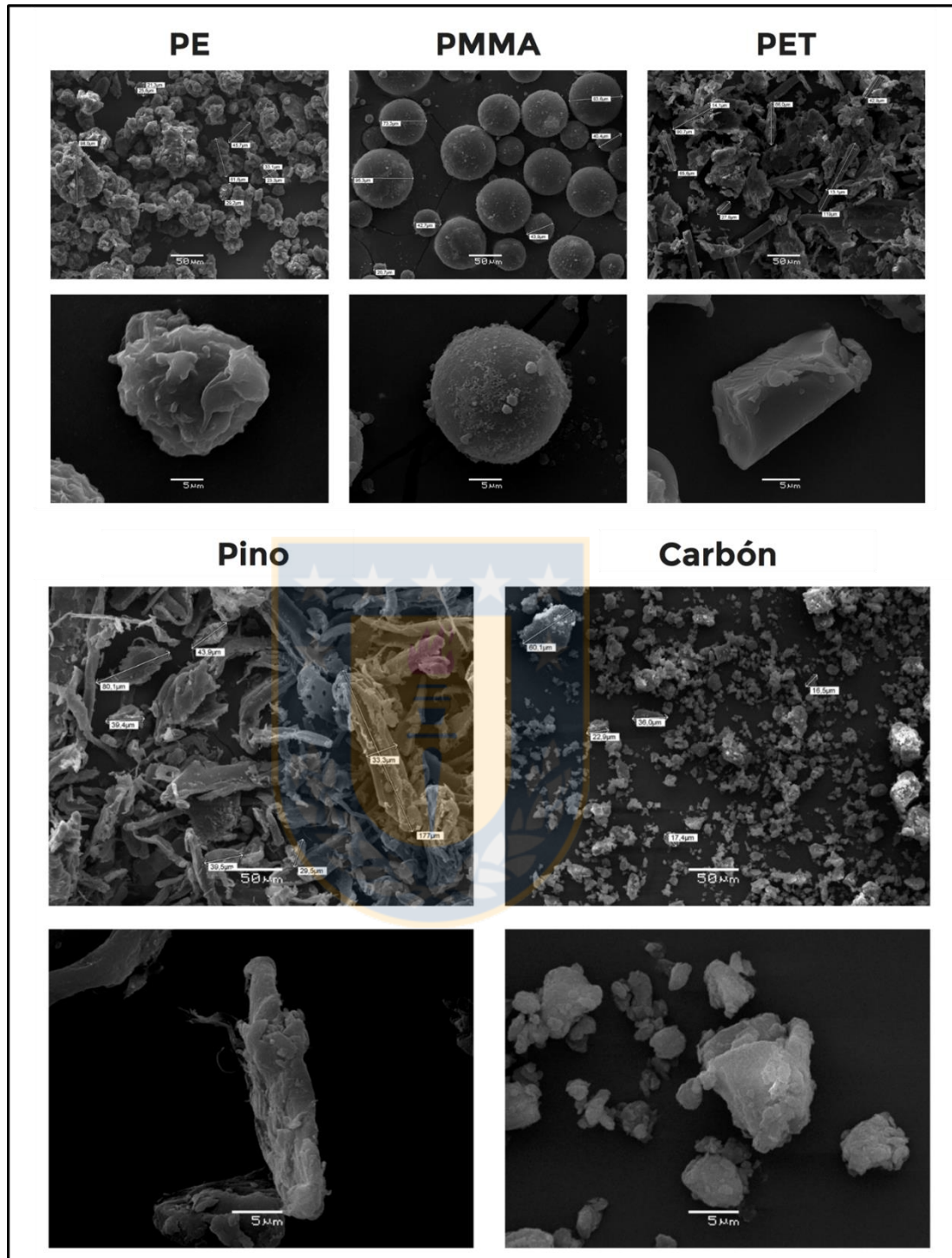


Figura 16. Fotografías de las partículas de los polímeros analizados obtenidas en SEM. Fuente: Elaboración propia.

Ahora, para el caso de un proceso de pirólisis a mayor escala, donde sí existen limitaciones difusionales y de transferencia de calor, cabe preguntarse si existirá formación de carboncillo en la superficie de las partículas – de pino y de los plásticos – que retrase el escape de los volátiles, como ocurre en el caso del carbón [33] (ver **sección 2.1**); si es así, habría que estudiar su efecto sobre la importancia de las reacciones secundarias en esta etapa, que deberían determinar la distribución de productos (ver **sección 2.1**).

5.1.2.2 Efecto de masa inicial

Ahora, con el fin de minimizar las limitaciones de transferencia de calor y masa entre partículas dentro del reactor (canastillo o porta-muestra), se analizó el efecto de la masa inicial en la descomposición de los dos polímeros con menor conductividad térmica (PMMA y pino) a la mayor tasa de calentamiento (50°C/min). En la **Figura 17** se muestran las curvas termogravimétricas obtenidas para 3 masas iniciales diferentes (5, 10 y 15 mg). Para el caso del pino no se observan variaciones significativas durante el proceso de pirólisis; la menor pérdida de peso observada durante el comienzo del proceso en el caso de la muestra de pino con 10 mg se explica por una diferencia de humedad entre las muestras. En el caso del PMMA se observó un pequeño traslado de la temperatura de descomposición máxima (y una disminución en la velocidad máxima de descomposición) con el aumento de la masa inicial (407,6°C, -

101,5%/min; 416,6°C, -98,0%/min; 423,2°C, -94,2%/min, para las 3 masas, respectivamente).

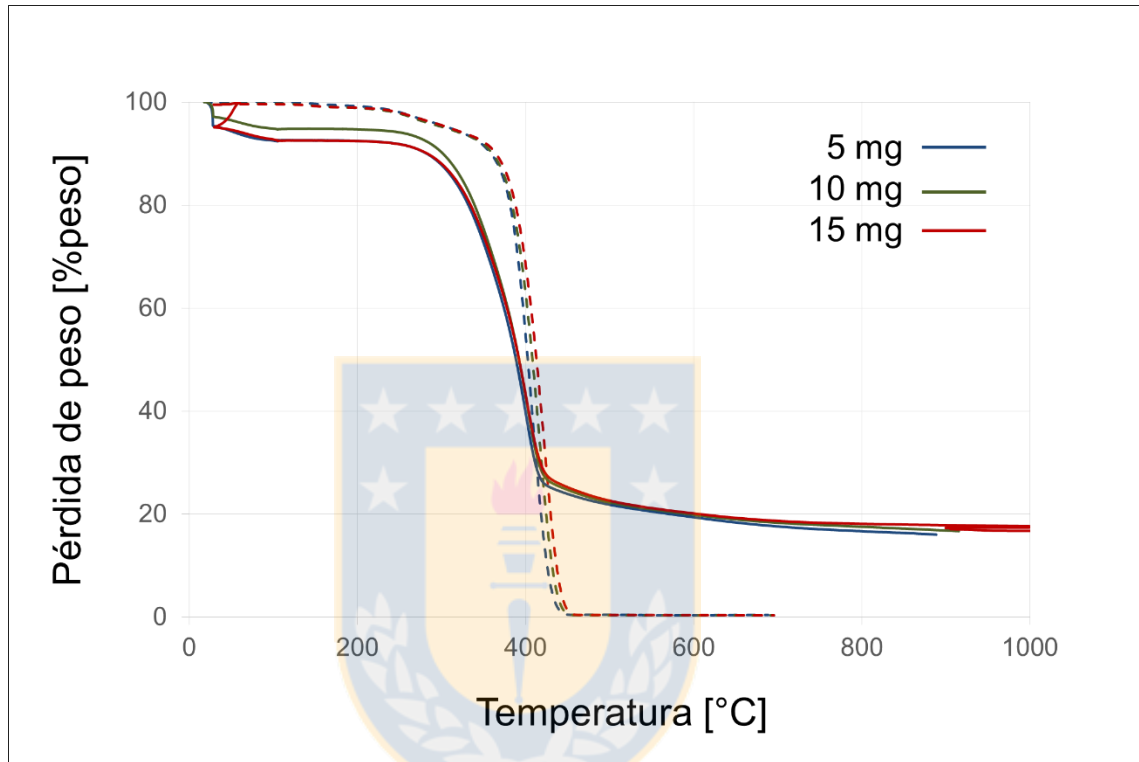


Figura 17. Efecto de la masa inicial en la pirólisis de pino (-) y PMMA (-) a 50°C/min. Fuente: Elaboración propia.

Al respecto, Encinar y González (2008) [147] observaron un efecto similar en la descomposición térmica de PE, pero para masas mayores a 73 mg; los autores simplemente usaron este resultado para definir la masa inicial que les permitió minimizar las limitaciones de transferencia de masa y calor, sin profundizar más. En este contexto – importante para el desarrollo de un proceso de pirólisis de plásticos a mayor escala –, el lector se preguntará cómo es la difusión de volátiles

a través de la masa fundida (cuando el material tiene un comportamiento termoplástico) en uno y otro caso, ya que el retraso del escape de volátiles contribuirá al desarrollo de las reacciones secundarias y, por tanto, afectará la distribución final de los productos (ver **sección 2**).

Murata y sus colaboradores ofrecen algunas pistas para el caso de los plásticos [44], [148]; ellos observaron que la temperatura disminuyó significativamente entre el material fundido y los gases formados en una pirólisis de PE entre 410-440°C, dentro de un reactor continuo de tanque agitado, hecho que relacionaron con los mecanismos de reacción: “los productos volátiles deben perder tanta energía cinética (equivalente a la temperatura) como el calor de ruptura de los enlaces C-C” [44]. Y concluyeron que la ruptura aleatoria de los enlaces C-C se produce en la fase líquida, mientras que la ruptura de los enlaces C-C terminales ocurre en la interfase gas-líquido (ver **sección 2.3**), causante de la volatilización [44] (ver **Figura 18**). Esto implicaría que los volátiles no difundirían a través de la masa fundida, ya que se formarían en la interfase gas-líquido. Pero, ¿ocurre esto para todos los tipos de plásticos?, ¿qué pasa con la formación de carboncillo? ¿Éste impedirá la volatilización en la interfase gas-líquido o retrasará el escape de los volátiles? ¿Cómo es el gradiente de temperatura en la masa fundida? Estas, y otras preguntas, será necesario abordarlas en otro trabajo.

Sin embargo, para efectos de este estudio, los resultados obtenidos con el pino – el polímero utilizado con menor conductividad térmica – indican que una masa inicial entre 5 y 15 mg es suficiente para minimizar las limitaciones de transferencia de calor y masa; y, tomando en cuenta los resultados obtenidos

con el PMMA, se definió utilizar una masa inicial de ca. 5 mg para los análisis termogravimétricos siguientes.

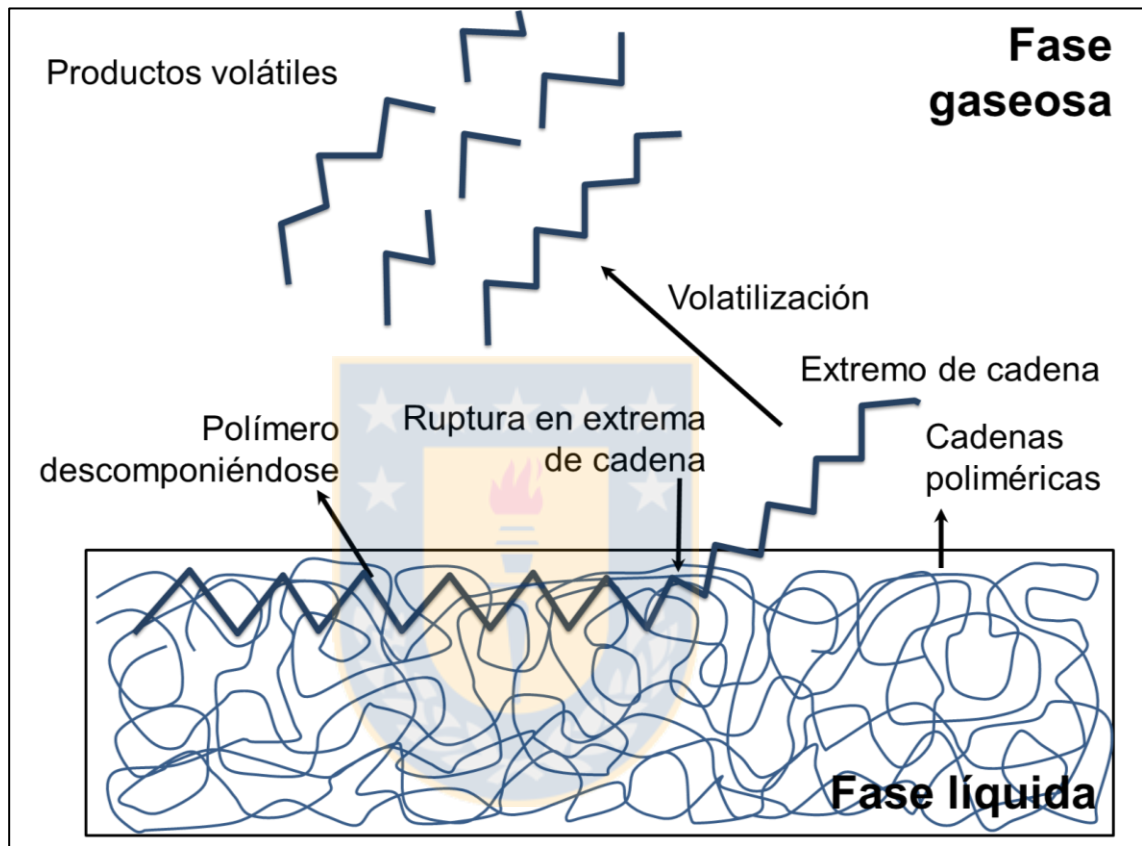


Figura 18. Representación gráfica de la volatilización en la pirólisis de PE en un reactor continuo de tanque agitado Fuente: Adaptado de [44].

5.1.2.3 Análisis termogravimétrico de los polímeros

En la **Figura 19** se muestran las curvas termogravimétricas (TGA) y las de la derivada (DTG) obtenidas para cada polímero en atmósfera inerte (nitrógeno)

con una tasa de calentamiento de 10°C/min; y en la **Tabla 9** se muestran los principales datos que caracterizan el proceso de pirólisis de cada polímero. En las curvas de DTG se observa la velocidad de descomposición (en %peso/min) a medida que se aumenta la temperatura y en las curvas de TGA se observa la pérdida de peso relativa (en %peso) de cada polímero a medida que se aumenta la temperatura por efecto de una tasa de calentamiento constante. Se observa en general, que los polímeros sintéticos se descomponen (o volatilizan) en una o dos etapas, mientras los naturales en dos o más, y lo hacen en un rango de temperatura más acotado. Además, los polímeros sintéticos se descomponen claramente más rápido que los naturales hasta un porcentaje de residuo significativamente menor (a excepción del PET, que además en este caso contiene 30%peso de vidrio). Estas tendencias se complementan con los datos termogravimétricos mostrados en la **Tabla 9**. La etapa temprana de descomposición distinguida en el caso de los polímeros naturales se refiere a la deshidratación – en la cual se observa un mayor porcentaje de humedad en el carbón, como también se muestra en la **Tabla 7** (ver **sección 5.1**). El rango de temperatura de descomposición está definido por la temperatura de *onset* – temperatura dada por la intersección entre la línea recta característica del *plateau* inicial de la etapa y la línea recta extendida desde el punto de inflexión de la curva de descomposición de la etapa en el gráfico de TGA – y por la temperatura final – obtenida del mismo modo que la anterior, pero usando la línea recta del *plateau* final de la etapa en lugar de la del *plateau* inicial. Así, por ejemplo, el PE

Las enseñanzas que entrega la literatura sobre pirólisis de carbón, indican que este hecho es importante a la hora de diseñar un reactor. En este caso, por ejemplo – que también debería aplicarse para el PET –, se buscará minimizar el porcentaje de carboncillo, mientras para la pirólisis de PE y/o PMMA convendrá enfocar el diseño en optimizar el rendimiento de productos líquidos/gaseosos.

Tabla 9. Datos de Análisis Termogravimétrico para las muestras de polímeros a 10°C/min. Fuente: Elaboración propia.

Polímero	PE	PET	PMMA	Carbón	Pino
N° etapas	1	1	2	2	2
Temperatura Onset (°C)	440,7±0,2	413,8±1,2	106,9±1,3	54,4±1,3	48,2±4,7
			358,1±0,8	379,2±1,7	314,25±0,2
Temperatura de max. descomp. (°C)	466,9±0,0	441,3±1,8	255,0±2,8	67,2±2,8	61,5±1,3
			386,7±1,4	456,3±3,1	373,3±0,1
Temperatura Final (°C)	479,5±0,4	461,6±2,9	275,0±16,5	107,7±1,6	106,5±0,7
			403,7±0,6	-	396,2±0,1
Tasa de descomp. max. (%peso/min)	-26,1±0,7	-10,8±0,3	-0,53±0,0	-1,1±0,0	-0,7±0,0
			-21,0±0,1	-1,8±0,0	-10,2±0,1
Carboncillo (%peso)	0,5±0,5	51,5±0,14	94,7±0,3	90,0±0,8	93,1±0,0
			0,6±0,1	56,0±0,4	17,6±0,1

Respecto al carbón, luego de la etapa de deshidratación se observan tres etapas de descomposición: entre 180 y 350°C, otra entre 350 y 700°C y la última por sobre los 700°C. Estas etapas están bien resumidas en Solomon *et al.* (1992) (p. 153) [54]. Herce *et al.* (2014), por su parte, distinguieron tres etapas para un carbón sub-bituminoso también [149]: una bajo los 300°C, otra entre 300 y 550°C

y otra por sobre los 550°C; igualmente los autores observaron un porcentaje de carboncillo mayor a 55% peso por sobre los 900°C.

La descomposición térmica del pino también es más compleja que la de los plásticos, llevándose a cabo en tres etapas (sin contar la deshidratación): entre 190-350°C, 350-415°C y entre 415-800°C (**Figura 19**). Park *et al.* (2008) observaron dos etapas en rangos de temperatura similares a las dos primeras y las identificaron como la descomposición de las hemicelulosas y de la celulosa, respectivamente [150]. Del mismo modo, Collard *et al.* (2014) clasificaron estas 3 etapas: la primera como la conversión de sub-unidades más inestables por reordenamiento o fragmentación de las moléculas, la segunda correspondiente a la despolimerización, responsable de la mayor pérdida de peso, y finalmente, un proceso de carbonización, en el cual los anillos de benceno se ordenan en una matriz policíclica [43]. A continuación se analizarán las etapas de descomposición de los polímeros sintéticos a la luz de los productos resultantes, de acuerdo a la literatura revisada.

5.1.2.3.1 PE

El polietileno es el polímero sintético con la estructura química más simple y uno de los más abundantes por su demanda comercial (ver **Tabla 1**); por esto, su descomposición térmica ha sido objeto de muchos estudios desde 1949, con el de Oakes y Richard [151]. A medida que la temperatura aumenta, antes de descomponerse, el PE sufre una serie de eventos de reordenamiento molecular

(transición vítrea) que culminan en el cambio de fase a estado líquido entre 105 y 146°C (conforme de su densidad, su cristalinidad, entre otros factores) [152] (**Figura 7**). En la **Figura 19** se observa que el PE comienza a descomponerse ca. a los 340°C (se ha perdido 1% de la masa inicial), alcanza su máxima descomposición a los 467°C (con una velocidad de -26,1%peso/min) y termina ca. a los 500°C, dejando 0,5%peso de carboncillo (**Tabla 9**). Estos resultados concuerdan con lo observado por otros autores [151–155] e indican que el PE se descompone en una etapa simple, lo que permite intuir que este proceso se podría modelar correctamente con un modelo de primer orden.

Para comprender mejor los mecanismos de descomposición térmica del PE, es instructivo conocer la distribución de productos primarios en función de la temperatura bajo tiempos de residencia cortos. Los productos primarios de descomposición corresponden a compuestos alifáticos (alcanos, alquenos y, en menor proporción, alcadienos), cuyo peso molecular disminuye a medida que aumenta la temperatura (**Figura 20**); resultando en un aumento monotónico de los rendimientos de gases y líquidos hasta un máximo alcanzado entre 650-700°C. Por encima de esas temperaturas, las reacciones secundarias se vuelven importantes lo que se traduce en un aumento sustancial del rendimiento de gases y compuestos aromáticos, probablemente producidos a través de reacciones tipo Diels-Alder o de adición de acetileno o HACA (*Hydrogen Abstraction Acetylene Addition*) [62], [63], [81], [158], [159].

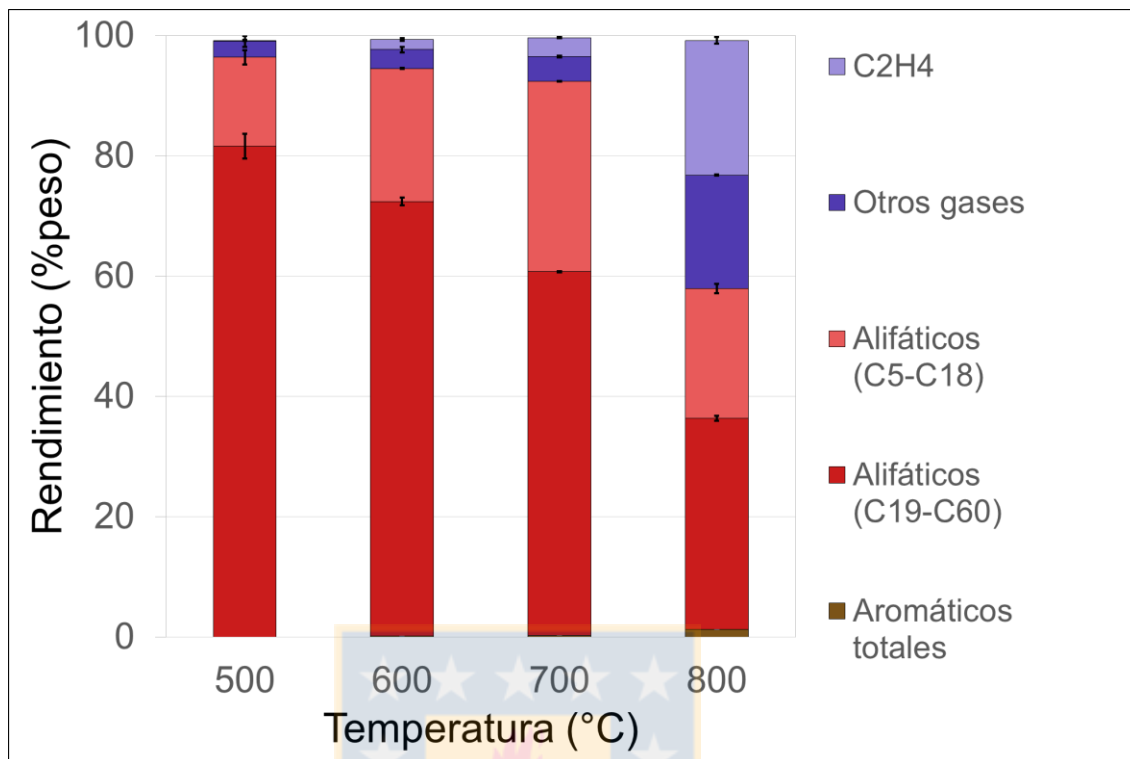


Figura 20. Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos de una pirólisis rápida de HDPE en un reactor de “caída libre”. Fuente: Adaptado de [160].

5.1.2.3.2 PMMA

A diferencia del caso anterior, en la pirólisis de PMMA se observaron dos etapas de descomposición – y por tanto, un rango más amplio de descomposición (**Figura 19**): una temprana, entre los 100 y 270°C, donde se pierde ca. 5% peso del material, y que incluye dos sub-etapas (ver **sección 5.2.1.2**), y la etapa principal, entre 270 y 430°C, donde se pierde el 94% de la masa inicial. El porcentaje de carboncillo en este caso también es despreciable, lo que concuerda con la literatura [46,159–162]. Otros autores también han observado

más de una etapa – 2, 3 e incluso 4 [161] – en la descomposición térmica del PMMA, la que depende de las condiciones de polimerización usadas para fabricar el polímero [162] (ver **sección 5.3.2.2**). Por ejemplo, Ferriol *et al.* (2003) [161] observaron resultados similares a los de este trabajo, pero distinguiendo 4 etapas que se confundieron para un polímero de menor peso molecular: las dos primeras entre 150 y 300°C con una pérdida de masa ca. 10% peso, y la tercera y la cuarta entre 300 y 420°C con la pérdida del resto de la masa inicial. Al respecto, Barslow *et al.* el año 1967 [165] dan algunas luces: “a temperaturas bajas, la reacción de propagación se inicia principalmente al final de las moléculas (...) [y] a temperaturas altas, la iniciación por ruptura [aleatoria] es predominante”; este fenómeno, directamente implicado con la cinética y la mecánica de descomposición, se analizará con mayor detenimiento en la **sección 5.3.2**.

En cuanto a los productos primarios de descomposición, la pirólisis del PMMA se caracteriza por su alto rendimiento de monómero (90-98%) como producto primario [14,46,88,162,165], hecho que indica la importancia de las reacciones de despolimerización o *unzipping* (ver **sección 2.2** y **5.3.2.2**). Además, en menor proporción, se observa monóxido y dióxido de carbono, el monómero metilacrilato y metano, productos que se favorecen a temperaturas altas (>500°C) (**Figura 8**) [46], [163]. Aunque no es el objetivo de este trabajo, es interesante destacar el aumento significativo en el rendimiento de gases – en particular de monóxido y dióxido de carbono, metano y las olefinas eteno y propeno – a medida que aumenta la temperatura, consecuencia de las

reacciones secundarias de craqueo (ver **Figura 8**). En la **Tabla 5** se observan estas principales tendencias: el rendimiento de monómero disminuye con el aumento de la temperatura y del tiempo de residencia, a expensas del de gases.

5.1.2.3.3 PET

A distinción de los polímeros sintéticos anteriores – polímeros vinílicos de la forma CXY—CWZ, donde X, Y, W y Z son grupos laterales – el PET es un poliéster cuya descomposición se caracteriza por un rendimiento relativamente alto de gases y carboncillo: 38-49% peso de gases, principalmente CO y CO₂, 47-57% de líquido y entre 2-24% peso de carboncillo [57], [61], [167]. En la **Figura 19** se observan dos etapas de descomposición: la principal, entre 250 y 510°C, en la cual se pierde el 46,2% de la masa inicial, y una etapa menor, entre 510 y 700°C, que deja 51,4% peso de carboncillo. Martín-Gullón *et al.* (2001) [168] también encontraron dos etapas de descomposición similares a las de este trabajo, con un 80% de pérdida de peso en la primera y un 6% en la segunda. El rango de temperaturas de descomposición concuerda también con lo encontrado por otros autores [167–170], como Saha *et al.* (2006) [170] quienes observaron una temperatura de descomposición máxima de 442,1°C. Sin embargo, en este trabajo se obtuvo un porcentaje de carboncillo mayor (descontando el 30% peso de vidrio que contiene la muestra original, se obtuvo un 21,5% peso vs 10-15% peso obtenido por los otros autores [172], [173]), lo que podría atribuirse a

un efecto catalítico de las fibras de vidrio [174], fenómeno que debiera estudiarse en el futuro.

También es instructivo conocer algunos productos primarios que se forman en la descomposición del PET. El trabajo de Artetxe *et al.* (2010) [167] ofrece una aproximación al respecto. En la **Figura 21** se muestran algunos resultados obtenidos en una pirólisis rápida (tiempos de residencia menores a 1 s) de PET a diferentes temperaturas. Se observa que los principales productos de descomposición son el CO₂ (29-31%peso), el ácido benzoico (15-27%peso), el CO (9-18%peso) y el acetaldehído (ca. 11%), cuyo rendimiento disminuye a medida que aumenta la temperatura, probablemente debido a las reacciones secundarias.

El bajo rendimiento de carboncillo obtenido se debe a la alta tasa de calentamiento usada en este trabajo; al respecto, Artetxe *et al.* (2010) [167] dijeron: “En efecto, la reacción de pirólisis es mucho más rápida que la repolimerización de PET, causante de la formación del material carbonoso estable”, y más tarde Brems *et al.* (2011) [61] observaron un rendimiento de 24% de “residuo carbonoso (...) bajo el modo lento y 16% bajo el modo rápido [con una velocidad de fluidización mayor al doble que la usada en el modo lento]” en un reactor de lecho fluidizado a 450°C.

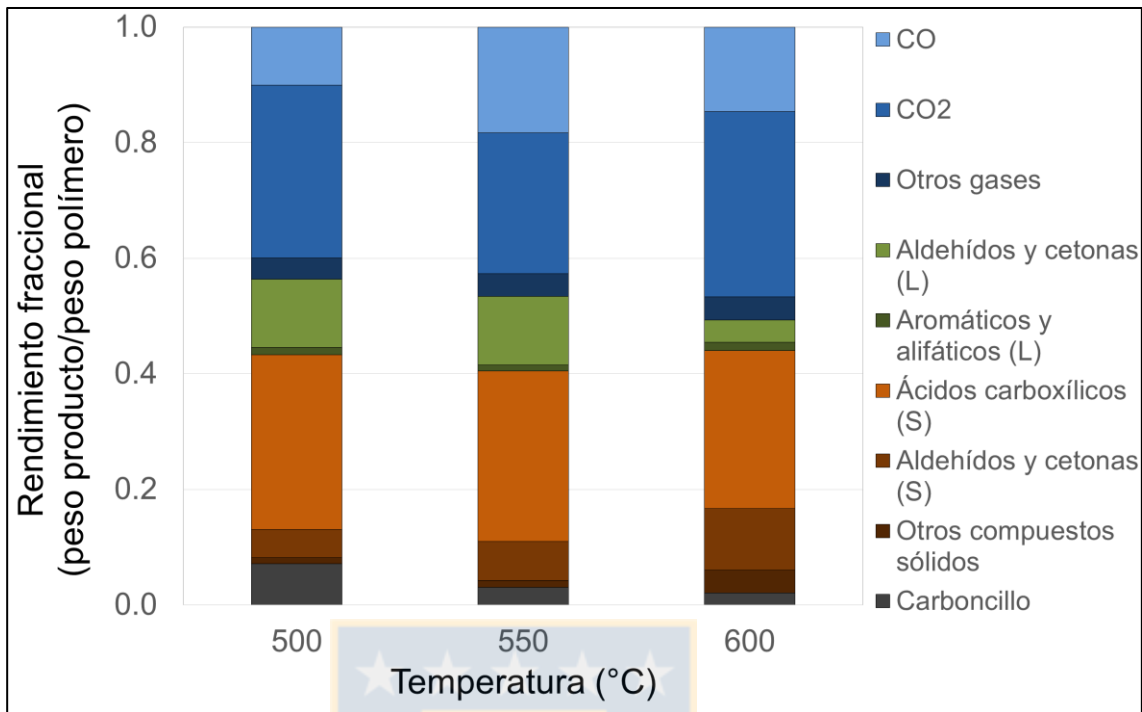


Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos en pirólisis de PET. Fuente: Adaptado de [167].

5.1.2.4 Análisis termogravimétrico: efecto de la tasa de calentamiento

En la **Figura 22** se muestra el efecto de la tasa de calentamiento sobre la volatilización de los 5 polímeros. En todos los casos se observa un traslado de la curva termogravimétrica hacia temperaturas más altas con el aumento en la tasa de calentamiento; pero la forma de las curvas no cambia. Las curvas de DTG cambian de magnitud con la tasa de calentamiento: la partícula de polímero se calienta más rápido a medida que aumenta la tasa de calentamiento, y por tanto, pierde más masa en un mismo intervalo de tiempo (se volatiliza más rápido). El traslado de las curvas hacia temperaturas más altas se debe al retraso

térmico (*thermal lag*) manifestado en la diferencia de temperatura entre la temperatura del horno (temperatura medida) y de la muestra (temperatura real) [92], [175]. Usando un modelo teórico – y verificado para el caso de la celulosa, Lédé *et al.* (2015) [92] mostraron que esta diferencia de temperatura aumenta con la tasa de calentamiento, en mayor grado para un número de Biot grande; y de manera más pronunciada, la tasa de calentamiento real (a la cual se descompone la partícula) varía también con la tasa de calentamiento del reactor. Así, por ejemplo, con un coeficiente de transferencia del calor, h , de $50 \text{ W/m}^2\text{K}$ y una longitud, L , de $400 \text{ }\mu\text{m}$, la diferencia de temperaturas estimada estuvo entre ca. 0 y 40°C y la tasa de calentamiento de la partícula calculada fue de ca. $0,9$ a $0,63$ veces la tasa de calentamiento del reactor, para $6 < \beta < 60^\circ\text{C/min}$ (β : tasa de calentamiento del reactor). En parte, este error ha sido causa de la inmensa variedad de valores para los parámetros cinéticos (energía de activación y factor pre-exponencial) existentes en la literatura, ya que induce a calcular valores menores a los reales [92]. Efectivamente, unos años antes, Gronli *et al.* (1999) [175] para la celulosa observaron que “el error sistemático debido al retraso térmico disminuyó y los valores de energía de activación y factor pre-exponencial aumentaron gracias a la disminución del tamaño de la muestra”. A este problema – la variación de los parámetros cinéticos con la tasa de calentamiento – se le conoce como “efecto de compensación”.

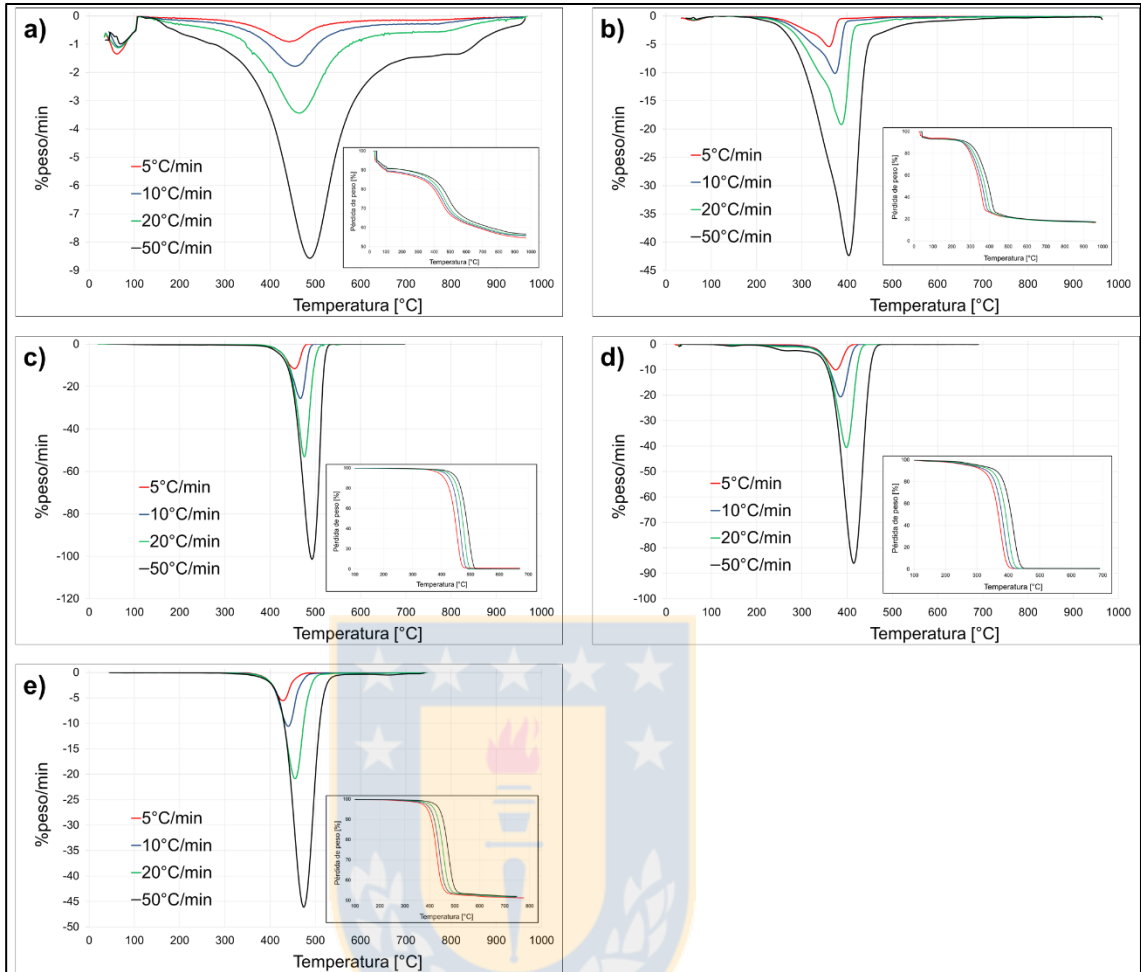


Figura 22. Efecto de la tasa de calentamiento en la pirólisis de a) carbón subbituminoso, b) *Pinus radiata*, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.

5.2 Reactividad de los polímeros

5.2.1 Determinación de las energías de activación

De acuerdo a lo indicado por el método de Friedman, para determinar las energías de activación se calculó la conversión usando la ecuación 17 (sin tomar en cuenta la etapa de deshidratación para el caso de los polímeros naturales) y luego el logaritmo de la derivada de la conversión con la ecuación 26 (ver **sección 4.3**). En el **Anexo 4** se muestran las curvas de DTG por duplicado para cada tasa de calentamiento y polímero, usadas para determinar las energías de activación; las curvas para 5°C/min del carbón, el pino y el PET se descartaron por su diferencia significativa con las demás curvas. En la **Figura 23** se muestran las curvas del logaritmo vs la inversa de la temperatura (diagrama de Arrhenius) obtenidas para cada polímero y para todo el rango de temperaturas; éstas representan la velocidad de descomposición a medida que disminuye la temperatura. Se observan las mismas tendencias que en la **Figura 22**: el carbón, el pino y el PET presentan una etapa de descomposición menor luego de la principal (en este caso se observa antes), el PMMA presenta tres etapas y el PE sólo una. El efecto de la tasa de calentamiento se observa en esta figura también (ver **sección 5.1.2.4**).

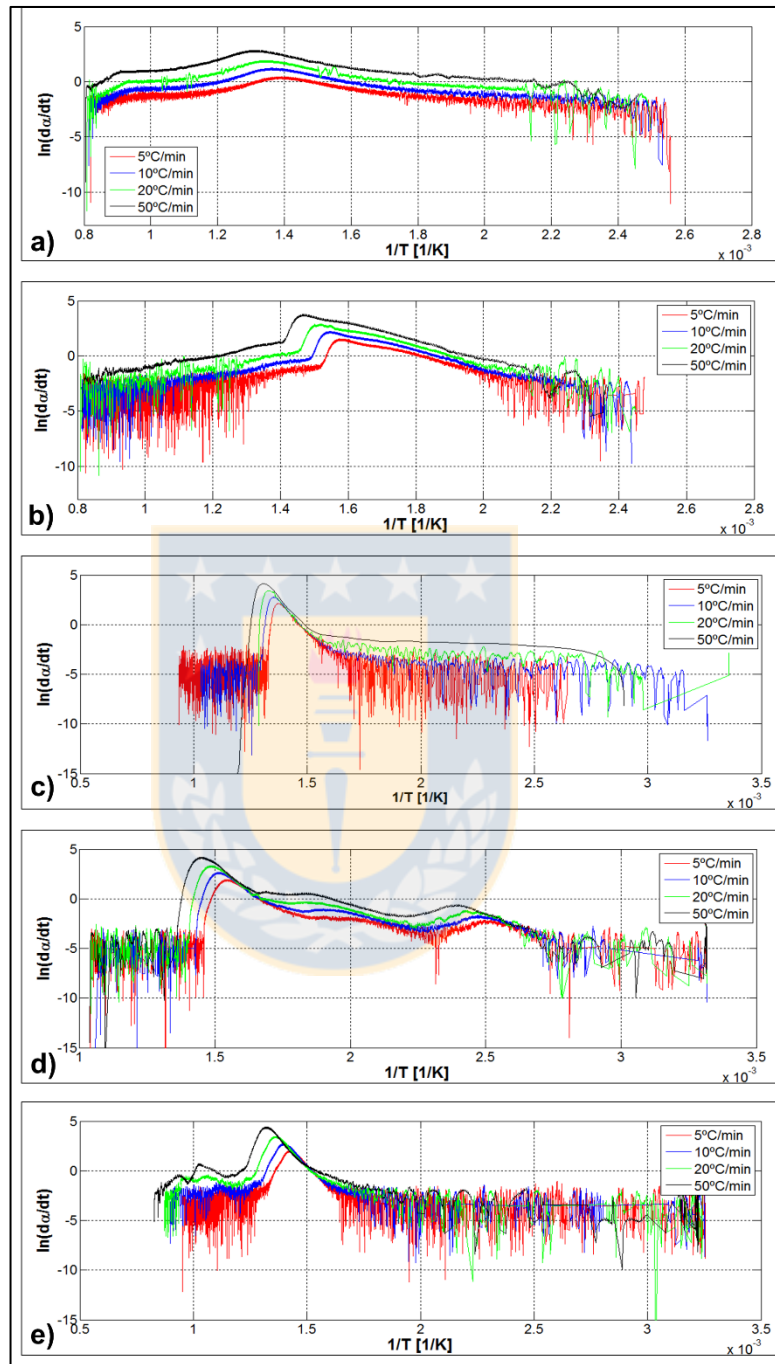


Figura 23. Gráficos $\ln(da/dt)$ vs $1/T$, para: a) Carbón sub-bituminoso, b) Pino radiata, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.

La superposición de las curvas observada para los polímeros sintéticos al comienzo de la descomposición (ver **Figura 23**) indica que existe un rango de temperaturas en que la velocidad de reacción (%(pérdida de peso)/min) no depende de la tasa de calentamiento. El ruido presente en los extremos – amplificado por la derivada – se debe a las características de la función logaritmo: para pequeños cambios de da/dt la función $\ln(da/dt)$ varía significativamente.

En la **Figura 24** se muestran los Diagramas de Arrhenius para cada polímero.

Cada línea recta representa la relación lineal entre los puntos $\left\{ \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i}, \frac{1}{RT_{\alpha,i}} \right\}$ (i: tasa de calentamiento) para cada α (que varía con un intervalo de 0,01 entre 0,95 y 0,05). Se obtuvo una buena correlación ($|r| > 0,9$) para todo el rango de la conversión en el caso del PE y el PMMA, para $\alpha < 0,94$ en el caso del PET, para $\alpha < 0,91$ en el caso del pino y para $\alpha < 0,7$ en el caso del carbón. Esta buena correlación lineal resultante muestra la utilidad de la ecuación de Arrhenius para predecir los parámetros cinéticos en cada intervalo de la conversión definida. La deficiente correlación lineal obtenida para $\alpha = 0,95$, $\alpha > 0,91$ y $\alpha > 0,7$ en el caso del PET, el pino y el carbón, respectivamente, se debió a una mayor dispersión de los datos amplificada por la derivada de la conversión (mayor probabilidad de error) como se observa en la **Figura 23** e indica que el método de Friedman es inapropiado en estos rangos. Por lo anterior, para el siguiente análisis sólo se consideraron los valores obtenidos con un $|r| > 0,9$.

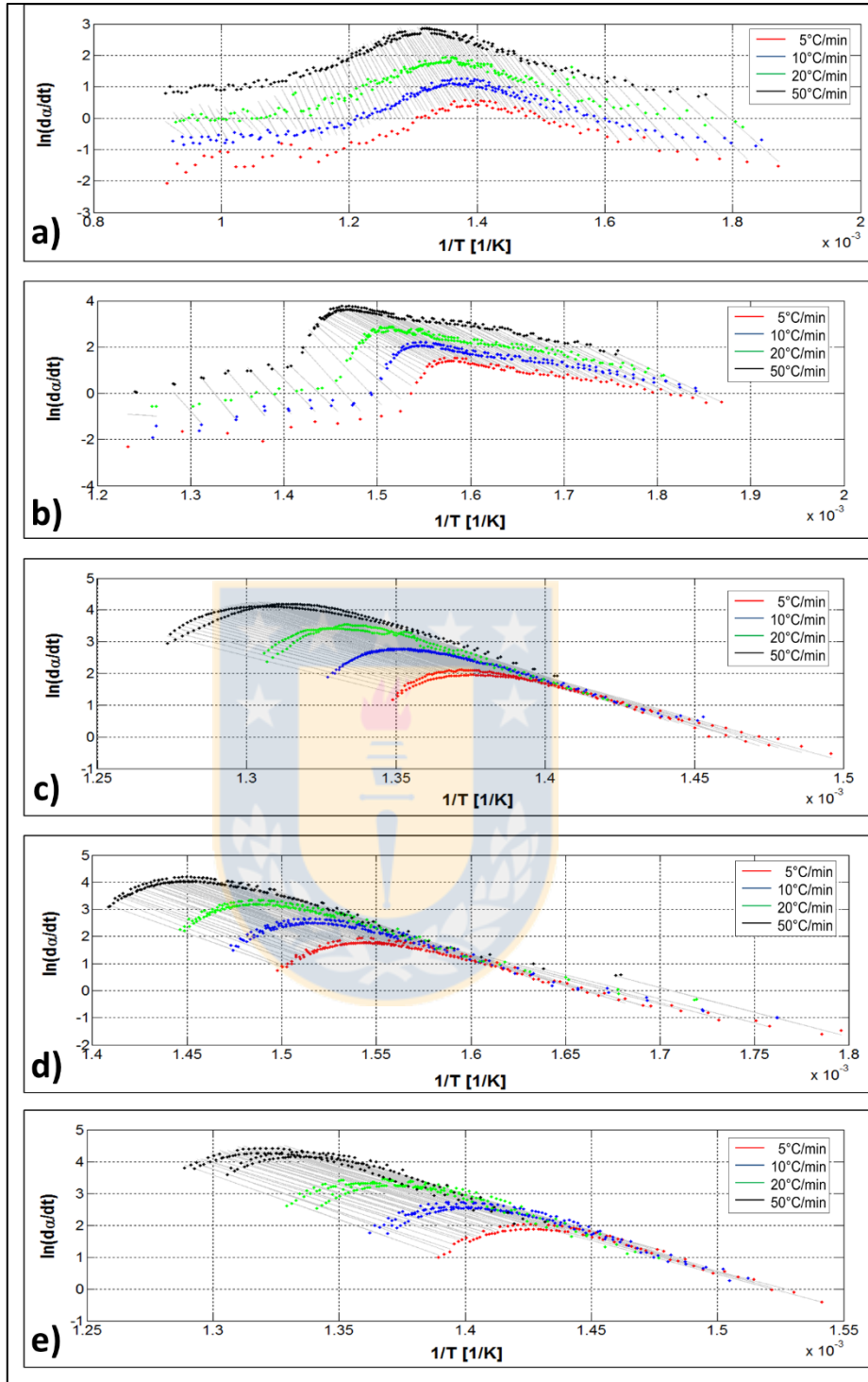


Figura 24. Gráfico de Arrhenius para: a) Carbón sub-bituminoso, b) Pino radiata, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.

En la **Figura 25** se muestra la distribución temporal (a medida que aumenta la temperatura) de las energías de activación globales obtenidas para la pirólisis de cada polímero y en la **Tabla 10** se muestran algunos estadígrafos representativos para estas distribuciones. Las barras grises significan el error estándar de correlación lineal que podría relacionarse al error experimental (y este a su vez, a la variación en el número de Biot a medida que aumenta la temperatura). Cada valor de la energía de activación global obtenido representa un promedio de las energías correspondientes a las múltiples reacciones en paralelo que se llevan a cabo a una conversión. La variabilidad de la distribución temporal de la energía de activación global resulta de la complejidad química del polímero: suponiendo la ruptura de enlaces como etapa limitante, la variación en los valores de energía de activación a lo largo de la conversión manifestará la variedad de enlaces presentes en el polímero. Esta variabilidad se puede representar con el coeficiente de variabilidad ($CV = \sigma/\mu$, donde σ es la desviación estándar y μ la media) en cada caso, indicador que muestra “cuán lejos” están los datos de la energía de activación media. Efectivamente, en la **Tabla 10** se observa un orden creciente del CV con el aumento de la complejidad química: $CV_{PMMA} = 7\% > CV_{PE} = 8\% > CV_{PET} = 8\% > CV_{carbón} = 18\% > CV_{pino} = 25\%$. Esta variabilidad también se observa en los rangos de energías observados, mayor para el caso de los polímeros naturales (78, 81 y 74 kJ/mol para el PMMA, PE y el PET, vs 352 y 240 kJ/mol para el pino y el carbón, respectivamente) (ver **Tabla 10**).

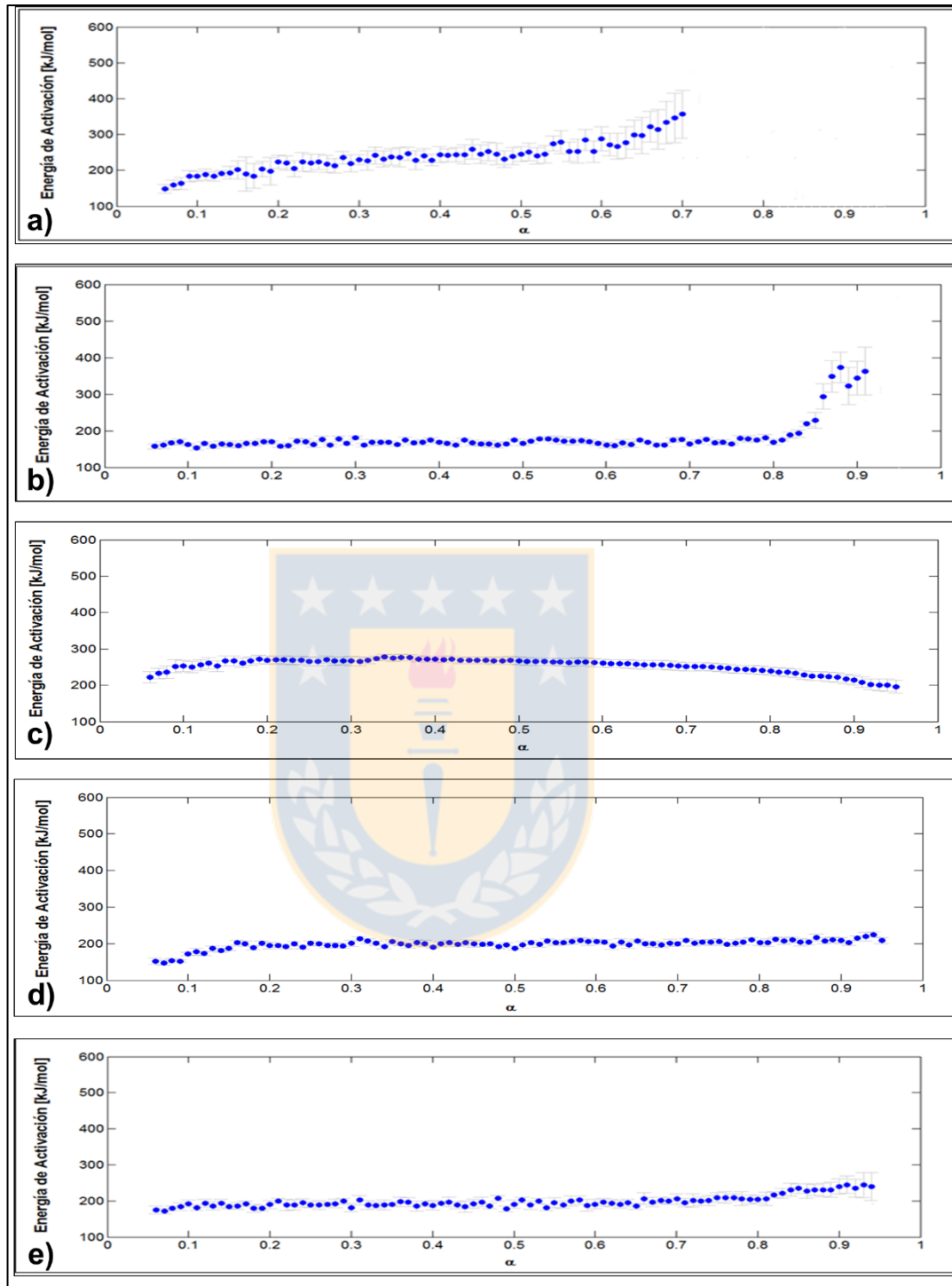


Figura 25. Gráficos de la Energía de Activación vs la conversión (α) obtenidos con el método de Friedman, para: a) carbón sub-bituminoso, b) pino radiata, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.

El creciente error estándar para el término de la conversión en los casos del carbón, el pino y el PET indica una debilidad del método de Friedman – que supone una etapa simple para cada conversión – para predecir la energía de activación global y, por tanto, da cuenta de la complejidad del proceso que está ocurriendo en estos casos. A su vez, esta etapa final conlleva un aumento en la energía de activación significativa que coincide con el alto rendimiento de carboncillo. Este incremento de energía refleja el hecho que el sólido residual contiene un bajo contenido de materia volátil y un alto grado de aromaticidad (con enlaces más difíciles de romper).

Tabla 10. Valores de energía de activación promedio en función de la conversión y algunos estadígrafos útiles. Fuente: Elaboración propia.

Polímero	Rango α	E [kJ/mol]	E α promedio [kJ/mol]	CV* [%]
PMMA	0,06-0,15	147,1-187,4	168,3±15,5	7
	0,16-0,95	188,0-212,9	201,9±6,8	
PE	0,06-0,34	222,0-277,3	261,2±12,8	8
	0,35-0,95	196,0-276,2	250,0±21,5	
PET	0,06-0,79	171,1-209,4	192,6±8,4	8
	0,8-0,94	203,5-252,8	230,5±13,4	
Pine	0,06-0,8	152,4-181,5	167,8±6,4	25
	0,81-0,91	174,6-372,8	276,8±77,2	
Coal	0,06-0,3	148,5-235,6	200,0±22,9	18
	0,31-0,53	227,2-258,3	241,1±8,0	
	0,54-0,70	252,1-356,2	292,2±32,3	

* CV: Coeficiente de variación.

Sonoyama y Hayashi (2013) también coinciden que el aumento de energía de activación en la etapa final de la pirólisis se debe a la formación de carboncillo en la pirólisis de biomasa y distintos tipos de carbón, e incluso dijeron que “una energía de activación entre 200-250 kJ/mol indicó la transición a la formación de carboncillo” [176], lo que concuerda bien con los resultados obtenidos en este trabajo.

Análogamente a como ocurre en el caso de la pirólisis de alcanos simples [13], [122], en los casos más sencillos del PE y el PMMA, donde la variedad de enlaces es pequeña (ver **Tabla 1**), la ruptura del enlace más débil en cada caso (del tipo C-C) dará inicio a una serie de reacciones radicalarias en serie y en paralelo. Así lo han interpretado los autores para el primer caso [44], [52], [104], [157], [177]. Por ejemplo, Vyazovkin *et al.* (2006) [104], [157] utilizando un método isoconversional, observaron una energía de activación creciente para el PE entre 150 y 250 kJ/mol, que explicaron por la ruptura inicial de los enlaces débiles (típicamente enlaces del tipo *head-to-head*, hidroperóxido y peróxido, terminaciones insaturadas y ramificaciones) y luego por la ruptura aleatoria del enlace C-C (que tiene una energía de activación de 350 kJ/mol). Así mismo, Anderson y Freeman (1961) [178] distinguieron una etapa causada por la reacción de ruptura aleatoria de los enlaces C-C para una conversión mayor al 35% con una energía de activación promedio de 280,3 kJ/mol. Por lo tanto, la primera etapa de descomposición observada en la pirólisis del PE, obedece a la teoría de que los enlaces se rompen en orden de su fuerza creciente [33] hasta el rompimiento aleatorio de la cadena principal (segunda etapa), complementado

por las reacciones de transferencia de H y de rompimiento del carbono β . Al respecto, Poutsma (2003) [22] – además de subrayar la inconsistencia de los voluminosos datos obtenidos para la pirólisis de PE “que impiden entender la mecánica” –, basándose en datos de la literatura, realizó un interesante trabajo donde analiza el impacto de la competitividad de 4 vías de ruptura de enlace sobre la velocidad de reacción: (1) ruptura aleatoria (RS, *random scission*), (2) *backbiting* (BB), donde ocurre la transferencia de hidrógeno desde un extremo del fragmento radical y la posterior ruptura del enlace, (3) *unzipping* (UZ), mecanismo por el cual se regenera el monómero, y (4) alargamiento, en la cual dos radicales reaccionan formando moléculas con un mayor peso molecular; finalmente concluyó que: “RS debería dominar a bajas temperaturas y la proporción de BB debería aumentar con el incremento de la temperatura”, que las reacciones del tipo UZ son poco importantes en la pirólisis del PE (por el bajo rendimiento de monómero) y que el creciente rendimiento de etileno a altas temperaturas “debe representar un producto tardío de la repetición repetitiva de la vía RS” (ver **Figura 20** y **sección 5.3.2.1**).

En el segundo caso más simple, el PMMA, se observa también la misma tendencia. Los enlaces débiles en este caso – y por tanto, la temperatura a la cual comienza a descomponerse el polímero – depende del proceso de polimerización: cuando se desarrolla en presencia de aire, la cadena polimérica contiene enlaces C-O que la hacen ser menos estable (al aumento de la temperatura) [162]. El trabajo de Peterson *et al.* (1999) [179] es revelador en este sentido; utilizando un método isoconversional, observaron dos etapas diferentes

para la pirólisis de un PMMA fabricado por polimerización radical, cuya primera etapa la subdividieron en dos: el inicio de la descomposición ($0 < \alpha < 0,35$) que comienza con la ruptura de los enlaces débiles (del tipo C-O, *head-to-head* y terminal vinílica) seguida por las reacciones de despolimerización (con $E_a=60$ kJ/mol) que luego son reemplazadas por las de rompimiento de terminales vinílicas (con $E_a=190$ kJ/mol) como reacciones limitantes de la velocidad; luego observaron un descenso de la energía de 190 a 60 kJ/mol para una conversión entre 0,3 y 0,55, debido a que las reacciones de despolimerización controlan la velocidad nuevamente; y finalmente, un incremento de la energía de 60 a 230 kJ/mol para una conversión mayor a 0,55 los llevó a explicar que las reacciones de ruptura aleatoria son las limitantes. Si bien en la **Figura 24** y **Figura 25** se observa una primera etapa con dos sub-etapas también, no se observa la misma tendencia de energías de activación para la primera etapa observada por Peterson *et al.*, ya que en la primera etapa se perdió solamente el 5% de la masa (ver **Tabla 9**) vs un ca. 40% obtenido por estos investigadores. Esto último indica que el número de enlaces débiles no fue suficientemente importante para causar ca. la mitad de la descomposición del polímero como lo observaron Peterson *et al.* y otros autores (al hacer esta comparación, se debe considerar también que ellos utilizaron un flujo de N₂ dos veces al utilizado aquí y una masa inicial 5 veces menor) [162]. Sin embargo, las tendencias observadas en la **Figura 25** – al igual que en el caso del PE – obedecen a la teoría del rompimiento de enlaces en orden de fuerza creciente. Es más, los resultados obtenidos por Ferriol *et al.* (2003) [161] usando el método de Friedman, confirman las tendencias

observadas aquí también: una etapa inicial con energía de activación creciente entre ca. 125 y 170 kJ/mol, luego una etapa con energía estable de 170 kJ/mol y finalmente, una energía creciente entre 170 y 200 kJ/mol. Estas tendencias ofrecen algunas pistas para comprender los fenómenos – más complejos – que ocurren en la pirólisis de los polímeros naturales como el carbón y el pino.

En el caso del carbón se distinguieron tres etapas con diferentes energías de activación, como se observa en la **Figura 25** y en la **Tabla 10**. Los valores de las dos primeras etapas concuerdan con lo obtenido por otros autores para un carbón sub-bituminoso [54] y todos ellos en el rango de las energías de disociación de los principales enlaces presentes en la estructura del carbón (entre 150 y 430 kJ/mol) [45]. En cuanto a la segunda etapa, Solomon *et al.* (1992) señalaron que se caracteriza por la evolución del *tar* (compuestos aromáticos pesados), la cual puede representarse como una distribución gaussiana de energías de activación con una media de 230,1 kJ/mol y una desviación estandar de 10,5 kJ/mol [54]. Estos resultados confirman además lo observado por Golikeri y Luss (1972) [180], quienes concluyeron que la energía de activación varía con la conversión y propusieron analizar la reactividad separada por grupos de reacciones con energía de activación similar. Por su parte, Szladow *et al.* (1981) [105] también observaron una tendencia creciente de las energías de activación – y del error estándar – durante el avance de la pirólisis y concluyeron que “se deben postular al menos dos grupos iniciales” de compuestos para representar la matriz inicial del carbón. Esto último confirma

que los métodos de agrupación [102] para el desarrollo de un análisis cinético son convenientes, más todavía cuando aumenta la complejidad del polímero.

Así entonces, para el estudio de la pirólisis del pino será conveniente utilizar un método que permita un balance prudente entre la complejidad matemática y su interpretación física [21]. En la **Figura 25** y **Tabla 10** se observan dos etapas en la pirólisis de pino radiata con energías de activación diferentes. La primera de ellas representa el rompimiento de las hemicelulosas, la celulosa y la lignina [181], [182] (que tienen una energía de activación entre 55-187, 195-236 y 35-267 kJ/mol, respectivamente [107]). Mientras, la segunda etapa representa la formación de una estructura policíclica aromática muy estable a temperaturas altas (carboncillo) [107], [182]. En este contexto, Carrier *et al.* (2016) indicaron que la energía de activación para la celulosa se acerca a 208 ± 11 kJ/mol, mientras que la de la lignina varía entre 174 ± 10 y 322 ± 11 kJ/mol [107]. La descomposición térmica de la lignina se lleva a cabo durante todo el proceso especialmente a temperaturas altas, en un rango de temperatura muy amplio, con una gran dispersión de energías de activación, lo que muestra la variedad de enlaces presentes en su estructura [107], [181]. Similar a lo obtenido en este trabajo, Yao *et al.* (2008) [183] obtuvieron una energía de activación promedio de $161,5 \pm 3$ kJ/mol entre $0,1 < \alpha < 0,6$ para una muestra de pino usando el método de Friedman, y Kim *et al.* (2010) [182] una energía de activación entre 145,4 y 301,5 kJ/mol que depende de la conversión.

Esta tendencia de energía de activación creciente al final de la conversión observada en la pirólisis del pino, también se observa en los casos del PET y el

carbón, donde el rendimiento de carboncillo también resultó relativamente alto (**Tabla 10**). La presencia de carboncillo acumulada al final de la pirólisis se identifica con un aumento en la fuerza de los enlaces por la aromatización, fenómeno que se ve reflejado en este aumento de energía de activación. Sonoyama y Hayashi (2013) coinciden en que el aumento de energía de activación en la etapa final de la pirólisis se debe a la formación de carboncillo en la pirólisis de biomasa y distintos tipos de carbón e incluso dijeron que “una energía de activación entre 200-250 kJ/mol indicó la transición a la formación de carboncillo” [176]. Estos resultados, el alto rendimiento de carboncillo y la presencia de anillos aromáticos en su estructura, indican que, al término de la pirólisis del PET, ocurre un fenómeno similar, de modo que a la hora de diseñar un reactor para pirólisis de este tipo de polímero sintético se deberá tener en cuenta lo aprendido también para la pirólisis de biomasa y carbón. Los resultados de Martín-Guillon *et al.* (2001) [168] para pirólisis de PET confirman este fenómeno, ya que observaron dos etapas similares a las encontradas en este trabajo utilizando experimentos dinámicos pero sin usar un método iso-conversional: (i) una rápida que se lleva a cabo entre 227 y 477°C – y se caracteriza por la ruptura aleatoria (*Random Scission*) de los enlaces tipo éster –, en la cual se degrada el 80% del polímero y tiene una energía promedio de 256 kJ/mol, y (ii) una etapa lenta en un amplio rango de temperaturas (>477°C), en la cual se volatilizó el 6% peso del polímero, con una energía de 332 kJ/mol. Por su parte, Saha *et al.* (2005) [169] observaron una energía creciente entre 180 y 210 kJ/mol en función de la conversión en una pirólisis lenta de PET, pero

dijeron que estos valores podrían estar influenciados por los fenómenos de nucleación (reordenamiento molecular durante el cambio de fase), crecimiento del núcleo (hinchamiento) y de difusión del gas. Mostraron en efecto, una tendencia contraria a los valores obtenidos con experimentos isotérmicos, donde el retraso en la formación de un sólido poroso conllevaría una difusión de gas más rápida y por tanto, una disminución en la energía de activación.

La disminución de la energía de activación para $\alpha > 0,5$ en el caso de la pirólisis del PE se debe a un efecto del retraso térmico entre la temperatura medida y la temperatura real de la muestra. Ceamanos *et al.* (2002) [184], usando el método iso-conversional de Ozawa-Flynn-Wall en experimentos de pirólisis de PE, observaron un cambio de pendiente en las curvas para cada conversión cuando la tasa de calentamiento aumentó entre 25 y 50°C/min, lo que atribuyeron al “efecto de compensación”; es más, observaron que el retraso térmico fue de 2,1, 5, 10,6 y 21,3°C para 5, 12, 25 y 50°C/min, respectivamente, y dijeron que “el retraso térmico obtenido hasta 25°C/min ha sido considerado aceptable para el cálculo de los parámetros cinéticos”. Un fenómeno similar ocurrió en este trabajo para el caso del PE; en efecto, la distribución de energías de activación obtenida sin las curvas de 50°C/min no presentó esta tendencia decreciente (datos no mostrados).

En conclusión, de acuerdo a lo sugerido por Vyadovzkin *et al.* [20], [185], en este trabajo se han estimado las energías de activación de los diferentes polímeros

para sentar las bases de un estudio cinético más profundo. En el futuro se debiera completar este análisis cinético calculando los demás parámetros (factor pre-exponencial y orden de reacción), después de la selección de un modelo apropiado. Para ello se deberá considerar que las metodologías modernas de ajuste de curva, para predecir el comportamiento cinético de la descomposición de un material complejo, se basan en la optimización de los parámetros cinéticos ajustables a los datos experimentales, de modo que al agregar un parámetro ajustable se ha de tener extremo cuidado de que tenga alguna justificación física significativa y que no sea sólo para mejorar la bondad del ajuste [186]. Esto porque en no pocas ocasiones se fuerza el ajuste de un modelo para que coincida con los datos experimentales, con el fin de justificar los valores de los parámetros cinéticos calculados, pero que finalmente sólo servirán para un estrecho rango de condiciones de operación. En conclusión, los valores de energía de activación estimados en este trabajo mediante un método iso-conversional – libres de modelo – entregan un acercamiento genuino a la comprensión de la cinética del proceso en cada caso y se han de tomar en cuenta en estudios futuros que consideren la implementación de un modelo. **De igual, o más importancia todavía, los resultados obtenidos avalan la teoría de que los enlaces débiles en cada polímero se rompen en orden de su fuerza creciente a medida que avanza la conversión y, por tanto, son un indicio de que la etapa limitante del proceso es este rompimiento.**

Se sugiere utilizar un modelo cinético tipo DAEM (*Distribution Activation Energy Model*), intermedio en términos de la complejidad matemática y la relación con

las características fisicoquímicas del proceso, que se basa en una energía de activación global (o aparente) dependiente del espacio y/o tiempo, ya que raramente se ha usado para analizar la cinética de pirólisis de plásticos [187], siendo que ha tenido bastante éxito en el análisis de procesos de sustancias inorgánicas [149][150][151] y en la descomposición térmica de otros polímeros [21]. También, la estrategia usada por Saha y sus colaboradores (2008) [188] para estudiar la cinética de pirólisis de PET podría entregar información valiosa al respecto: para diferentes tasas de calentamiento, utilizaron 15 modelos fisicoquímicos diferentes encontrados en la literatura (basados en nucleación y crecimiento, reacción en la frontera de fase, difusión, ley de potencia y en la reacción química; que se resumen en las ecuaciones 19a-c) acoplados a un algoritmo de optimización (el Algoritmo Genético Híbrido o HGA, por sus siglas en inglés); este método los llevó a concluir que el modelo de nucleación y crecimiento con orden igual a $2/3$ y el de primer orden fueron los que mejor se ajustaron a los datos experimentales y que, por lo tanto, los mecanismos de nucleación, crecimiento y difusión junto con la reacción química “controlan significativamente el fenómeno de descomposición” [188].

5.2.2 Determinación de las entalpías de reacción

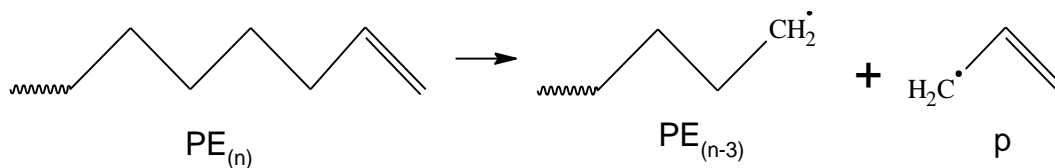
En esta sección se calcularon las entalpías de reacción para la pirolisis de polímeros de acuerdo a las observaciones experimentales (i.e., curvas termogravimétricas) e interpretaciones de las energías de activación estimadas

por el método iso-conversional de Friedman. Se ha seleccionado el rompimiento homolítico de los principales enlaces (débiles) de cada polímero como modo de descomposición inicial que conduce a las reacciones en cadena de radicales libres ocurridas en la pirólisis. Los cálculos que se presentan a continuación se basaron en el método de contribución de grupos de Benson, usando los valores de entalpías de formación en estado gaseoso a 298 K entregados por Domalsky (1993) [134] y Poutsma (2000) [65] para los diferentes grupos, y la base de datos del equipo de Armen Zacarian [135] del Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de California (Santa Bárbara) para energías de disociación de enlaces característicos. A continuación se resumen los resultados obtenidos para cada polímero y en el **Anexo 5** se detalla el procedimiento de los cálculos.

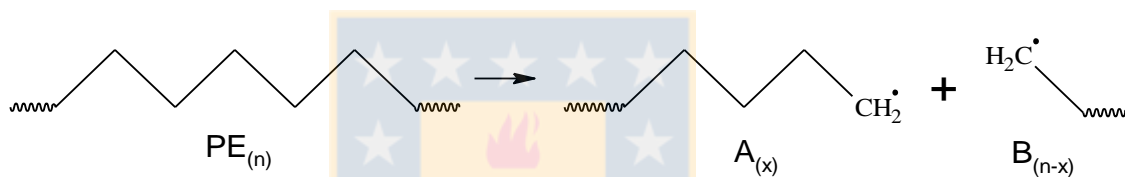
5.2.2.1 PE

Para este caso, se definió un rango de entalpías de reacción que va desde la energía de la ruptura homolítica del enlace C-C en un extremo de la cadena hasta la energía correspondiente a la ruptura aleatoria del enlace C-C. Los cálculos se hicieron suponiendo un polímero lineal con terminación vinílica (tipo HDPE, ver **Tabla 1**). Cabe considerar que en este trabajo no se tomó en cuenta el efecto de las ramificaciones (características de un PE de baja densidad), las cuales contribuyen a la estabilidad de los radicales libres formados [189].

Por lo tanto, la entalpía inferior está definida por la entalpía de la reacción del rompimiento del enlace C-C junto a la terminal vinílica en un extremo de la cadena:



Y la entalpía superior de este rango está definida por la entalpía de la reacción de ruptura aleatoria:



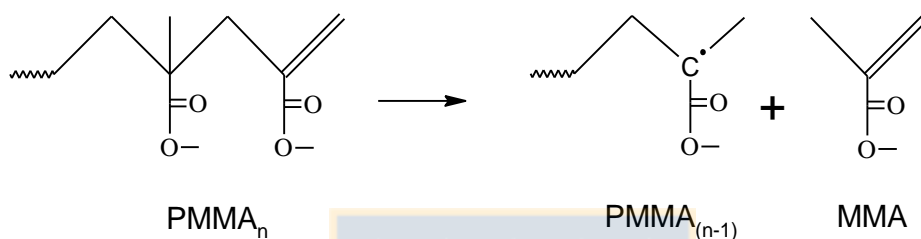
donde n es el largo de la cadena, x el largo de uno de los radicales formados en el primer caso y p un radical *propenilo*.

Las entalpías de reacción resultantes fueron de **313,8 y 367,9 kJ/mol**, respectivamente (ver **Anexo 5**). Estos valores concuerdan con lo obtenido por Levine y Broadbelt [190] para la entalpía de estas mismas reacciones usando el método de Benson también: 305 y 366 kJ/mol, respectivamente.

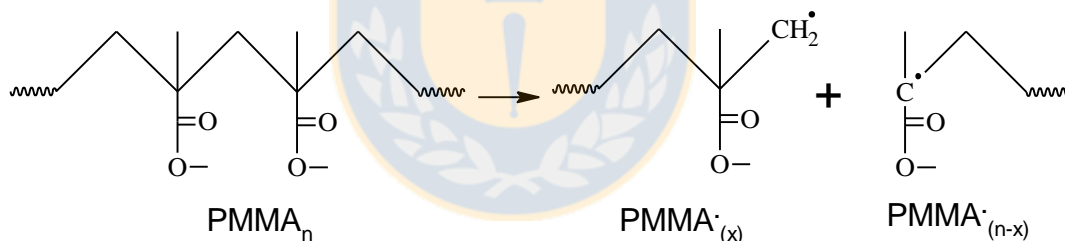
5.2.2.2 PMMA

En este caso, se supone que la entalpía de reacción varía entre la entalpía de reacción de la ruptura del enlace C-C terminal (ruptura en extremo de la cadena)

y la entalpía de la reacción de ruptura aleatoria. Se consideró una cadena con terminal vinílica por un lado y con terminal peróxido por otro, según lo indicado en la literatura (ver **sección 5.3.2.2**). Entonces, en el primer caso se consideró la siguiente reacción:



Y en el segundo:

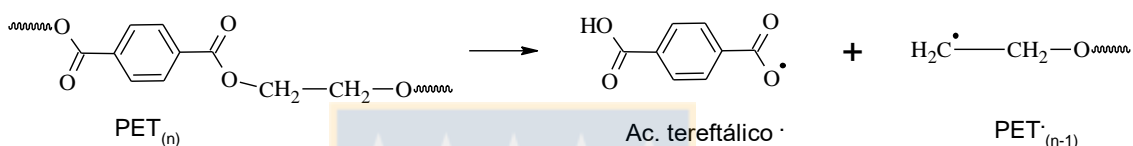


donde n y x son el número de unidades monoméricas.

Las entalpías de reacción resultantes fueron de **342,37 y 346,7 kJ/mol**, respectivamente (ver **Anexo 5**).

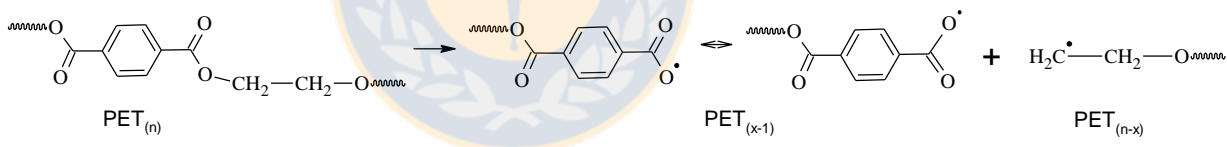
5.2.2.3 PET

Los investigadores concuerdan que la ruptura del enlace estérico C-O inicia la descomposición térmica del PET [168], [191]–[193]; y, al igual que en los casos anteriores, la entalpía de reacción inicial variará entre la ruptura de este enlace en el extremo de la cadena y su ruptura aleatoria en medio de la cadena. Así, entonces, para el primer caso tenemos que:



donde n es el número de unidades monoméricas.

Y para el segundo:



donde n es el número de unidades monoméricas de la cadena original, y (x-1) el de la cadena escindida.

Las entalpías de reacción resultantes fueron de **311,29 y 351,3 kJ/mol**, respectivamente (ver **Anexo 5**).

5.2.2.4 Carbón sub-bituminoso

La pirólisis del carbón es claramente más compleja que la de los polímeros sintéticos analizados (por su estructura, ver **Figura 5**) y la(s) etapa(s) limitante(s) de la velocidad de reacción no es(son) fácil(es) de identificar.

Tabla 11. Entalpías de reacción (energía de disociación de enlace) del rompimiento de los principales enlaces presentes en el carbón. Fuente: Elaboración propia.

Tipo de enlace*	ΔH_{rxn} [kJ/mol]	Fuente
PhCH ₂ – CH ₂ – CH ₂ Ph	307,1	Li <i>et al.</i> (2015) [194]
PhS—SPy	230,2	Ver Anexo 5
PhO—CH ₂ Ph	221,6	Ver Anexo 5
PyO—CH ₂ Ph	336,3	Ver Anexo 5
FuCH ₂ —CH ₂ Ph	281,3	Ver Anexo 5

* Ph: grupo fenilo; Py: grupo piridina; Fu: grupo furano.

Solomon (1992) [54] resumió la pirólisis del carbón en 9 etapas que van entre la fragmentación (relacionada a la ruptura de enlaces) y la re-solidificación (relacionada al entrecruzamiento) de las moléculas, y Juntgen (1984) [195] ha dicho que la evolución del *tar* puede describirse como una reacción de primer orden, ya que “la ruptura de los puentes C-C es determinante de la velocidad y en la compleja molécula de carbón hay una distribución de energías de estos enlaces causada por las interacciones existentes entre ellos y los grupos

vecinos”. A diferencia de los otros polímeros que contienen átomos de azufre (ver **Tabla 7**), en este caso particular se tomaron en cuenta los enlaces con estos heteroátomos, ya que son característicos de la estructura del carbón. Por tanto, en este trabajo se calcularon las entalpías de ruptura de los enlaces débiles más importantes en la estructura del carbón según la estructura modelo de la **Figura 5**. En la **Tabla 11** se muestran los valores resultantes. Entonces, se estima que la entalpía de reacción para el carbón varía entre **221,6 y 336,3 kJ/mol**.

5.2.2.5 Biomasa

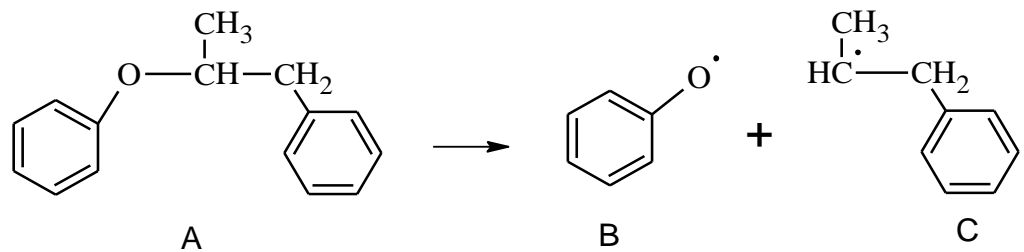
Si bien la biomasa en sí no es un polímero, está constituida principalmente por 3 tipos de biopolímeros más o menos ordenados (ver **Figura 6**): la celulosa, conformada por unidades monoméricas (celobiosa) unidas mediante un enlace glucosídico β -1,4; la hemicelulosa, compuesta por un conjunto de polisacáridos que, en el caso del pino, son mayoritariamente glucomananos conformados por una cadena lineal de β -D-glucopiranososa y β -D-manopiranososa unidos por enlaces β -1,4 y cadenas ramificadas de α -D-galactopiranosas; y la lignina, un polímero amorfo tridimensional compuesto por las unidades p-hidroxifenilo, guaiacilo y siringilo [43]. Cada uno de estos polímeros participa en el complejo mecanismo de descomposición de la biomasa, el que se puede clasificar en tres etapas (mecanismo primario): i) despolimerización, ii) fragmentación y iii) formación de carboncillo. La primera etapa se refiere al rompimiento de los principales enlaces covalentes que unen los monómeros, la segunda a la liberación de compuestos

pequeños gracias al enlazamiento entre fragmentos, y la tercer a la formación de anillos de benceno y su recombinación para formar una estructura policíclica aromática [43]. Pero como se espera que el rompimiento de los enlaces covalentes que unen los monómeros es la principal etapa del mecanismo primario, se calcularon las entalpías de reacción del rompimiento de estos enlaces para definir el rango de entalpías característico de la pirólisis de biomasa. A continuación se muestran los resultados para cada bio-polímero.

i) Lignina:

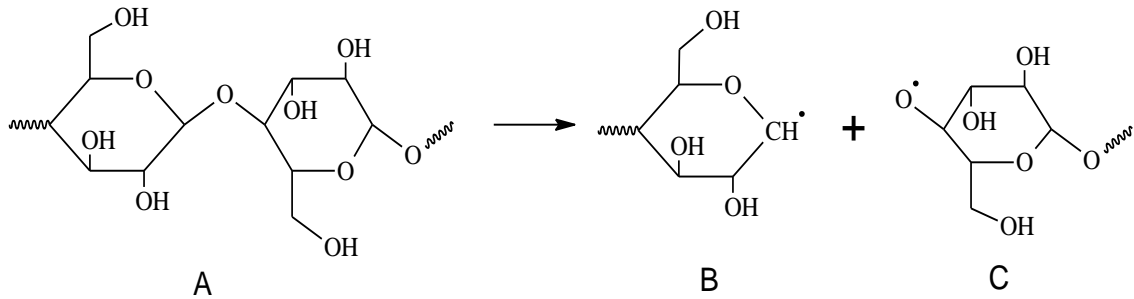
Los principales enlaces covalentes presentes en la lignina son: el enlace α -O-4 (se rompe ca. 200°C) y el enlace β -O-4 (se rompe ca. 245°C) (ver **Figura 6**). A una temperatura mayor a 300°C, la mayoría de los enlaces C-C se vuelven reactivos. Por lo tanto, las entalpías de reacción de estos rompimientos son:

- Enlace α -O-4: similar al enlace $\text{PhCH}_2\text{-OPh}$ también presente en el carbón, que tiene una entalpía de reacción de **221,6 kJ/mol**.
- Enlace β -O-4:



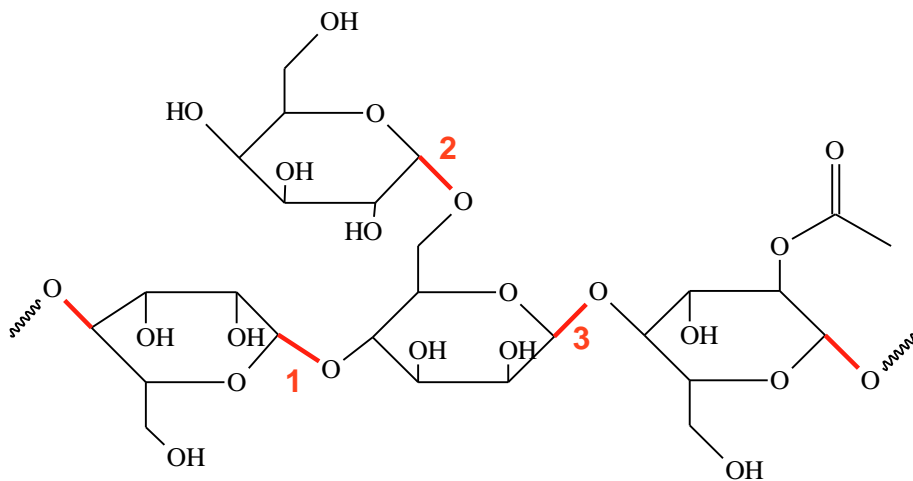
ii) Celulosa:

La principal reacción en la pirólisis de la celulosa corresponde al rompimiento del enlace glicosídico β -1,4, por sobre los 300°C y que conduce a la formación de levoglucosano:

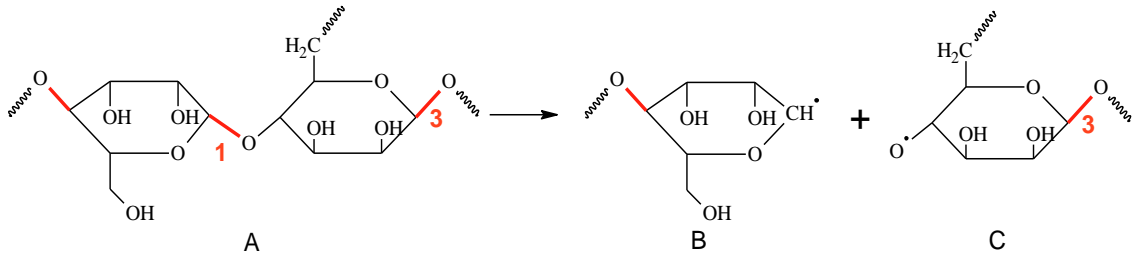


iii) Hemicelulosa:

Las hemicelulosas presentes en el pino corresponden principalmente a glucomananos. La despolimerización se produce entre los 270 y 350°C, conduciendo a la formación de diferentes tipos de azúcares anhidro [43]. Esta despolimerización consiste en la ruptura del enlace glicosídico β -1,4 (en rojo) tanto en medio de la cadena como en su extremo:



Entonces, la reacción de ruptura del enlace 1 será:



Así mismo, para la ruptura del enlace 2:

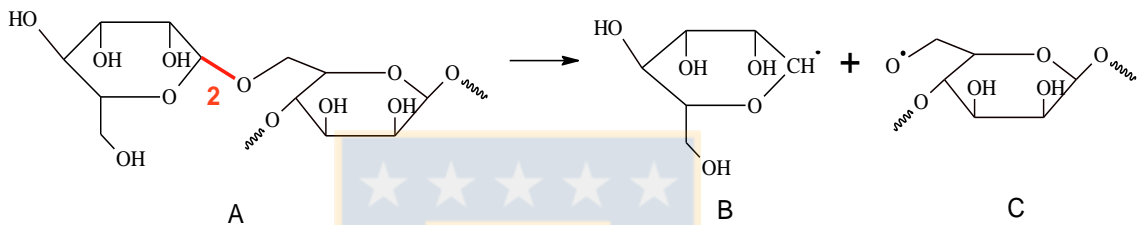


Tabla 12. Valores de entalpía de reacción para las reacciones de rompimiento de los principales enlaces presentes en los biopolímeros característicos de la biomasa. Fuente: Elaboración propia.

Biopolímero	Tipo de enlace	ΔH_{rxn} [kJ/mol]
Lignina	α -O-4	220,1
	β -O-4	282,9
Celulosa	β -1,4	352,8
Hemicelulosa (glucomanano)	β -1,4 i	352,78
	β -1,4 ii	352,7
	β -1,4 iii	454,1

En la

Tabla 12 se resumen los valores de las entalpías de reacción calculadas para las reacciones de ruptura de los principales enlaces presentes en el pino (ver **Anexo 5**). Por lo tanto, las entalpías de reacción para el rompimiento de los principales enlaces presentes en la biomasa varía entre **220,1 y 454,1 kJ/mol**. Su promedio ponderado de acuerdo a las proporciones de biopolímeros [128] es de **322 kJ/mol**.

5.3 Relación entre estructura y reactividad

Como ya se trató en la introducción, las reacciones primarias ocurridas en la pirólisis de polímeros son reacciones de radicales libres que comienzan con la ruptura homolítica de un enlace débil (iniciación), luego se propagan en cadena (fundamentalmente por la transferencia de hidrógeno, en el caso de los polímeros sintéticos) y finalizan por recombinación o mediante reacciones de desproporción. Además, del mismo modo como ocurre en la pirólisis de hidrocarburos simples, donde la etapa limitante corresponde a la ruptura homolítica del enlace más débil (por ejemplo, el enlace C-C en el caso del etano [112]), se espera que la ruptura homolítica de los enlaces débiles, constitutivos de la cadena polimérica, será la etapa limitante en la pirólisis de polímeros para una conversión definida. De igual, o más importancia, es la transferencia (abstracción) de átomos de hidrógeno entre las moléculas y dentro de una misma molécula en la pirólisis de polímeros sintéticos, ya que gobernará la distribución

de los productos primarios de pirólisis. En este contexto, relacionar las energías de activación obtenidas experimentalmente con la estructura química del polímero es un camino para validar sus valores. Una vía posible es mediante las relaciones lineales de energía libre, como el Principio de Evans-Polanyi [98], con el cual se podría establecer una correlación entre la entalpía de reacción y la energía de activación para una familia de reacciones. Este principio ha sido aplicado para familias de reacciones de abstracción de H, para disociación de enlaces moleculares en superficies metálicas y en estudios teóricos de pirólisis de polímeros sintéticos, por nombrar algunos ejemplos. En la siguiente sección se abordará su aplicabilidad para comparar la pirólisis de polímeros sintéticos y naturales usando los valores obtenidos de energía de activación y los de entalpía calculados en las secciones anteriores. Además, para asentar las bases para un estudio mecanístico de la pirólisis de polímeros sintéticos, se entregará un resumen de los posibles mecanismos de reacción para cada caso.

5.3.1 Aplicabilidad del Principio de Evans-Polanyi

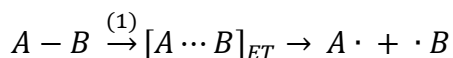
El Principio de Evans-Polanyi ha sido aplicado con éxito en las reacciones de transferencia de hidrógeno ocurridas en la pirólisis de hidrocarburos [196], [197]. Por ejemplo, Roberts y Steel (1994) [196] relacionaron la energía de activación con la entalpía para una familia de 65 reacciones de transferencia de hidrógeno (del tipo $A\cdot + B-H \rightarrow A-H + B\cdot$) con y sin considerar los efectos polares, estéricos y esteroelectrónicos de estas reacciones: obtuvieron un valor de $\alpha=0,247$

considerándolos (con un $R^2=0,988$), y un valor igual a 0,236 sin tomarlos en cuenta (con un $R^2=0,544$); si bien la relación lineal en el segundo caso es débil, los autores reconocieron que “aunque esta relación es claramente una gruesa sobre-simplificación, es interesante que el factor de escalamiento (0,25) [α] en la ecuación de Semenov [$E_A=E_0 + 0,25\Delta H^\circ$] es muy cercano al valor encontrado para α tanto con la ecuación simple como con la ecuación extendida [que considera los efectos polares y estéricos]”. La constante de proporcionalidad α , que normalmente varía entre 0 y 1 – y que es un indicador de la posición del estado de transición en la coordenada de reacción (ver **Figura 10**) –, será cercana a cero cuando las reacciones tengan un estado de transición similar a los reactantes, entre $0,5\pm 0,25$ cuando el estado de transición no sea ni como los reactantes ni como los productos (e.g., abstracción de átomos de hidrógeno) y cercano a uno cuando sea similar a los productos (e.g., ruptura homolítica) [197].

La aplicación de este principio en la pirólisis de polímeros ha servido para calcular energías de activación en estudios teóricos [123], [190] hasta para analizar la relación entre la reactividad de los reactantes con la estructura del estado de transición y de los productos, como en el importante trabajo de Yang y Shibasaki [198]. En efecto, Yang y Shibasaki analizaron las velocidades de reacción de despolimerización y de *back-biting* en la pirólisis de un homo-polímero y un copolímero sintético relacionando las energías de disociación del enlace C-C y C-H respectivamente, con las constantes de velocidad respectivas. Levine y Broadbelt (2009) [190] por su parte, utilizaron este mismo principio para calcular los valores de energía de activación de las principales reacciones ocurridas en

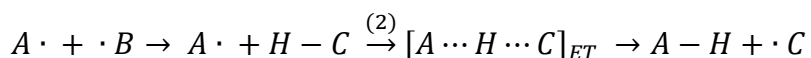
la pirólisis de PE. En un trabajo más reciente, Vinu y Broadbelt (2012) [199] calcularon el coeficiente de correlación α para varias reacciones ocurridas en la pirólisis de polímeros; así, por ejemplo, las reacciones de iniciación de ruptura de cadena se caracterizaron por un $\alpha=1$ y las de transferencia de hidrógeno intramolecular por un $\alpha=0,6$, e incluso notaron que “el valor de α no tiene por qué ser siempre positivo o estar entre cero y uno (...) [y] las correlaciones entre estructura y reactividad no son siempre lineales”, como lo han demostrado otros autores [200], [201]. Por tanto, estos ejemplos confirman que la reactividad relativa de los polímeros sintéticos y sus parámetros cinéticos se pueden explicar mediante consideraciones estructurales y termodinámicas.

En particular, las reacciones de ruptura homolítica – que dan inicio a las reacciones de radicales libres ocurridas en la pirólisis de polímeros – son una familia de reacciones, donde el enlace A—B se alarga cada vez más hasta romperse (siendo A y B dos átomos específicos) y producir dos radicales libres. Este proceso se puede representar como una etapa simple:



donde (1) representa la ruptura homolítica y ET el estado de transición.

Luego, los radicales formados van a reaccionar rápidamente con grupos o moléculas vecinas, por ejemplo, abstrayendo un átomo de H de la misma molécula o de otra, como:



donde (2) se refiere a una etapa simple de abstracción de H.

Y también tendrán otras alternativas de reacción (como recombinación), más variadas en el caso de los radicales formados por pirólisis de biomasa y carbón.

Tabla 13. Valores de E_a y ΔH_{rxn} para las etapas limitantes de la pirólisis en cada caso. Fuente: Elaboración propia.

Polímero	Etapas limitante	E_a [kJ/mol]	ΔH_{rxn} [kJ/mol]
PE	Ruptura aleatoria [190]	275,0	368,0
PMMA	Ruptura aleatoria [179]	202,0	347,0
PET	Ruptura enlace estérico [202]	193,0	351,0
Pino	Ruptura aleatoria de enlaces débiles al inicio	152,4	321,2
Carbón	Ruptura aleatoria de enlaces débiles al inicio	148,5	266,1

La aplicación del Principio de Evans-Polanyi para una familia de reacciones de ruptura homolítica – del enlace C-C – ha sido utilizada en pirólisis de polímeros sintéticos usando un coeficiente $\alpha=1$ [190], [199], [203]. Su implementación en estructuras más complejas – como la biomasa o el carbón con múltiples tipos de enlaces – es por tanto, desafiante. Pero su aplicación para pirólisis de diferentes polímeros no ha sido analizada hasta ahora. Varios autores han relacionado con éxito la energía de disociación de enlace de distintas moléculas diatómicas con

la entalpía de reacción sobre diferentes superficies metálicas (pirólisis catalítica), pero no su pirólisis térmica [204]–[206]. En este trabajo se ha hecho un intento. En la **Figura 26** se muestra una gráfica de la E_a vs ΔH_{rxn} para la etapa limitante de la pirólisis de cada uno de los polímeros analizados. En el caso de los polímeros sintéticos se consideró la ruptura aleatoria de los principales enlaces (una vez que se han roto los enlaces débiles) como etapa limitante, del mismo modo como lo han considerado otros autores (ver **Tabla 13**); para el caso de los polímeros naturales, se consideró la ruptura homolítica de los principales enlaces débiles al inicio de la pirólisis como etapa limitante (valor inicial de E_a obtenido y valores promedios³ de entalpía calculados, como se muestra en la **Tabla 13**). El carácter endotérmico de estas reacciones requiere que la energía de activación sea mayor a la entalpía de reacción en cada caso (ver **Figura 11**). Por lo tanto, la energía de activación (real) de las reacciones de ruptura homolítica deberá ser mayor a la energía de activación global obtenida para cada caso. Y, de acuerdo a lo indicado anteriormente, como la energía de los productos debiera ser similar a la de los reactantes en estos casos, la energía de activación no debiera estar muy lejos de la entalpía de reacción. La aplicación del Principio de Evans-Polanyi resulta apropiada para probar esto último. En la **Figura 26** se muestra una gráfica que relaciona la energía de activación (global) con la entalpía de reacción calculada para cada caso. Se observa una correlación moderada ($R^2=0,63$) con

³ Para el caso de la ΔH_{rxn} calculada para la biomasa, se calculó un promedio ponderado de las entalpías obtenidas para cada biopolímero utilizando las proporciones de biopolímero indicadas más arriba.

un $\alpha=1,021$ y un intercepto negativo (-143 kJ/mol). Aunque el coeficiente de correlación no es lo suficientemente alto, se discutirán algunas consideraciones relevantes.

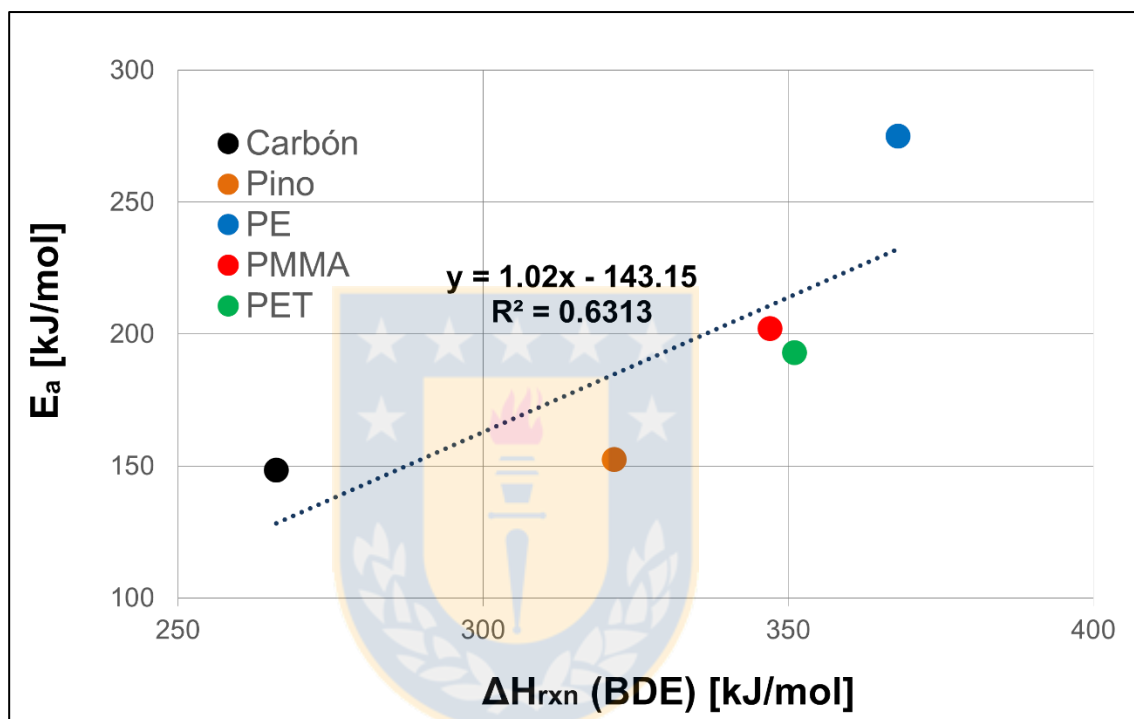


Figura 26. Gráfico de Evans-Polanyi de E_a vs ΔH_{rxn} para la etapa limitante de cada polímero. Fuente: Elaboración propia.

El coeficiente α cercano a uno comprueba que las reacciones analizadas se refieren a una ruptura homolítica de un enlace covalente (tipo C-C, C-O o C-S), de acuerdo a lo indicado por otros autores [197], [205], como ya se comentó anteriormente; además, se adecúa al carácter endotérmico de las reacciones ($E_a > \Delta H_{rxn}$). Si bien el valor del intercepto en la relación simple de Evans-Polanyi se

refiere a la energía de activación de un estado de referencia (E_0), en este caso agrupa múltiples factores que podrían explicar su valor. Este valor (-143 kJ/mol) corrige el bajo valor de la energía de activación global para explicar el comportamiento endotérmico de las reacciones y está influenciado por las ramificaciones moleculares, por la presencia de electrones deslocalizados y/o por diferencias de electronegatividad entre los átomos que forman el enlace covalente [65]. Al respecto, la ecuación extendida usada por Roberts y Steel (1994) [196] para reacciones de abstracción de H ($A\cdot + BH \rightarrow AH + B\cdot$) entrega algunas pistas:

$$E_a = E_0 f + \alpha \Delta H^\circ (1 - d) + \beta \Delta \chi_{AB}^2 + \gamma (s_A + s_B) \quad (33)$$

$$f = (D_{AH} D_{BH} / D_{H_2}^2) \quad (34)$$

Donde f se relaciona con el costo energético que conlleva el “alargamiento” del enlace BH antes de romperse; d se refiere a la deslocalización de los electrones (por ejemplo, en sistemas conjugados) y explica el hecho intuitivo que la energía de activación debiera disminuir cuando la reacción se vuelve menos endotérmica; $\Delta \chi_{AB}$ es la diferencia de electronegatividad entre el átomo A y B (mientras mayor es esta diferencia, mayor será la fuerza del enlace A-B); el factor s se refiere a la diferencia de estructura geométrica entre A y $A\cdot$, que será nula cuando A sea un átomo (por ejemplo, la diferencia entre $CH_3\cdot$, con una estructura plana, y la de CH_4 con una estructura tetraédrica). Los parámetros E_0 , α , β y γ son constantes experimentales. Así, se debe demostrar en un futuro trabajo la

adecuación de esta ecuación a la ruptura homolítica de los principales enlaces presentes en los polímeros naturales y sintéticos.

También resulta relevante considerar el efecto de la disponibilidad de H en la estabilidad de los radicales intermedios: mientras mayor es esta disponibilidad, los radicales intermedios serán más estables y, por tanto, la reacción se volverá más endotérmica. Por ejemplo, los radicales formados en la pirólisis de PE tienden a abstraer átomos de H de su misma moléculas (*backbitting*) o de otras moléculas vecinas (ver **sección 5.3.2.1**) gracias a su alta razón H/C (ver **Tabla 14**), logrando una mayor estabilidad y entonces, mayor endotermicidad comparado con los polímeros naturales (ver **Tabla 13** y **Figura 26**). Para el caso del PMMA la abstracción de H está impedida por el grupo $-\text{COOCH}_3$ y en el caso del PET, la estabilidad intermediaria (y por tanto, la mayor endotermicidad) se explica más bien por la resonancia de los electrones deslocalizados formada por la ruptura del enlace estérico (ver **sección 5.2.2.3** y **sección 5.3.2.3**). Estas sencillas consideraciones pueden aplicarse también a la pirólisis de los polímeros naturales, donde la distribución de H juega un rol importante también [41] [43].

En este diagrama (**Figura 26**) los polímeros naturales se sitúan en el cuadrante inferior izquierdo y los polímeros sintéticos en el cuadrante superior derecho, i.e., los polímeros naturales comienzan a descomponerse con menor energía y, de acuerdo a la **Figura 19**, inician su descomposición a menores temperaturas que los polímeros sintéticos. Se observa que el PE se “escapa” sutilmente de la tendencia, hecho que podría estar indicando un efecto importante de las reacciones de transferencia de H (*backbitting*) sobre las de ruptura aleatoria y/o

un efecto de las ramificaciones que podrían estar presentes. Por lo tanto, la energía de activación global aumenta cuando la entalpía de reacción de la etapa limitante aumenta para diferentes tipos de polímeros; y, más importante todavía, estos resultados son un indicador preliminar que fortalece el supuesto que la etapa limitante en la pirólisis de polímeros naturales es la ruptura homolítica de los enlaces débiles. Luego, es posible aplicar el principio de Evans-Polanyi en la pirólisis de polímeros para la etapa limitante del proceso.

Tabla 14. Proporción (en peso) de H en relación a la cantidad de C presente en los polímeros. Fuente: Elaboración propia.

	H/C
PE	0,1697
PMMA	0,1379
PET	0,0733
Pino	0,1436
Carbón	0,1136

Siguiendo la teoría de la ruptura de enlaces en orden de fuerza creciente a medida que aumenta la temperatura, las entalpías de reacción deberían relacionarse linealmente con la energía de activación. Así, cada reacción en el diagrama de energía de la **Figura 11** corresponderá a la ruptura homolítica de cada enlace durante la descomposición térmica de un polímero: desde la reacción menos endotérmica – ruptura del enlace más débil – hasta la más endotérmica que corresponderá a la ruptura del enlace menos débil.

Entonces, otra manera de aplicar el Principio de Evans-Polanyi en la pirólisis de materiales complejos es tomando en cuenta la temperatura, ya que para una temperatura particular (o para una conversión en el caso de un experimento dinámico) se debieran romper enlaces con entalpías de ruptura similar en uno y otro polímero. Por lo tanto, una estrategia para comprender mejor tanto la pirólisis de cada material como su relación con los demás, sería analizar la relación entre la energía de activación y la entalpía de reacción durante la pirólisis, es decir, en el tiempo a medida que la temperatura aumenta (para un experimento dinámico). Esto puede realizarse en un futuro trabajo usando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (o *DSC*, por sus siglas en inglés), con la cual se puede medir la energía global liberada a medida que se aumenta la temperatura.

Junto con lo anterior, la reactividad de los polímeros vinílicos – el PE y el PMMA, los más simples de todos los analizados – se explica bien por su estructura química: el inicio de la volatilización comienza con la ruptura homolítica de los enlaces más débiles (baja energía de activación, ver **Figura 25c-d**), la cual forma fragmentos de radicales libres que reaccionan rápidamente para generar los productos volátiles; a medida que la temperatura aumenta, estos enlaces siguen rompiéndose y los enlaces menos débiles también lo hacen (aumento de la energía de activación), creciendo así, el rendimiento de productos volátiles. A

continuación se ofrecen unas consideraciones mecanísticas para la pirólisis de los polímeros sintéticos analizados, que apoyan estas ideas.

5.3.2 Interpretaciones mecanísticas

5.3.2.1 PE

En la pirólisis de PE compiten especialmente las reacciones de ruptura aleatoria (*random scission*) y de transferencia de hidrógeno, mientras que las reacciones de despolimerización tienen poca importancia [22], [190]. Dentro de los mecanismos propuestos en la literatura para el PE [22], [190], [207]–[209], el de Levine y Broadbelt (2009) es uno de los más detallados con más de 11.000 reacciones y 151 especies diferentes (ver **Figura 27**). La reacción de ruptura homolítica (1) es la que tiene mayor energía de activación y, por tanto, es la etapa limitante del proceso. El valor teórico (aproximado mediante el principio de Evans-Polanyi) obtenido por los autores fue de 375 kJ/mol, por sobre el valor promedio obtenido en este trabajo (261 kJ/mol). Esto muestra que el valor de la energía de activación obtenido mediante el método de Friedman es un valor global que integra otros fenómenos además de la ruptura homolítica del enlace y sugiere que la velocidad de reacción depende también de otros tipos de reacciones (por ejemplo, *backbiting*). Así, la transferencia de átomos de H es de particular interés. A modo de introducción de este tema, la disponibilidad de átomos de H contribuirá a la estabilidad de los compuestos intermediarios del

proceso de pirólisis. Por ejemplo, cabe esperar que en la pirólisis de HDPE (PE lineal) se formará una cantidad mayor de n-alcanos que en la de LDPE (PE ramificado) por la menor presencia de ramificaciones. En el temprano trabajo de Wall y Madorsky [89], la diferencia entre las velocidades de degradación para el polimetileno (cadena lineal) y el polietileno (cadena ramificada) se atribuye a la estructura ramificada de éste último mostrando que la conversión del polímero ramificado conduce “a un aumento en la velocidad inicial sobre la del polímero lineal en un factor no mayor a 5”. Más tarde, Westerhout *et al.* (1997) [189] mostraron que la presencia de cadenas laterales contribuyó a un incremento en la velocidad de ruptura de enlace en una pirólisis de HDPE, LDPE y PP y señalaron también que “un alto grado de ramificación conduce a una tasa de conversión alta, ya que la formación de radicales terciarios y secundarios relativamente estables es posible con cadenas ramificadas” [131]. En este asunto, la transferencia de H intramolecular juega un papel significativo y la analogía con el carbón resulta relevante. De hecho, en un reciente *review* de pirólisis de carbón, Morgan y Kandiyoti (2014) [41] sugirieron que el calentamiento rápido de los polímeros puede ser visto como “un proceso interno de licuefacción, donde los radicales libres son enfriados y estabilizados por la liberación de hidrógeno interno”. En general, el calentamiento rápido parece aumentar el comportamiento plástico del carbón mejorando la liberación de hidrógeno interno y así, previniendo que ocurran las reacciones de recombinación.

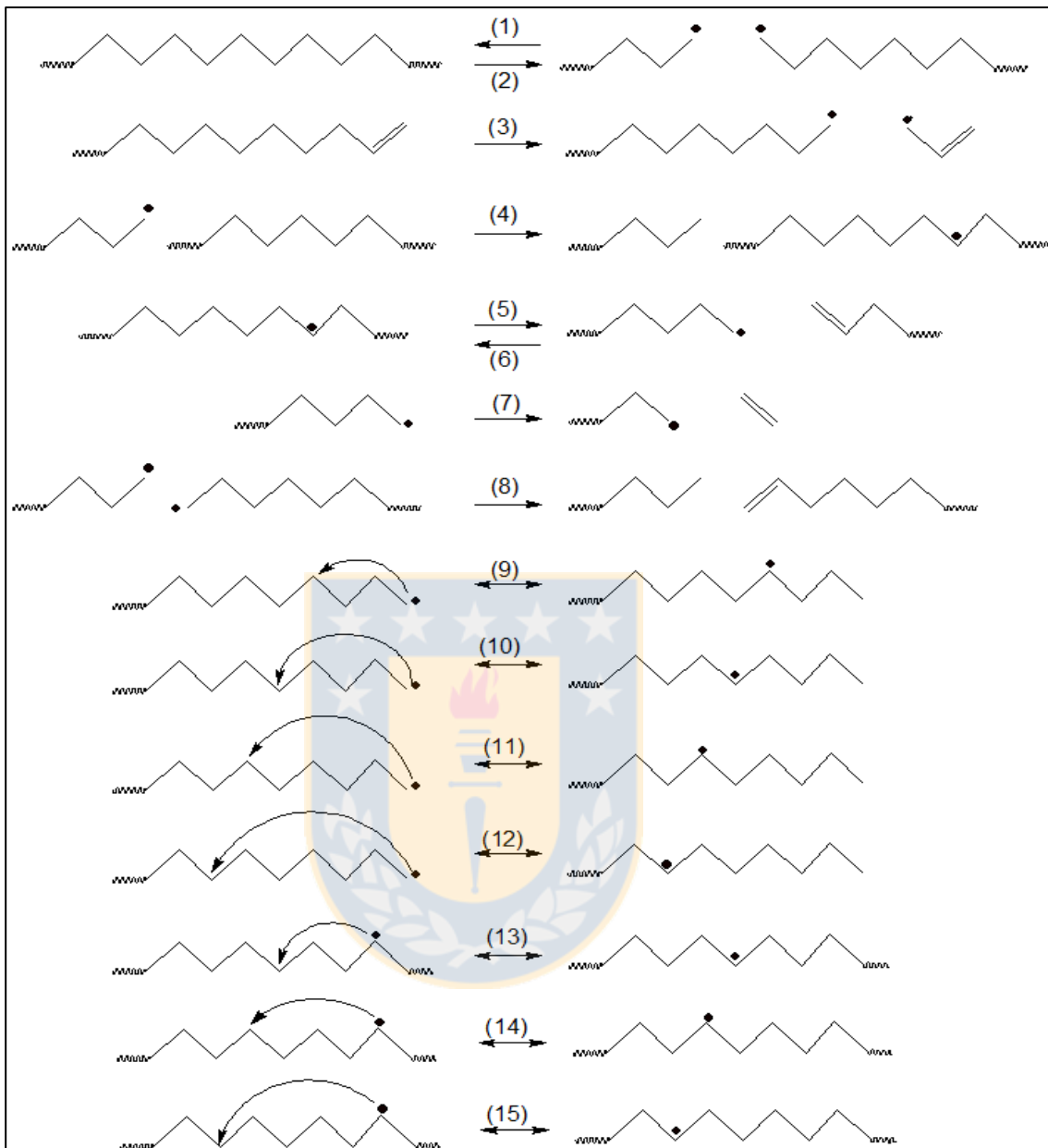


Figura 27. Esquema para 15 familias de reacciones ocurridas en la pirólisis de PE propuesto por Levine y Broadbelt (2009) [190]. (1) Recombinación radical, (2) Ruptura homolítica del enlace, (3) Ruptura de enlace alílico, (4) Abstracción de H, (5) Ruptura-β en medio de la cadena, (6) Adición radical, (7) Ruptura-β en extremo de la cadena, (8) Desproporción, (9) Transferencia de H-1,4, (10) Transferencia de H-1,5, (11) Transferencia de H-1,6, (12) Transferencia de H-1,7, (13) Transferencia de H-x,x+3, (14) Transferencia de H-x,x+4, (15) Transferencia de H-x,x+5. Fuente: Adaptado de [190].

Por lo tanto, un calentamiento rápido debe ser beneficioso para la conversión de polímeros deficientes en hidrógeno, por la activación de los mecanismos de redistribución interna de hidrógeno.

Para cuantificar la capacidad del proceso (de mejorar la redistribución interna de hidrógeno), los autores propusieron cuantificar el contenido de hidrógeno hidroaromáticos, el que es directamente proporcional a la disponibilidad de hidrógeno local [41]. Por lo tanto, en un futuro trabajo debiera analizarse el efecto de las reacciones de transferencia de H sobre la velocidad de descomposición en polímeros con alta y baja razón H/C.

5.3.2.2 PMMA

Este caso es de particular interés, ya que el proceso de fabricación del PMMA influye directamente en el mecanismo de descomposición – lo que no sucede en los polímeros naturales. La(s) primera(s) etapa(s) de descomposición se inicia(n) por el rompimiento de enlaces débiles que dependen del método de polimerización (aniónica o radical) [159], [160], [214–218]: por ejemplo, enlaces del tipo “*head-to-head*” (generados por las reacciones de terminación de combinación entre dos radicales), terminación vinílica (enlace terminal C=C, producido por las reacciones de terminación de desproporción entre dos radicales) o también, enlaces tipo peróxidos (R1-O-R2) formados cuando la polimerización es hecha en presencia de aire [162] (ver **Figura 28**). Pero Holland *et al.* (2002) [162] demostraron que la primera etapa de descomposición del

PMMA se debe a la presencia de oxígeno en el proceso de polimerización y “no a la formación de enlaces débiles formados por combinación [de radicales]”.

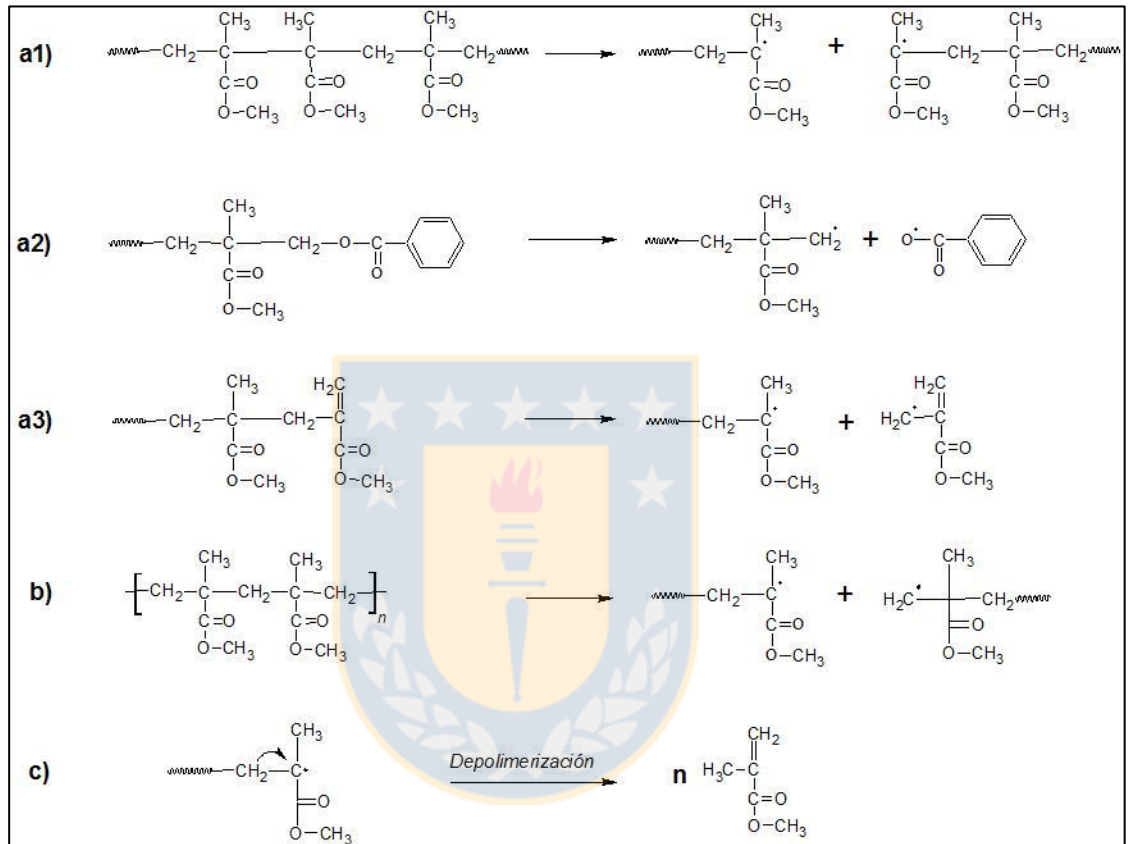


Figura 28. Mecanismo de la degradación del PMMA: a) Mecanismo de iniciación para la primera etapa (ca. 220°C): a1) ruptura enlace “head-to-head”, a2) ruptura enlace peróxido, a3) ruptura enlace vinílico. b) Mecanismo de iniciación para la segunda etapa de degradación (ca. 300-400°C). c) Mecanismo de propagación (despolimerización). Fuente: Adaptado de [215].

A medida que la temperatura aumenta las reacciones de ruptura aleatoria (*Random Scission*) adquieren más importancia [216], [217]. El antiguo trabajo de Jellinek y Luh (1968) [218] muestra efectivamente que la pirólisis de PMMA

ocurre en dos etapas sucesivas: “una rápida iniciada en el extremo de la cadena y una lenta, iniciada aleatoriamente”. Holland *et al.* (2001) [217] por su parte, realizando una pirólisis de PMMA entre 340 y 420°C usando la técnica espectroscópica de TA-FTIR (*Thermal Analysis Fourier Transform Infrared*), mostraron que a bajas temperaturas (<361°C) “la iniciación se da por una mezcla de [reacciones] de ruptura de cadena en un extremo y de ruptura aleatoria, y que la terminación fue por un proceso de primer orden”; el valor que obtuvieron para las energías de activación de estas reacciones de iniciación fueron de 150±25 kJ/mol para la primera y de 210±40 kJ/mol para la segunda, “lo que indica que es marginalmente más fácil romper un grupo terminal que un enlace en la estructura principal del polímero” y explicaron que se debe probablemente a que “los grupos fenólicos [responsables de la reacción de terminación en el proceso de polimerización] activan el enlace C-C unido a la cadena polimérica”.

En resumen, de acuerdo a lo indicado por Manring, Kashiwagi y Holland, muy bien resumido por Zeng *et al.* (2002) [215], el mecanismo de degradación térmica del PMMA tiene 2 etapas (ver **Figura 28**):

(i) Degradación temprana: se lleva a cabo a bajas temperaturas (ca. 220°C) y se caracteriza por tener una relativa baja energía de activación (etapa rápida). Se inicia con el rompimiento de algún enlace débil (ver **Figura 28a**), generando pequeñas cantidades de fragmentos radicalarios. Por ejemplo, por la ruptura del enlace C-O se generarían radicales que impulsarían la propagación de la reacción en cadena [162]. El enlace “head-to-head” se considera más débil que

el “head-to-tail”, ya que entre los grupos laterales $-\text{COOCH}_3$ cercanos se forma una repulsión estérica (ver **Figura 28**).

(ii) Degradación primaria: es la etapa controlante de la reacción (con la mayor energía de activación) que se lleva a cabo entre ca. 300-400°C. Se inicia con la ruptura- β del enlace C-C de la cadena del polímero (ver **Figura 28b**).

Luego de cada iniciación comienza la propagación de la reacción en cadena de radicales libres (ver **Figura 28c**) mediante el mecanismo de despolimerización (*unzipping*) hasta el final de la cadena, en la cual se forma una gran cantidad de monómeros.

Beyler y Hirschler (2005) [47] indicaron que “cuando el carbono- α tiene un grupo grande adherido (...), la transferencia de hidrógeno hacia el sitio radical es más difícil. A este tipo de interferencia se le conoce como *impedimento estérico*”, lo que explica el alto porcentaje de monómero producido en este caso comparado, por ejemplo, con el polietileno (con un H de grupo lateral vs el grupo $-\text{COOCH}_3$ en el caso del PMMA).

5.3.2.3 PET

El pionero trabajo de Marshall y Todd (1953) [219] entrega algunas ideas generales sobre la mecánica de pirólisis del PET: la ruptura del enlace estérico C-O inicia el mecanismo de degradación, ya que “produciría radicales estabilizados por resonancia” y además, “la [posterior] eliminación de las

moléculas pequeñas y estables de CO podrían proveer una energía de resonancia adicional”; también dijeron que la ruptura del enlace C-H es probable “que ocurrirá como una etapa de propagación en una reacción de transferencia de hidrógeno”. Ambas predicciones obedecen a las ya explicadas clásicas reacciones ocurridas en la pirólisis de polímeros: la ruptura aleatoria (*Random Scission*) y la transferencia de hidrógeno.

Más tarde, Buxbaum (1968) en su *review* sobre la degradación de PET [220], avala estas ideas asegurando que “sabemos que el PET se degrada mediante un mecanismo molecular que incluye la ruptura aleatoria del enlace estérico”, pero aclaró que “aunque se ha propuesto un mecanismo de radicales, no se ha podido establecer ninguna evidencia de un mecanismo de este tipo”. Tomando en cuenta el mecanismo de descomposición de otros ésteres, al calcular una energía de activación menor al valor teórico para la ruptura del enlace estérico (de 251 kJ/mol) dijo que “probablemente el mecanismo involucra un estado de transición cíclico”.

Aunque este estado de transición cíclico inicial ha sido sostenido por varios autores [191], [221]–[224], Montaudo *et al.* (1993) aseguraron que la reacción comienza con “un intercambio (iónico) intramolecular, seguido por una reacción de transferencia de hidrógeno β , que generalmente se piensa ocurre mediante un estado de transición de 6 miembros” [192] (ver **Figura 29b**). En la **Figura 29a** se presenta un esquema de degradación tomando en cuenta los resultados de estos autores, en conjunto con lo sintetizado por Vijayakumar y Finck (1982) [202].

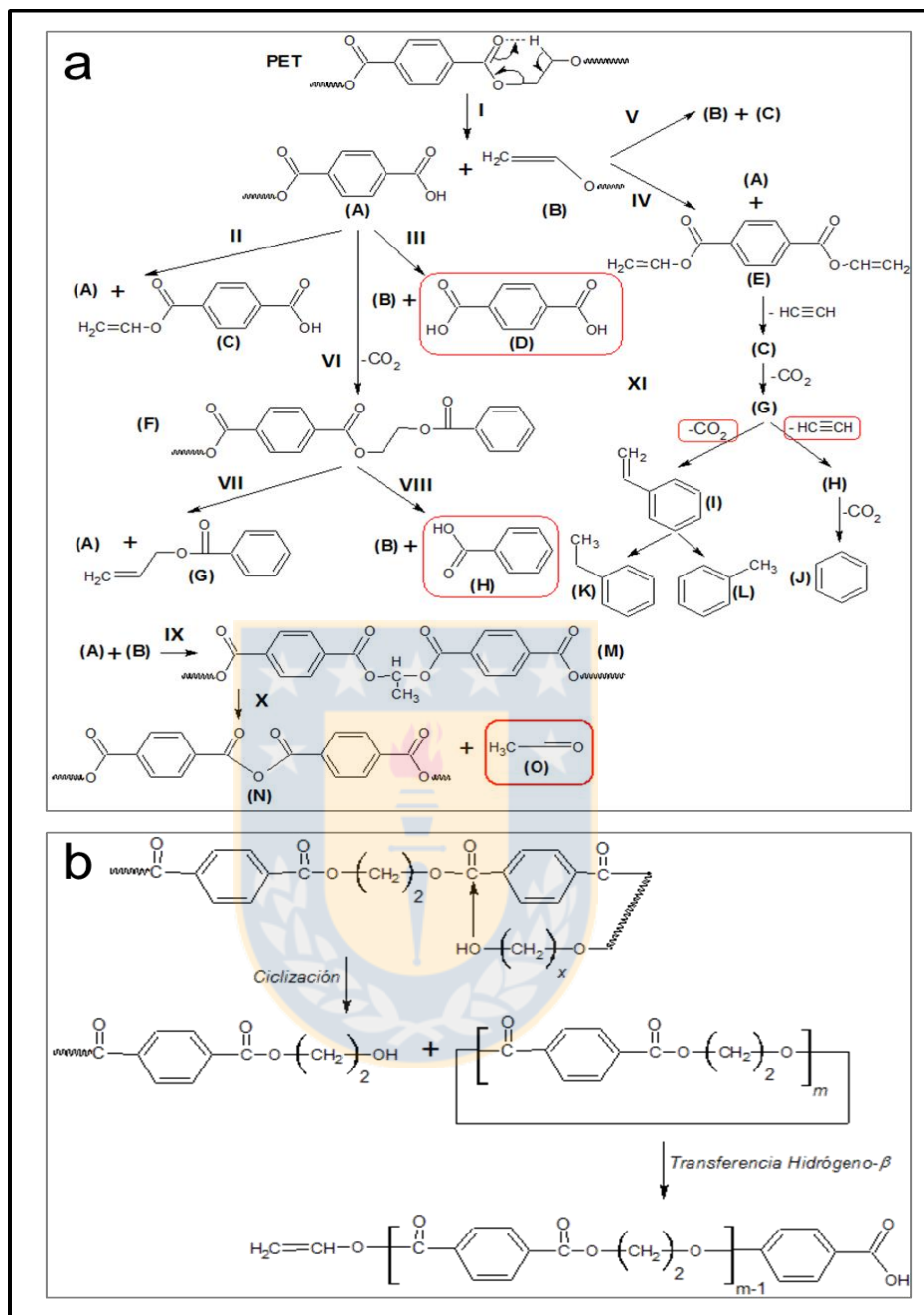


Figura 29. (a) Mecanismo de degradación de PET propuesto por [202]. Los productos son: (A), (B) y (F) son oligómeros, (C) Tereftalato de monovinilo, (D) Ácido tereftálico, (E) Tereftalato de divinilo, (G) Vinilbenzoato, (H) Ácido benzoico, (I) Estireno, (J) Benceno, (K) Etilbenceno, (L) Tolueno, (M) Polímero, (N) Anhídrido de ácido, (O) Acetaldehído. **(b)** Mecanismo de iniciación de la degradación del PET propuesto por [192]. Fuente: Adaptado de [202] y [192].

Estos últimos propusieron 15 reacciones diferentes a través de las cuales se forman los productos principales de descomposición; 11 de ellas se muestran en la **Figura 29a** y se explican a continuación:

(I) La degradación se inicia con la ruptura aleatoria del enlace estérico mediante un intermediario cíclico, por la cual se forman dos pares de oligómeros (A y B): uno con ácido carboxílico y otro con una olefina como grupos terminales.

(II) y (III) La ruptura sucesiva del enlace estérico del oligómero A puede conducir a la formación de nuevas cadenas con ácido y olefinas como grupos terminales (A y B) y los productos tereftalato de monovinilo (C) y ácido tereftálico (D).

(IV) y (V) Así mismo, la ruptura del enlace estérico del oligómero B conducirá a la formación de nuevos oligómeros A y B, y a los productos tereftalato de divinilo (E) y tereftalato de monovinilo (C).

(VI) Corresponde a la descarboxilación (evolución de CO_2) de los oligómeros A, por la cual se forma compuestos con grupos fenilos como terminal (F).

(VII) y (VIII) Los productos con fenilos terminales puede sufrir una ruptura en el enlace estérico conduciendo a la formación de oligómeros A y vinilbenzoato (G), y oligómeros B y ácido benzoico (H), respectivamente.

(IX) y (X) La formación de acetaldehído – uno de los productos más abundantes en la pirólisis del PET, ha sido explicada mediante la reacción entre los oligómeros A y B que forma un producto intermedio (M). La ruptura del enlace

estérico C—O del producto M conduce a la formación de un oligómero anhídrido (N) y acetaldehído (O).

(XI) Estas reacciones corresponden a las reacciones secundarias de los productos primarios que conducen a la formación de benceno (J), estireno (I), y a partir de la fragmentación y abstracción de átomos de hidrógeno de éste último se produce tolueno (L) y etilbenceno (K).



6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El objetivo principal de este trabajo fue comparar las reactividades globales de los polímeros sintéticos y naturales en un proceso de pirólisis. Se midieron y determinaron características químicas (análisis elemental), parámetros cinéticos (energías de activación) y termodinámicos (entalpías de reacción), adoptando metodologías bien establecidas. Además, se estudió la aplicabilidad del Principio de Evans-Polanyi para buscar elementos comparativos adicionales en los mecanismos de la pirólisis de estos polímeros.

A partir de un análisis termogravimétrico, se estudió la pirólisis lenta de polímeros sintéticos (PE, PET reforzado con vidrio y PMMA) y naturales (carbón y pino) en régimen cinético químico. Se confirmó que la descomposición térmica de polímeros sintéticos ocurre a temperaturas más altas que la de los polímeros naturales. Esto se manifiesta en una pérdida de masa que ocurre en un rango de temperaturas más acotado y a una velocidad generalmente mayor (entre -11 y -26%/min para los sintéticos vs -2 y -10%/min para los naturales).

En general, los polímeros sintéticos se descompusieron en una o dos etapas generando poco carboncillo (<1% con el PE y el PMMA), mientras que los naturales lo hicieron en dos o más, con un alto rendimiento de residuo sólido (18 y 56% con el pino y el carbón, respectivamente). En el caso del PET (reforzado con vidrio) se obtuvo un 21,5% de carboncillo vs 10-15% obtenido por otros

autores, diferencia que se atribuyó a un posible efecto catalítico del vidrio (30%), fenómeno que debe ser verificado en el futuro.

La reactividad de los polímeros fue racionalizada determinando la energía de activación global con el método cinético iso-conversional de Friedman. Este enfoque ha permitido ahondar en la comprensión del proceso de pirólisis de polímeros sintéticos y naturales y en sus diferencias principales. La buena correlación lineal ($|r| > 0,9$) lograda entre los puntos $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ y $1/T_{\alpha,i}$ – obtenida al analizar cuatro tasas de calentamiento entre 5 y 50°C/min – da cuenta de la aplicabilidad conveniente de la ecuación de Arrhenius para calcular la energía de activación global en función de la conversión. La pirólisis de PE presentó dos etapas con energías diferentes: una para $\alpha < 0,34$ con $E_a = 222-277$ kJ/mol y otra para $\alpha > 0,34$ con $E_a = 250 \pm 22$ kJ/mol; la de PMMA dos etapas también: una para $\alpha < 0,15$ con $E_a = 147-187$ kJ/mol y otra para $\alpha > 0,15$ con $E_a = 202 \pm 7$ kJ/mol; igualmente el PET: una para $\alpha < 0,79$ con $E_a = 193 \pm 8$ kJ/mol y otra creciente para $\alpha > 0,79$ con $E_a = 231 \pm 13$ kJ/mol; similar al PET, la biomasa mostró dos etapas: una estable para $\alpha < 0,8$ con $E_a = 168 \pm 6$ kJ/mol y otra creciente para $\alpha > 0,8$ con $E_a = 277 \pm 77$ kJ/mol; en cambio, el carbón mostró 3 etapas con energías diferentes: una para $\alpha < 0,3$ con $E_a = 149-236$ kJ/mol, otra para $0,3 < \alpha < 0,53$ con $E_a = 241 \pm 8$ kJ/mol y otra creciente para $\alpha > 0,53$ con $E_a = 252-356$ kJ/mol. Se obtuvo una correlación lineal (modesta con $R^2 = 0,78$) entre el promedio de la energía de activación global y la temperatura de descomposición media de cada polímero: mientras mayor es esta temperatura se requerirá mayor

energía para volatilizar la mitad del polímero. **De este modo, se demostró que la energía de activación global varía con la conversión en todos los casos; también quedó establecido que el rompimiento de enlaces se lleva a cabo en orden de su fuerza creciente**, ya que en todos los casos se observó un aumento de la energía de activación con el tiempo de pirólisis (es decir, con el grado de avance de las reacciones pirolíticas). En efecto, para los casos más simples – los polímeros vinílicos, PE y PMMA – el gradual aumento de energía de activación durante el inicio de la pirólisis concuerda con el hecho que los enlaces más débiles (enlace C-C de terminal vinílico y/o enlaces tipo peróxidos o “*head-to-head*”) se rompen primero y que a medida que avanza la reacción (y aumenta la temperatura, en este caso) se rompen los enlaces C-C más fuertes (presentes en medio de la cadena); esto indica que el rompimiento de los enlaces débiles representa la etapa limitante de la velocidad en el proceso de pirólisis para un grado de conversión determinado. En el caso de los polímeros naturales, los valores de energía de activación durante el inicio de la pirólisis representan la ruptura de una mayor variedad de enlaces débiles (C-C, C-O, O-O, C-S, S-S, conectados a su vez a unidades básicas de tipo pentosas, hexosas, bencenos o fenilos) que perturban sus fuerzas mediante efectos estereoelectrónicos, y lo que, a su vez, se manifiesta en diferentes energías de disociación. Esta mayor variedad de enlaces se vio reflejada en el coeficiente de variabilidad (CV) temporal de las energías de activación: $CV_{PMMA} = 7\% < CV_{PE} = 8\% < CV_{PET} = 8\% < CV_{carbón} = 18\% < CV_{pino} = 25\%$. La tendencia creciente de la energía de

activación para la etapa final de la pirólisis en el caso del carbón, el pino y el PET se explicó por la formación de carboncillo en todos estos casos (la que no se presenta en el caso de los polímeros vinílicos, porque el rendimiento de carboncillo es despreciable), consecuencia de su aromatización.

Para estudiar la relación entre la estructura de los diferentes polímeros y su reactividad, se calculó la entalpía de reacción de un grupo de reacciones primarias de descomposición seleccionadas de acuerdo a la literatura y a análisis elementales (ruptura homolítica de los principales enlaces) para cada caso, utilizando la teoría de contribución de grupos de Benson. Así, la evidente complejidad de la estructura química de los polímeros naturales vs la de los polímeros sintéticos, se vio reflejada también en el rango de entalpías obtenido para cada caso: 342-347 kJ/mol para PMMA, 314-368 kJ/mol para PE, 311-351 kJ/mol para PET, 221-336 kJ/mol para el carbón y 221-454 kJ/mol para el pino. Estos valores representan la energía de disociación de los principales enlaces débiles presentes en la estructura del polímero (a 298 K) y, por lo tanto, son un indicio de la variación espacial de las energías de activación, ya que las reacciones (limitantes de la velocidad) que se llevan a cabo en paralelo durante la pirólisis a una misma temperatura se refieren, en parte, a la ruptura de diferentes enlaces.

En búsqueda de similitudes o diferencias mecanísticas adicionales, se analizó la aplicabilidad del Principio de Evans-Polanyi a la pirólisis de polímeros sintéticos

y naturales. Se obtuvo una correlación positiva modesta con $R^2=0,63$ y $\alpha=1,021$ entre la energía de activación global y la entalpía de ruptura homolítica del enlace principal en cada caso (ruptura aleatoria del enlace C-C en el caso del PE y el PMMA, ruptura del enlace estérico en el PET y ruptura de los principales enlaces débiles en el caso de los polímeros naturales). **Este resultado conduce a la conclusión (atractiva desde el punto de vista intuitivo) de que la ruptura de los principales enlaces (es decir, el proceso de iniciación) es la etapa limitante en la pirólisis de ambos grupos de polímeros.** Para confirmar su validez más general será necesario realizar un mayor número de análisis con mayor número de polímeros diferentes. Además, bajo este mismo principio, se sugiere comparar energías de activación con entalpías de reacción obtenidas experimentalmente (mediante la técnica de DSC) para todo el rango de temperaturas estudiado, suponiendo que para una conversión (o temperatura) definida debieran romperse enlaces con energías similares.

Como resultado adicional de este trabajo, también se estudió en qué medida las tasas de ruptura aleatoria, transferencia de H (con posterior ruptura de enlace C-C en posición β) y despolimerización contribuyen a la velocidad de reacción, y por tanto al valor de la energía de activación aparente en la pirólisis de polímeros sintéticos. Los productos de descomposición primarios entregan algunas pistas al respecto; indican, por ejemplo, que las reacciones de transferencia de H en el PE son más importantes que en el caso del PMMA (por la formación de alcanos y alquenos principalmente) y las de despolimerización lo son en este último caso

(por el alto rendimiento de monómero). Por lo tanto, sería de interés saber, con mayor grado de detalle, el efecto de las reacciones de transferencia de H sobre la velocidad de reacción en los polímeros sintéticos, como lo han hecho Yang y Shibasaki para dos tipos de polímeros similares [198]. El análisis hecho en esta tesis permite intuir que una mayor disponibilidad de H permitirá la estabilización de los radicales intermediarios y así contribuirá al aumento de endotermicidad de las reacciones de ruptura homolítica; esto se observó en el caso del PE al compararlo con los polímeros naturales.

Estando de acuerdo con las sugerencias de Vyazovkin *et al.* (2011) [20], los resultados de este trabajo deberían complementarse con la evaluación de un modelo cinético un poco más sofisticado, cuya capacidad predictiva podría ser mayor. Por ejemplo, usando un modelo explícito de distribución de energías de activación – que conjuga bien el razonamiento fisicoquímico con la complejidad matemática necesitada [33] – se podría predecir la evolución temporal y espacial de energías de activación. Junto con esto, sería interesante también identificar y cuantificar los productos primarios de pirólisis para ahondar aún más en los mecanismos de descomposición. Al respecto, herramientas computacionales de mecánica cuántica son cada vez más confiables para aclarar mejor la relación entre reactividad y estructura química, sobre todo con respecto a las reacciones de transferencia de H en hidrocarburos.



ANEXOS

Anexo 1: Fichas Técnicas de los polímeros sintéticos

A1.1 PE

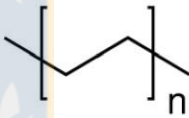
SIGMA-ALDRICH sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name: Polyethylene - average M_w ~35,000 by GPC, average M_n ~7,700 by GPC

Product Number: 427799
CAS Number: 9002-88-4
MDL: MFCD00084423
Formula: C₂H₄



TEST	Specification
Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Powder or Crystals or Flakes
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Miscellaneous Supplier Data	95.0 - 110.0 °C
Ring and Ball Softening Point	
Viscosity	6000 - 9000 cps
At 150 Degrees Celsius	

Specification: PRD.0.ZQ5.10000023957

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

A1.2 PMMA

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

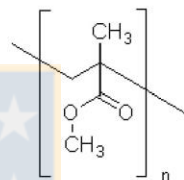
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Poly(methyl methacrylate) - average M_w ~15,000 by GPC, powder

Product Number: **200336**
CAS Number: 9011-14-7
MDL: MFCD00134349
Formula: $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$



TEST

Specification

Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Conforms to Requirements
Powder or Crystalline Powder and/or Lumps	
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Loss on Drying	≤ 3 %
Solubility (Turbidity)	Clear to Hazy
25mg/ml in Dichloromethane	
Solubility (Color)	Colorless to Faint Yellow

Specification: PRD.0.ZQ5.10000018831

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

A1.3 PET

SIGMA-ALDRICH[®]

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

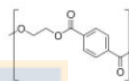
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Poly(ethylene terephthalate) – granular

Product Number: **429252**
CAS Number: 25038-59-9
MDL: MFCD00084422
Formula: C₁₀H₁₂O₆



TEST

Specification

Appearance (Color)	Off White to Light Yellow and Faint Beige to Light Beige
Appearance (Form)	Pellets
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Residue on ignition (Ash)	30.0 - 40.0 %

Specification: PRD.1.ZQ5.10000019928

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Anexo 2: Características técnicas de la termobalanza

SPECIFICATIONS

Instrument

TGA design	A vertical design with a high sensitivity balance and quick response furnace. The balance is located above the furnace and is thermally isolated from it. A precision hang-down wire is suspended from the balance down into the furnace. At the end of the hang-down wire is the sample pan. The sample pan's position is reproducible.	
Sample Atmosphere	Static or dynamic, including nitrogen, argon, helium, carbon dioxide, air, oxygen, or other inert or reactive gases. Analyses done at normal or reduced pressures.	
Standard furnace	Temperature Range:	Subambient to 1000 °C
	Scanning Rates:	0.1 °C/minute to 200 °C/minute
	Temperature Precision:	±2 °C
High temperature furnace	Temperature Range:	50 °C to 1500 °C
	Scanning Rates:	0.1 °C/minute to 50 °C/minute
	Temperature Precision:	±5 °C
Balance	Tare:	Reproducible to ±2 µg
	Sensitivity:	0.1 µg
	Accuracy:	Better than 0.02%
	Precision:	0.001%
	Capacity:	1300 mg
Hang-down wires	High temperature quartz, nichrome, or platinum	
Sample pans	Standard Furnace:	Platinum or Ceramic with capacity of 60 µL
	High Temperature Furnace:	Platinum or Ceramic with capacity of 250 µL
Sample mass range	Up to 1300 mg	
Cooling	Forced air cooled with an external fan and internal booster purge	
	Standard Furnace:	1000 °C to 40 °C in less than 15 minutes under normal operation
	High Temp Furnace:	1500 °C to 100 °C in less than 30 minutes under normal operation
User control	Operates on Pyris software, fully tested on Windows® operating system.	
Hyphenated techniques	Compatible with the Spectrum One as well as most other FT-IRs and mass spectrometers (MS).	
Gas switching	Fast, thorough and efficient due to reduced furnace volume. Less than 3 minutes to purge the sample area of ambient gases (remove 99% of oxygen) and replace the volume with an inert purge gas. 10 minutes to achieve a 99.99% oxygen-free environment.	
Quality assurance	Developed under ISO 9000	
Dimensions (HxWxD)	67 x 28 x 60 cm	
Weight	40 kg	
Power requirements	100 to 240 Volt, 50/60 Hz	

Accessories

Autosampler	Computer controlled, can run up to 20 samples unattended and can be customized through Pyris Player to meet your analysis needs and increase productivity. Operating Temperature: -20 °C to 1000 °C
AccuPik accessory	Ensures accurate volatile analysis by piercing a hole seconds before the run to avoid evaporation and change in volatiles content.
TAGS	The Thermal Analysis Gas Station (TAGS) allows control of the gas flow and switching through Pyris software.

Special software features

Pyris Player	Built into Pyris software, this feature allows autosampler control with automatic data analysis.
AutoStepwise TGA	Optional advanced software package that automatically determines start and end points of a weight loss and switches between various heating rate and isothermal steps to optimize analysis.
TGA Decomposition Kinetics	Optional advanced software package that provides the capability of determining the kinetics of decomposition based on TGA data taken at several (3 to 6) heating rates.
Pyris Enhanced Security	Optional advanced software package for technical compliance to 21 CFR Part 11.

PerkinElmer Life and Analytical Sciences
710 Bridgeport Avenue
Shelton, CT 06484-4794 USA
Phone: (800) 762-4000 or
(+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com



For a complete listing of our global offices, visit www.perkinelmer.com/lasoffices

©2004 PerkinElmer, Inc. All rights reserved. The PerkinElmer logo and design are registered trademarks of PerkinElmer, Inc. Pyris and AccuPik are trademarks of PerkinElmer, Inc. or its subsidiaries, in the United States and other countries. All other trademarks not owned by PerkinElmer, Inc. or its subsidiaries that are depicted herein are the property of their respective owners. PerkinElmer reserves the right to change this document at any time without notice and disclaims liability for editorial, pictorial or typographical errors.

005992F_01 Printed in USA

Anexo 3: Análisis Termogravimétrico de Oxalato de Calcio

Tabla 15. Resultados del análisis Termogravimétrico hecho a una muestra de Oxalato de Calcio puro y comparación con valores de referencia. Fuente: Elaboración propia.

	1° Etapa	2° Etapa	3° Etapa
Pérdida de peso (%)	11,21±0,95	18,27±0,25	30,01±0,13
Error	8.9%	4.8%	0.3%
Temperatura (°C)	N.I.	491,95±0,21	740,65±1,34
Error	N.I.	2.4%	0.1%
Valores de referencia*			
Pérdida de peso (%)	12,3	19,2	30,1
Temperatura (°C)	171	503,9	740,2

* Obtenidos de la empresa *Netzsch*.

Anexo 4: Duplicado de las curvas termogravimétricas para cada tasa de calentamiento y polímero.

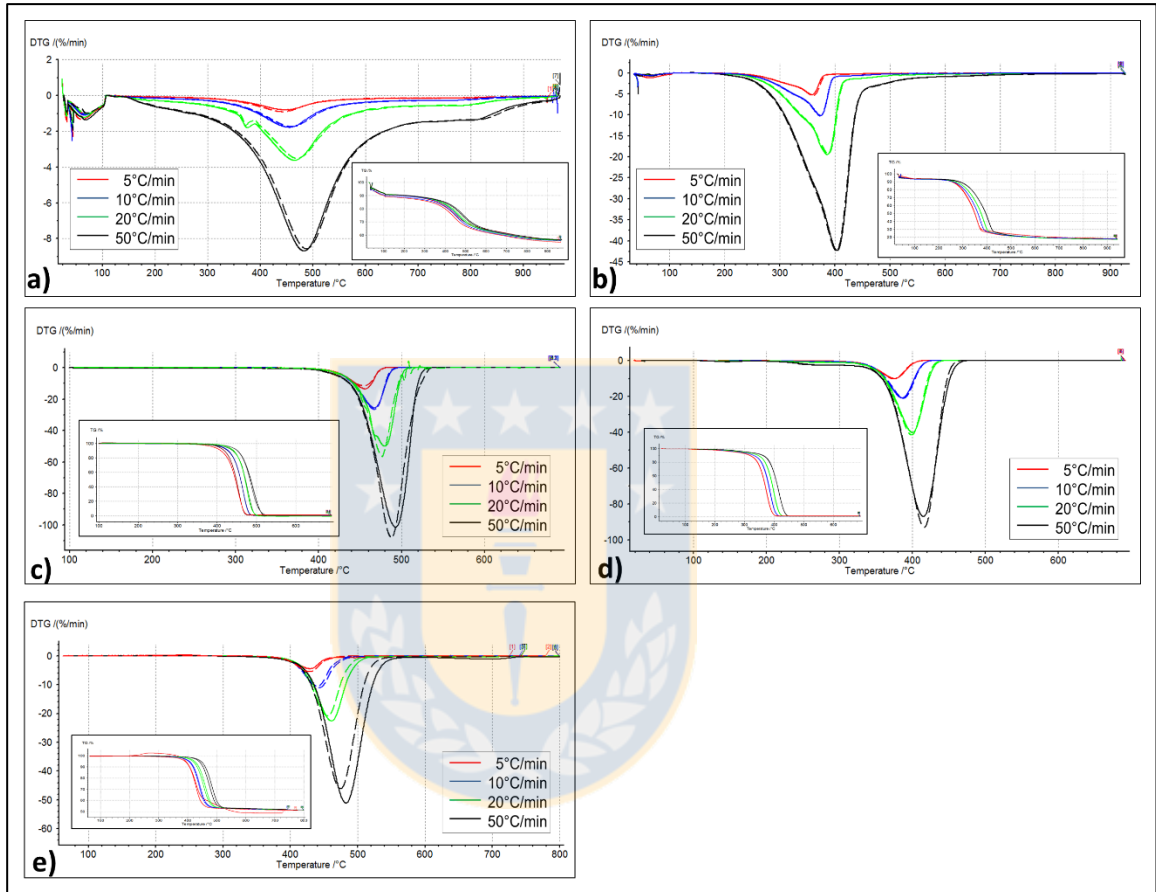


Figura 30. Duplicado de las curvas termogravimétricas para cada tasa de calentamiento y polímero: a) carbón, b) pino, c) PE, d) PMMA y e) PET. Fuente: Elaboración propia.

Anexo 5: Cálculo de entalpías de formación

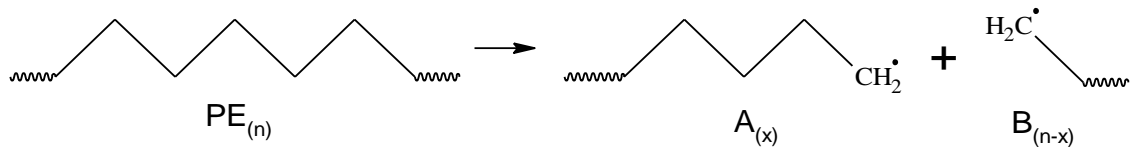
Tabla 16. Cálculo de las entalpías de formación de los polímeros sintéticos y sus monómeros característicos de acuerdo al método de Benson. Fuente: Elaboración propia.

Polímero				
PE	<i>Monómero</i>			
	Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
	$C_d - (H)_2$	26,32	2	52,64
	$\Delta H_{f,gas,Etileno}$ [kJ/mol] =			52,64
	<i>Polímero (terminación vinílica)</i>			
	Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
	$C_d - (H)_2$	26,32	1	26,32
	$C - (C)(H)_3$	-42,26	1	-42,26
	$C_d - (C)(H)$	36,32	1	36,32
	$C - C_d(C)(H)_2$	-20,88	1	-20,88
	$C - (C)_2(H)_2$	-20,63	(n-4)	-20,63(n-4)
	$\Delta H_{f,gas,PE}$ [kJ/mol] =			82,02-20,63n
PMMA	<i>Monómero</i>			
	Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
	$C_d - (H)_2$	26,32	1	26,32
	$C_d - (CO)(C)$	32,3	1	32,3
	$C - (H)_3(C_d)$	-4,56	1	-4,56
	$CO - (O)(C_d)$	-136,73	1	-136,73
	$O - (CO)(C)$	-188,87	1	-188,87
	$C - (H)_3(O)$	-42,26	1	-42,26
	$\Delta H_{f,gas,MMA}$ [kJ/mol] =			-313,8
	<i>Polímero con terminación vinílica y peróxido</i>			
	Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
	$C_d - (H)_2$	26,32	1	26,32
	$CO - C_d(O)$	-136,73	1	-136,73
	$C_d - (CO)(C)$	31,38	1	31,38
	$C - C_d(C)(H)_2$	-19,91	1	-19,91
	$C - (H)_2(C)_2$	-20,63	n-2	-20,63(n-2)
	$C - (H)_3(O)$	-42,26	n	-42,26n
	$O - (CO)(C)$	-188,87	n+1	-188,87n-188,87

	CO – (O)(C)	-137,24	n-1	-137,24n+137,24
	C – (H) ₃ (C)	-42,26	n-1	-42,26n+42,26
	C – (CO)(C) ₃	23,93	n-1	23,93(n-1)
	C – (H) ₂ (O)(C)	-32,9	1	-32,9
	CO-(O)(C _b)	-125	1	-125
	C _b -(CO)(C _b) ₂	15,5	1	15,5
	C _b -(H)(C _b) ₂	13,81	5	69,05
	ΔH_{f,gas,PMMA} [kJ/mol] =			-163,93-407,33n
PET	<i>Ácido tereftálico</i>			
	Grupo	ΔH_{f,sólido} [kJ/mol]	Repetición	ΔH_{f,sólido,TOTAL} [kJ/mol]
	O – (H)(CO)	-254,3	2	-508,6
	CO – (O)(C _b)	-125,0	2	-250,0
	C _b – (CO)(C _b) ₂	15,5	2	31,0
	C _b – (H)(C _b) ₂	13,81	4	55,24
	ΔH_{f,sólido} [kJ/mol] =			-672,36
	<i>Polímero con terminación –OH y –CH₃</i>			
	Grupo	ΔH_{f,gas} [kJ/mol]	Repetición	ΔH_{f,gas,TOTAL} [kJ/mol]
	O – (CO)(C)	-188,87	2n-1	188,87-377,74n
	O – (CO)(H)	-254,3	1	-254,3
	CO – (O)(C _b)	-125,0	2n	-250n
	C _b – (CO)(C _b) ₂	15,5	2n	31n
	C _b – (H)(C _b) ₂	13,81	4n	55,24n
C – (O)(C)(H) ₂	-32,9	2n-1	-65,8n+32,9	
C – (C)(H) ₃	-42,26	1	-42,26	
ΔH_{f,gas,PET} [kJ/mol] =			-74,79-607,3n	

A6.1 PE

La entalpía de reacción superior está definida por la entalpía de la reacción de ruptura aleatoria:



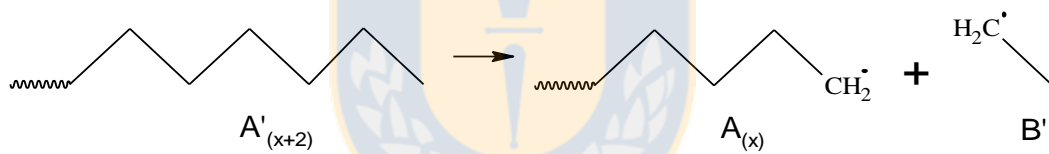
, donde n es el largo de la cadena y x es el largo de uno de los radicales formados.

Por lo tanto, la entalpía de reacción es:

$$\Delta H_{PE2} = BDE = \Delta H_f(A \cdot_{(x)}) + \Delta H_f(B \cdot_{(n-x)}) - \Delta H_f(PE) \quad (A5.1)$$

El valor de $\Delta H_f(A \cdot_{(x)})$ se calculó de la siguiente manera:

Sea A' un polímero de largo (x+2) que se disocia en una molécula radical $A \cdot_{(x)}$ de largo x y un radical etilo:



De acuerdo a la información entregada por Poutsma (2000) [65], la energía de disociación del enlace (C)CH₂ — CH₂(C) es 368,2 kJ/mol (BDE₁) y la entalpía de formación del radical etilo es 121,34 kJ/mol. Entonces, la entalpía de formación de la molécula A'_(x+2) es igual a la de una molécula de PE de largo (x+2) sin extremo vinílico (ver ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.). Por lo tanto,

$$BDE_1 - \Delta H_f(\text{etilo} \cdot) + \Delta H_f(A'_{(x+2)}) = \Delta H_f(A \cdot_{(x)}) \quad (A5.2)$$

$$368,2 - 121,34 - 43,26 - 20,63 \cdot (x + 2) = \Delta H_f(A \cdot_{(x)}) \quad (A5.3)$$

$$\Delta H_f(A \cdot_{(x)}) = 162,34 - 20,63x \quad (A5.4)$$

Del mismo modo se calculó el valor de $\Delta H_f(B' \cdot)$, para un radical de largo $(n-x)$ con terminal vinílico:

$$BDE_1 - \Delta H_f(\text{etilo} \cdot) + \Delta H_f(B'_{(n-x+2)} \cdot) = \Delta H_f(B' \cdot) \quad (A5.5)$$

$$368,2 - 121,34 + 82,02 - 20,63 \cdot (n - x + 2) = \Delta H_f(B' \cdot) \quad (A5.6)$$

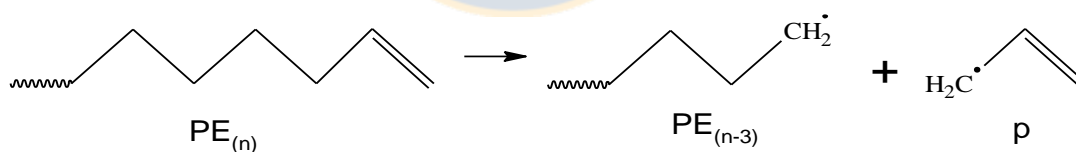
$$\Delta H_f(B' \cdot) = 287,62 - 20,63(n - x) \quad (A5.7)$$

Entonces, reemplazando (A5.4) y (A5.7) en (A5.1):

$$\Delta H_{PE2} = BDE = 162,34 - 20,63x + 287,62 - 20,63(n - x) - [82,02 - 20,63n]$$

$$\Delta H_{PE2} = BDE = 367,94 \left[\frac{kJ}{mol} \right] \quad (A5.8)$$

Y la entalpía inferior está definida por la entalpía de la reacción del rompimiento del enlace C-C en el extremo de la cadena:



$$\Delta H_{PE1} = BDE = \Delta H_f(PE \cdot_{(n-3)}) + \Delta H_f(p) - \Delta H_f(PE_{(n)}) \quad (A5.9)$$

, donde $\Delta H_f(PE \cdot_{(n-3)}) = 162,34 - 20,63(n - 3)$

y por Poutsma (2000), $\Delta H_f(p) = 171,54 \text{ kJ/mol}$

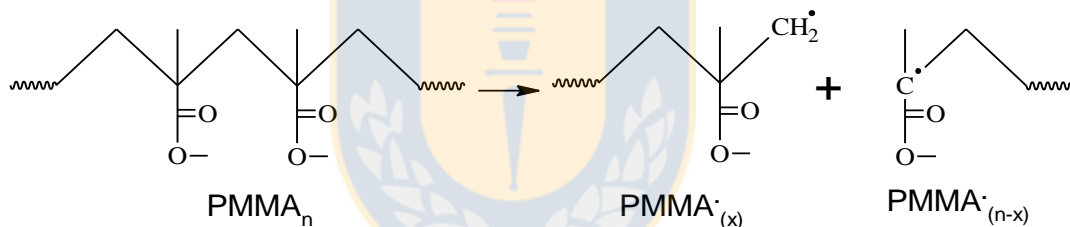
Entonces,

$$\begin{aligned} \Delta H_{PE1} = BDE &= 162,34 - 20,63(n - 3) + 171,54 - 82,02 + 20,63n \\ &= 313,75 \left[\frac{kJ}{mol} \right] \end{aligned} \quad (A5.10)$$

Por lo tanto, la entalpía de reacción para la pirólisis del PE se mueve entre 313,8 y 367,9 kJ/mol.

A6.2 PMMA

Para la reacción de ruptura aleatoria:

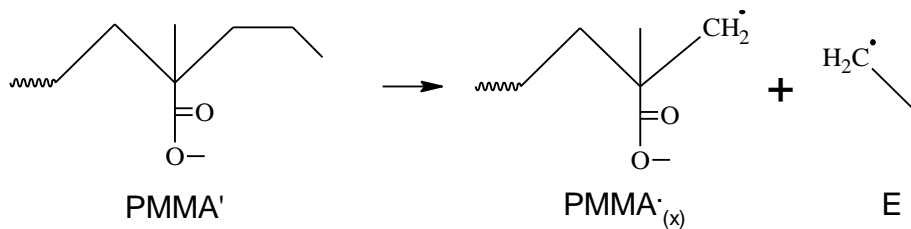


, donde n y x son el número de unidades poliméricas. La entalpía de reacción es:

$$\Delta H_{PMMA2} = BDE = \Delta H_f(\text{PMMA} \cdot_x) + \Delta H_f(\text{PMMA} \cdot_{(n-x)}) - \Delta H_f(\text{PMMA}_n) \quad (A5.11)$$

El valor de $\Delta H_f(\text{PMMA} \cdot_x)$ se calculó del mismo modo usado para el PE:

Sea el siguiente polímero con un terminal metilo que se disocia en un radical de largo x y un radical etilo:



$$\Delta H_f(\text{PMMA}'_{(x)})$$

$$= BDE[(C_3)CH_2 - CH_2CH_3] - \Delta H_f(E) + \Delta H_f(\text{PMMA}') \quad (\text{A5.12})$$

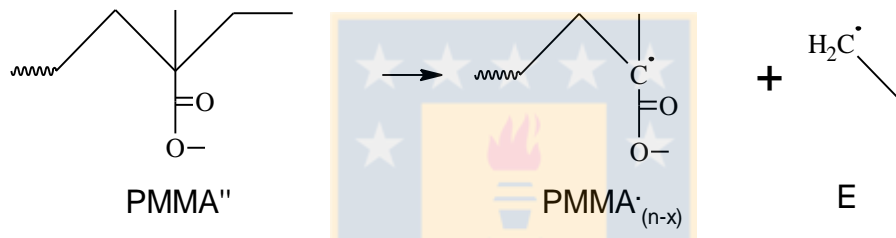
La entalpía de formación de PMMA' (con un extremo peróxido) será:

Grupo	$\Delta H_{f,\text{gas}}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,\text{gas},\text{TOTAL}}$ [kJ/mol]
$C_b-(H)(C_b)_2$	13,81	5	69,05
$C_b-(CO)(C_b)_2$	15,5	1	15,5
$CO-(O)(C_b)$	-125	1	-125
$O - (CO)(C)$	-188,87	x+1	-188,87x-188,87
$C - (H)_2(O)(C)$	-32,9	1	-32,9
$C - (CO)(C)_3$	23,93	x	23,93x
$C - (H)_3(C)$	-42,26	x+1	-42,26x-42,26
$CO - (O)(C)$	-137,24	x	-137,24x
$C - (H)_3(O)$	-42,26	x	-42,26x
$C - (H)_2(C)_2$	-20,63	x+1	-20,63x -20,63
$\Delta H_{f,\text{PMMA}'} \text{ [kJ/mol]} =$			-325,3-407,33x

Luego, sabemos que $\Delta H_f(E) = 121,34 \text{ kJ/mol}$ y, de acuerdo a Poutsma (2000) [65], $BDE[(C_3)CH_2 - CH_2CH_3] \approx 368,19 \text{ kJ/mol}$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \Delta H_f(PMMA \cdot_x) &= 368,19 - 121,34 - 325,3 - 407,33x \\ &= -78,45 - 407,33x \end{aligned} \quad (A5.13)$$

De la misma manera, sea el siguiente polímero PMMA'' con un terminal metilo que se disocia en un radical de largo x y un radical etilo:



$$\begin{aligned} \Delta H_f(PMMA \cdot_{(n-x)}) &= BDE[CH_2(CO)CH_3C - CH_2CH_3] - \Delta H_f(E) \\ &+ \Delta H_f(PMMA'') \end{aligned} \quad (A5.14)$$

La entalpía de formación de PMMA'' (con un extremo vinílico) es:

Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
$C_d - (H)_2$	26,32	1	26,32
$C_d - (CO)(C)$	32,3	1	32,3
$CO - C_d(O)$	-136,73	1	-136,73
$O - (CO)(C)$	-188,87	n-x	-188,87(n-x)
$C - (H)_3(O)$	-42,26	n-x	-42,26(n-x)

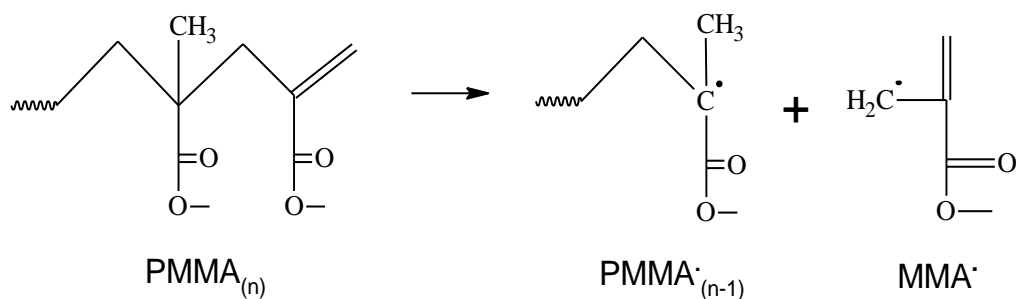
C – C _d (C)(H) ₂	-20,88	1	-20,88
C – (CO)(C) ₃	23,93	n-x-1	23,93(n-x)-23,93
C – (H) ₃ (C)	-42,26	n-x	-42,26(n-x)
CO – (O)(C)	-137,24	n-x-1	-137,24(n-x)+137,24
C – (H) ₂ (C) ₂	-20,63	n-x	-20,63(n-x)
ΔH_{f,PMMA'} [kJ/mol] =			14,32-407,33x

Luego, sabemos que $\Delta H_f(E) = 121,34 \text{ kJ/mol}$ y, de acuerdo a Poutsma (2000) [65], $BDE[CH_2(CO)CH_3C - CH_2CH_3] \approx 368,19 \text{ kJ/mol}$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \Delta H_f(PMMA \cdot_{(n-x)}) &= 368,19 - 121,34 + 14,32 - 407,33(n-x) \\ &= 261,2 - 407,33(n-x) \end{aligned} \quad (A5.15)$$

$$\begin{aligned} \text{Por lo tanto, } \Delta H_{PMMA2} = BDE &= -78,45 - 407,33x + 261,2 - 407,33(n-x) + \\ 163,93 + 407,33n &= 346,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (A5.16)$$

Y para la ruptura en extremo de la cadena, tomamos la siguiente reacción modelo:



donde n es el número de unidades monoméricas.

La entalpía de esta reacción es:

$$\begin{aligned} \Delta H_{PMMA1} &= BDE \\ &= \Delta H_f(PMMA \cdot_{(n-1)}) + \Delta H_f(MMA \cdot) - \Delta H_f(PMMA_{(n)}) \quad (A5.18) \end{aligned}$$

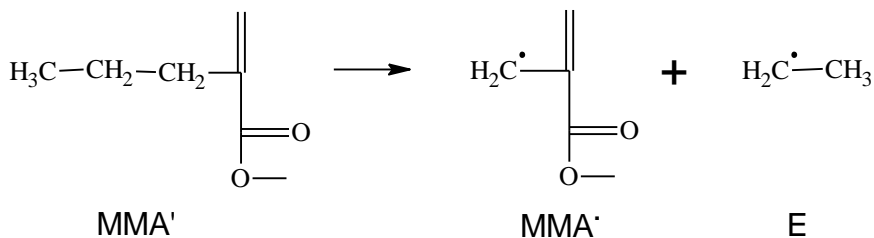
Igual como se procedió anteriormente y tomando el valor de la entalpía de formación del PMMA calculada en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, tenemos que:

$$\Delta H_f(PMMA \cdot_{(n-1)}) = -82,73 - 407,33(n - 1)$$

$$\Delta H_f(PMMA_{(n)}) = -163,93 - 407,33n$$

Y la entalpía de formación de MMA· se calculó igual que las entalpías de los radicales anteriores:

Sea:



Donde $\Delta H_f(MMA')$:

Grupo	$\Delta H_{f,\text{gas}}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,\text{gas},\text{TOTAL}}$ [kJ/mol]
-------	---------------------------------------	------------	--

$C_d - (H)_2$	26,32	1	26,32
$C_d - (CO)(C)$	32,3	1	32,3
$C - (H)_2(C_d)(C)$	-20,88	1	-20,88
$C - (C)_2(H)_2$	-20,63	1	-20,63
$C - (C)(H)_3$	-42,26	1	-42,26
$CO - (O)(C_d)$	-136,73	1	-136,73
$O - (CO)(C)$	-188,87	1	-188,87
$C - (H)_3(O)$	-42,26	1	-42,26
$\Delta H_{f, gas, MMA'} [kJ/mol] =$			- 393,01

Luego,

$$\Delta H_f(PMMA \cdot)$$

$$= BDE[CH_2(CO)CCH_2 - CH_2CH_3] - \Delta H_f(E) + \Delta H_f(MMA')$$

$$= 368,19 - 121,34 - 393,01 = -146,16 \frac{kJ}{mol}$$

Entonces,

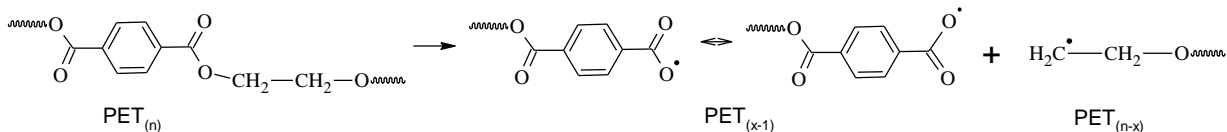
$$\Delta H_{PMMA1} = BDE = -82,73 - 407,33(n - 1) - 146,16 + 163,93 + 407,33n$$

$$= 342,37 \left[\frac{kJ}{mol} \right] \quad (A5.19)$$

Por lo tanto, la entalpía de reacción para las reacciones de ruptura homolítica en la pirólisis del PMMA está entre 342,37 y 346,7 kJ/mol.

A6.3 PET

Se tiene la siguiente reacción:



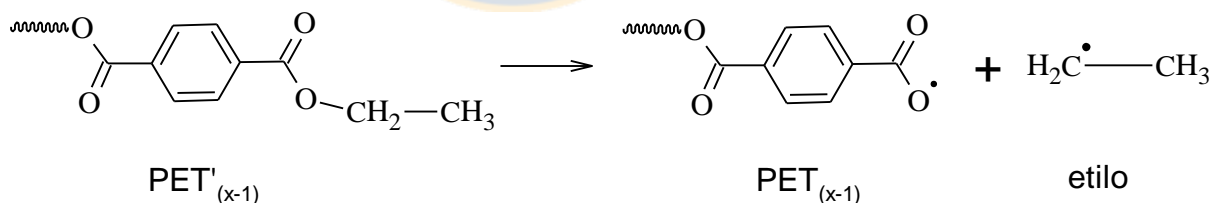
donde n es el número de unidades monoméricas de la cadena original, y $(x-1)$ el de la cadena rota. La entalpía de esta reacción es igual a:

$$\begin{aligned} \Delta H_{PET2} &= BDE \\ &= \Delta H_f(PET_{(x-1)}) + \Delta H_f(PET_{(n-x)}) - \Delta H_f(PET) \end{aligned} \quad (A5.20)$$

La entalpía de formación del PET con n unidades monoméricas se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, y es igual a:

$$\Delta H_f(PET) = -74,79 - 607,3n \quad (A5.21)$$

Ahora, la entalpía de formación $\Delta H_f(PET_{(x-1)})$ se calculó como en los casos anteriores; considerando la siguiente reacción:



Tenemos que:

$$\begin{aligned} BDE[(CO)(O) - (CH_2CH_3)] \\ &= \Delta H_f(PET_{(x-1)}) + \Delta H_f(\text{etilo}) - \Delta H_f(PET'_{(x-1)}) \end{aligned} \quad (A5.22)$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta H_f(PET_{(x-1)}) &= BDE[(CO) - (O)(CH_2CH_3)] - \Delta H_f(etilo) \\ &+ \Delta H_f(PET'_{(x-1)}) \end{aligned} \quad (A5.23)$$

Y por Poutsma (2000) [65], sabemos que $\Delta H_f(etilo) = 121,34 \text{ kJ/mol}$ y que $BDE[(CO)O - (CH_2CH_3)] = 351,46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

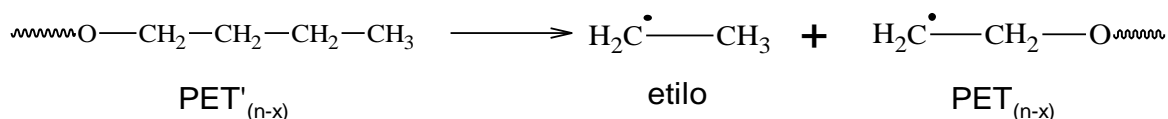
Y el valor de $\Delta H_f(PET'_{(x-1)})$ se calculó usando método de Benson:

Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,TOTAL}$ [kJ/mol]
O – (CO)(C)	-188,87	2x-1	188,87-377,74x
O – (CO)(H)	-254,3	1	-254,3
CO – (O)(Cb)	-125,0	2x	-250x
Cb – (CO)(Cb) ₂	15,5	2x	31x
Cb – (H)(Cb) ₂	13,81	4x	55,24x
C – (O)(C)(H) ₂	-32,9	2x-1	32,9-65,8x
C – (C)(H) ₃	-42,26	1	-42,26
$\Delta H_f(PET'_{(x-1)})$ [kJ/mol] =			-74,79-607,3x

Por lo tanto:

$$\Delta H_f(PET_{(x-1)}) = 351,46 - 121,34 - 74,70 - 607,3x = 155,42 - 607,3x \quad (A5.24)$$

De la misma manera se calculó la entalpía de formación $\Delta H_f(PET_{(n-x)})$; considerando la siguiente reacción:



Al igual que en el cálculo anterior, tenemos que:

$$\begin{aligned} BDE[(-CH_2CH_2) - (CH_2CH_3)] \\ = \Delta H_f(PET_{(n-x)}) + \Delta H_f(\text{etilo}) - \Delta H_f(PET'_{(n-x)}) \end{aligned} \quad (A5.25)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f(PET'_{(n-x)}) \\ = BDE[(-CH_2CH_2) - (CH_2CH_3)] - \Delta H_f(\text{etilo}) \\ + \Delta H_f(PET_{(n-x)}) \end{aligned} \quad (A5.26)$$

Por Poutsma (2000) [65], sabemos que $BDE[(-CH_2CH_2) - (CH_2CH_3)] = 368,19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

El valor de $\Delta H_f(PET'_{(n-x)})$ por método de Benson es:

Grupo	$\Delta H_{f,\text{gas}}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,\text{TOTAL}}$ [kJ/mol]
O – (CO)(C)	-188,87	2(n-x)	-377,74(n-x)
CO – (O)(C _b)	-125,0	2(n-x)	-250(n-x)
C _b – (CO)(C _b) ₂	15,5	2(n-x)	31(n-x)
C _b – (H)(C _b) ₂	13,81	4(n-x)	55,24(n-x)

C – (O)(C)(H) ₂	-32,9	2(n-x)	-65,8(n-x)
C – (C) ₂ (H) ₂	-20,63	2	-41,26
C – (C)(H) ₃	-42,26	2	-84,52
$\Delta H_f(\text{PET}'_{(n-x)})$ [kJ/mol] =			-125,78-607,3(n-x)

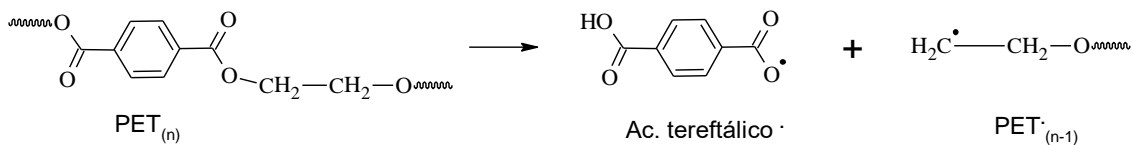
Entonces,

$$\begin{aligned} \Delta H_f(\text{PET}'_{(n-x)}) &= 368,19 - 121,34 - 125,78 - 607,3(n-x) \\ &= 121,1 - 607,3(n-x) \end{aligned} \quad (\text{A5.27})$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{PET}_2} = BDE &= 155,42 - 607,3x + 121,1 - 607,3(n-x) + 74,79 + 607,3n \\ &= 351,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (\text{A5.28})$$

Y el límite inferior de la entalpía de reacción para la pirólisis de PET estará dado por la entalpía de la siguiente reacción (ruptura en extremo de la cadena):



donde n es el número de unidades monoméricas.

Entonces,

$$\begin{aligned}\Delta H_{PET1} &= BDE \\ &= \Delta H_f(Ac. tereftálico) + \Delta H_f(PET_{(n-1)}) - \Delta H_f(PET_n) \quad (A5.29)\end{aligned}$$

El valor de $\Delta H_f(PET_{(n-1)})$ fue calculado anteriormente (A5.27) y es igual a $81,17 - 607,3(n - x)$.

El valor de $\Delta H_f(Ac. tereftálico radical)$ se desprende del cálculo anterior (A5.23) y es igual a $-451,97$ kJ/mol.

Y $\Delta H_f(PET_n)$ se obtiene de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Por lo tanto:

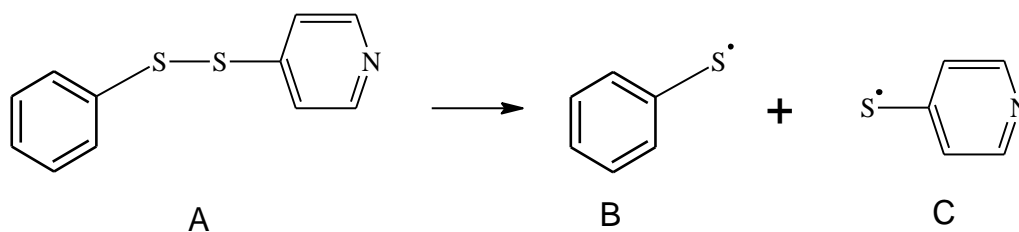
$$\begin{aligned}\Delta H_{PET1} = BDE &= -451,97 + 81,17 - 607,3n + 607,3 + 74,79 + 607,3n \\ &= 311,29 \frac{kJ}{mol} \quad (A5.30)\end{aligned}$$

Por lo tanto, la entalpía de reacción para la pirólisis del PET se estima que se mueve entre $311,29$ y $351,3$ kJ/mol.

A6.4 Carbón

i) Enlace PhS – SPy:

Sea la siguiente reacción:

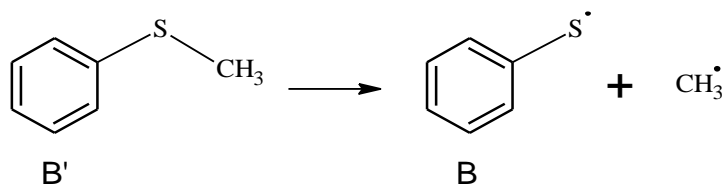


$$\Delta H_{S-S} = BDE = \Delta H_f(B) + \Delta H_f(C) - \Delta H_f(A) \quad (A5.31)$$

Ahora, mediante método de Benson se calculó $\Delta H_f(B)$, $\Delta H_f(C)$ y $\Delta H_f(A)$:

Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
$C_B - (C_B)_2(H)$	13,81	9	124,3
$C_B - (C_B)_2(S)$	-4,75	2	-9,5
$S - (S)(C_B)$	57,45	2	114,9
$N_l - C_B$	69	1	69,0
$\Delta H_{f,gas,A}$ [kJ/mol] =			298,7

De la siguiente reacción, obtendremos el valor de $\Delta H_f(B)$:



$$\text{Así, } BDE[PhS - CH_3] = \Delta H_f(B) + \Delta H_f(CH_3 \cdot) - \Delta H_f(B') \quad (A5.32)$$

Por Poutsma (2000) [65], tenemos que $\Delta H_f(CH_3 \cdot) = 146,4 \text{ kJ/mol}$

De acuerdo a la base de datos de Zacarian [135], $BDE[PhS - CH_3] = 285 \text{ kJ/mol}$

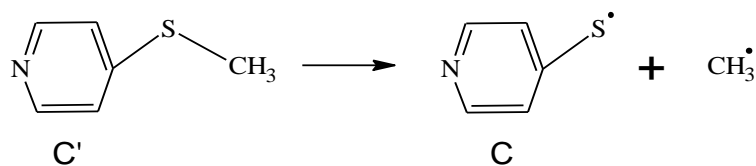
Y,

Grupo	$\Delta H_{f, \text{gas}}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f, \text{gas, TOTAL}}$ [kJ/mol]
$C_B - (C_B)_2(H)$	13,81	5	69,05
$C_B - (C_B)_2(S)$	-4,75	1	-4,75
$S - (C)(C_B)$	76,21	1	76,21
$C-(S)(H)_3$	-42,26	1	-42,26
$\Delta H_{f, \text{gas, B'}}$ [kJ/mol] =			98,25

Entonces,

$$\Delta H_f(B) = 285 - 146,4 + 98,25 = 236,85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{A5.33})$$

De la misma manera procedemos para calcular $\Delta H_f(C)$:



Así,

$$BDE[PyS - CH_3] = \Delta H_f(C) + \Delta H_f(CH_3 \cdot) - \Delta H_f(C') \quad (\text{A5.34})$$

Por Poutsma (2000) [65], tenemos que $\Delta H_f(CH_3 \cdot) = 146,4 \text{ kJ/mol}$

De acuerdo a Zacarian [135], $BDE[PyS - CH_3] \approx 285 \text{ kJ/mol}$

Y,

Grupo	$\Delta H_{f, \text{gas}}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f, \text{gas, TOTAL}}$ [kJ/mol]
$C_B - (C_B)_2(H)$	13,81	4	55,24
$C_B - (C_B)_2(S)$	-4,75	1	-4,75
$N_I - C_B$	69,0	1	69,0
$S - (C)(C_B)$	76,21	1	76,21
$C - (S)(H)_3$	-42,26	1	-42,26
$\Delta H_{f, \text{gas, C}'} \text{ [kJ/mol]} =$			153,44

Entonces,

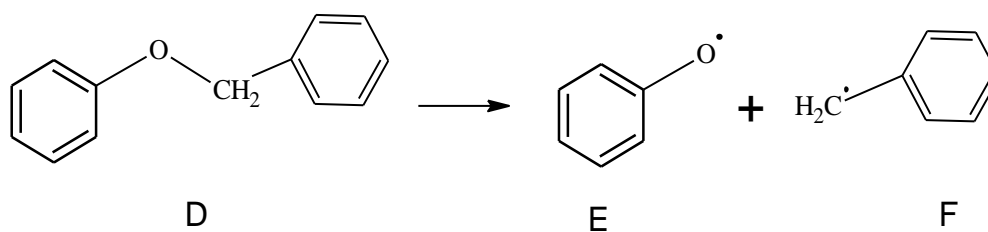
$$\Delta H_f(C) = 285 - 146,4 + 153,44 = 292,04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{A5.35})$$

Finalmente,

$$\Delta H_{S-S} = 236,85 + 292,04 - 298,7 = 230,19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{A5.36})$$

ii) $\text{PhO}-\text{CH}_2\text{Ph}$:

Sea la siguiente reacción:



$$\Delta H_{PhO-CH_2Ph} = BDE = \Delta H_f(E) + \Delta H_f(F) - \Delta H_f(D) \quad (A5.37)$$

Por Poutsma (2000) [65], $\Delta H_f(E) = 50,21 \frac{kJ}{mol}$ y $\Delta H_f(F) = 202,9 \frac{kJ}{mol}$

Y, por método de Benson:

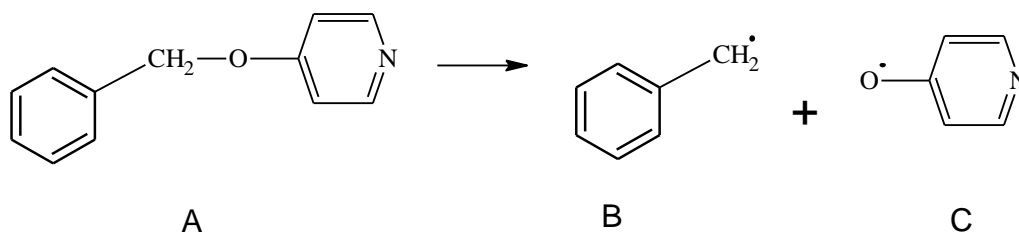
Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
$C_B - (C_B)_2(H)$	13,81	10	138,1
$C_B - (C_B)_2(O)$	-4,75	1	-4,75
$O - (C)(C_B)$	-92,55	1	-92,55
$C - (O)(C_B)(H)_2$	-33,76	1	-33,76
$C_B - (C_B)_2(C)$	23,64	1	23,64
$\Delta H_{f,gas,D}$ [kJ/mol] =			30,68

Por lo tanto,

$$\Delta H_{PhO-CH_2Ph} = 50,21 + 202,09 - 30,68 = 221,62 \frac{kJ}{mol} \quad (A5.38)$$

iii) $PyO-CH_2Ph$:

Sea la siguiente reacción:



$$\text{Con } \Delta H_{CH_2-O} = BDE = \Delta H_f(B) + \Delta H_f(C) - \Delta H_f(A) \quad (A5.39)$$

Al igual que en el caso anterior, $\Delta H_f(B) = 202,9 \text{ kJ/mol}$

Y,

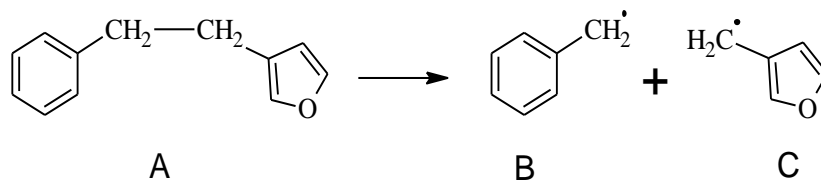
Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
$C_B - (C_B)_2(H)$	13,81	9	124,3
$C_B - (C_B)_2(C)$	23,64	1	23,64
$C - (O)(C_B)(H)_2$	-33,76	1	-33,76
$O - (C)(C_B)$	-92,55	1	-92,55
$C_B - (C_B)_2(O)$	-4,75	1	-4,75
$N_I - C_B$	69	1	69,0
$\Delta H_{f,gas,A}$ [kJ/mol] =			85,88

Del mismo modo, $\Delta H_f(C) = 219,24 \text{ kJ/mol}$

Finalmente,

$$\Delta H_{CH_2-O} = BDE = 202,9 + 219,24 - 85,88 = 336,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (A5.40)$$

iv) $\text{FuCH}_2\text{—CH}_2\text{Ph}$:



Donde, la entalpía de reacción es:

$$\Delta H_{\text{FuCH}_2\text{—CH}_2\text{Ph}} = BDE = \Delta H_f(B) + \Delta H_f(C) - \Delta H_f(A) \quad (A5.41)$$

Según los cálculos anteriores: $\Delta H_f(B) = 202,9 \text{ kJ/mol}$

Según método de Benson:

Grupo	$\Delta H_{f,\text{gas}}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,\text{gas},\text{TOTAL}}$ [kJ/mol]
$\text{C}_B - (\text{C}_B)_2(\text{H})$	13,81	8	110,48
$\text{C}_B - (\text{C}_B)_2(\text{C})$	23,64	2	47,28
$\text{C} - (\text{C})(\text{C}_B)(\text{H})_2$	-21,34	2	-42,68
$\text{O} - (\text{C}_B)_2$	-77,66	1	-77,66
$\Delta H_{f,\text{gas},A}$ [kJ/mol] =			37,42

De la misma manera, se calculó

$$\Delta H_f(C) = BDE[\text{FuCH}_2 - \text{CH}_3] - \Delta H_f(\text{CH}_3 \cdot) + \Delta H_f(\text{FuCH}_2\text{CH}_3) \quad (A5.42)$$

Donde, por Benson: $\Delta H_f(\text{FuCH}_2\text{CH}_3) = -38,77 \text{ kJ/mol}$

Y, por Zacarian [135] $BDE[\text{FuCH}_2 - \text{CH}_3] \approx 301 \text{ kJ/mol}$

$$\text{Entonces, } \Delta H_f(C) = 301 - 146,4 - 38,77 = 115,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{A5.43})$$

Por lo tanto,

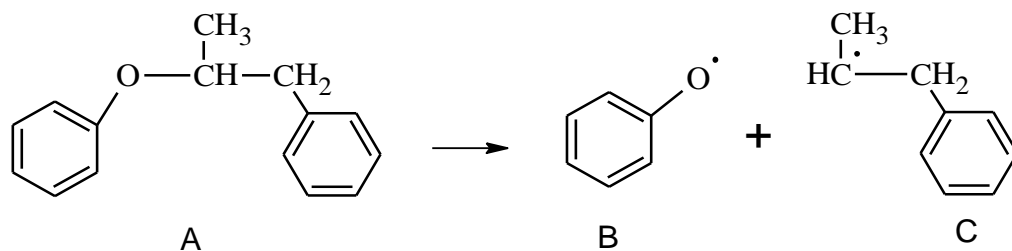
$$\Delta H_{FuCH_2-CH_2Ph} = 202,9 + 115,8 - 37,42 = 281,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{A5.44})$$

A6.5 Biomasa

i) Lignina:

Los principales enlaces covalentes presentes en la lignina son: el enlace α -O-4 (se rompe ca. 200°C) y el enlace β -O-4 (se rompe ca. 245°C). A una temperatura mayor a 300°C, la mayoría de los enlaces C—C se vuelven reactivos. Por lo tanto, las entalpías de reacción de estos rompimientos son:

- Enlace α -O-4: similar al enlace $\text{PhCH}_2\text{—OPh}$ también presente en el carbón, que tiene una entalpía de reacción de 220,1 kJ/mol.
- Enlace β -O-4:



Donde,

$$\Delta H_{\beta O4} = BDE = \Delta H_f(B) + \Delta H_f(C) - \Delta H_f(A) \quad (A5.45)$$

$$\Delta H_f(B) = 50,21 \text{ kJ/mol (por Poutsma (2000))}$$

$$\text{Y, por método de Benson: } \Delta H_f(C) = 207,4 \text{ kJ/mol}$$

Por Benson:

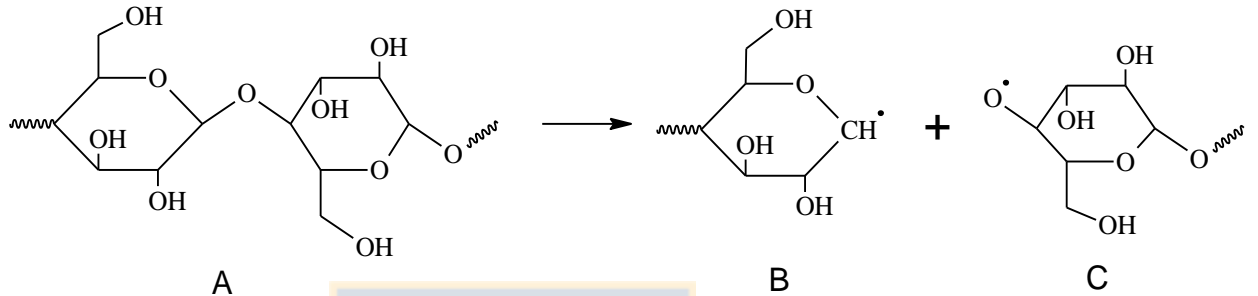
Grupo	$\Delta H_{f,\text{gas}}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,\text{gas,TOTAL}}$ [kJ/mol]
$C_B - (C_B)_2(H)$	13,81	10	138,1
$C_B - (C_B)_2(C)$	23,64	1	23,64
$C - (C)(C_B)(H)_2$	-21,34	1	-21,34
$C_B - (C_B)_2(O)$	-4,75	1	-4,75
$O - (C_B)(C)$	-92,55	1	-92,55
$C - (O)(C)_2(H)$	-26,1	1	-26,1
$C - (C)(H)_3$	-42,26	1	-42,26
$\Delta H_{f,\text{gas,A}}$ [kJ/mol] =			-25,26

Por lo tanto,

$$\Delta H_{\beta O4} = BDE = 50,21 + 207,4 - (-25,26) = 282,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (A5.46)$$

ii) Celulosa:

La principal reacción en la pirólisis de la celulosa corresponde al rompimiento del enlace glicosídico β -1,4, por sobre los 300°C y que conduce a la formación de levoglucosano. Por lo tanto, la entalpía de esta reacción será:

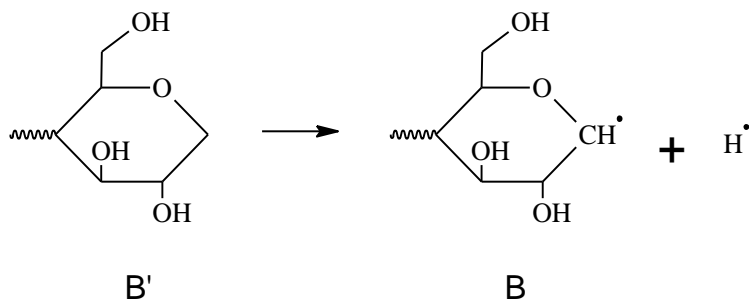


$$\Delta H_{\beta 14_{cel}} = BDE = \Delta H_f(B) + \Delta H_f(C) - \Delta H_f(A) \quad (A5.47)$$

Por Benson:

Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
C – (C) ₂ (O)(H)	-26,1	8	-208,8
C – (C)(O)(H) ₂	-32,9	2	-65,8
O – (C)(H)	-158,6	6	-951,6
O – (C) ₂	-101,42	4	-405,7
C – (O) ₂ (C)(H)	-57,78	2	-115,56
$\Delta H_{f,gas,A}$ [kJ/mol] =			-1.747,5

Sea:



Con:

Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
C – (C) ₂ (O)(H)	-26,1	4	-104,4
O – (C)(H)	-158,6	3	-475,8
O – (C) ₂	-101,42	1	-101,42
C – (C)(O)(H) ₂	-32,9	2	-65,8
$\Delta H_{f,gas,B'} [kJ/mol] =$			-747,4

Entonces,

$$\Delta H_f(B) = BDE[C - H] - \Delta H_f(H \cdot) + \Delta H_f(B') \quad (A5.48)$$

Tomando los datos entregados por Zacarian [135] y Poutsma (2000) [65]:

$$\Delta H_f(B) = 385 - 218 - 747,4 = -580,4 \text{ kJ/mol}$$

De la misma manera, sea el compuesto C' = (compuesto C)—H, entonces:

$$\Delta H_f(C) = BDE[O - H] - \Delta H_f(H \cdot) + \Delta H_f(C') \quad (A5.49)$$

, donde:

Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
C – (C) ₂ (O)(H)	-26,1	4	-104,4
O – (C)(H)	-158,6	4	-634,4
O – (C) ₂	-101,42	2	-202,84
C – (C)(O)(H) ₂	-32,9	1	-32,9
C – (O) ₂ (C)(H)	-57,78	1	-57,78
$\Delta H_{f,gas,C'} [kJ/mol] =$			-1.032,3

Tomando los datos entregados por Zacarian [135] y Poutsma (2000) [65]:

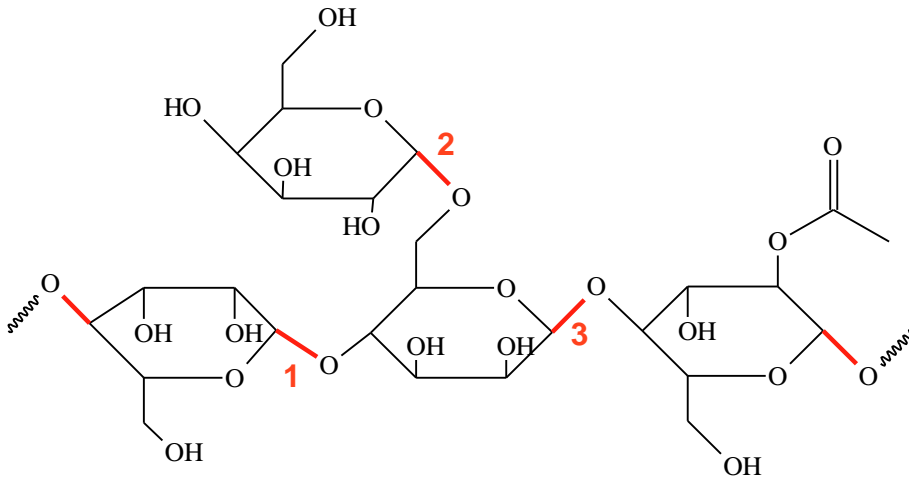
$$\Delta H_f(C) = 436 - 218 - 1.032,3 = -814,3 \frac{kJ}{mol} \quad (A5.50)$$

Finalmente,

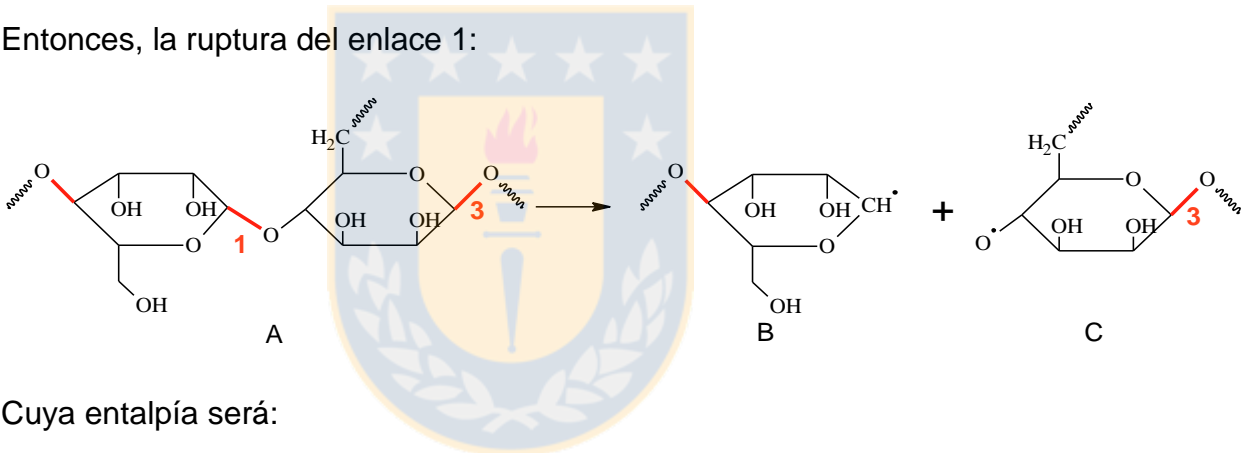
$$\Delta H_{\beta_{14}cel} = BDE = -580,4 - 814,3 + 1.747,5 = 352,8 \frac{kJ}{mol} \quad (A5.51)$$

iii) Hemicelulosa:

Las hemicelulosas presentes en el pino corresponden principalmente a glucomananos. La despolimerización se produce entre los 270 y 350°C, conduciendo a la formación de diferentes tipos de azúcares anhidro [43]. Esta despolimerización consiste en la ruptura del enlace glicosídico β -1,4 (en rojo) tanto en medio de la cadena como en el extremo de la cadena:



Entonces, la ruptura del enlace 1:



Cuya entalpía será:

$$\Delta H_{\beta 14 i} = BDE$$

$$= \Delta H_f(B) + \Delta H_f(C) - \Delta H_f(A) \quad (A5.52)$$

Donde,

Grupo	$\Delta H_{f, \text{gas}}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f, \text{gas}, \text{TOTAL}}$ [kJ/mol]
C – (C) ₂ (O)(H)	-26,1	8	-208,8
C – (C)(O)(H) ₂	-32,9	2	-65,8
O – (C)(H)	-158,6	5	-793

O – (C) ₂	-101,42	5	-507,1
C – (O) ₂ (C)(H)	-57,78	2	-115,56
ΔH_{f, gas, A} [kJ/mol] =			-1.690,3

Tomando en cuenta el valor de $\Delta H_f(B)$ calculado para la celulosa: $\Delta H_f(B) = -681,8 \text{ kJ/mol}$

Y, de modo similar al caso anterior:

$$\Delta H_f(C) = BDE[O - H] - \Delta H_f(H \cdot) + \Delta H_f(C') \quad (A5.53)$$

, donde C' = (compuesto C)—H y $\Delta H_f(H \cdot) = 218 \text{ kJ/mol}$ y $BDE[O - H] = 436 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f(C') = -873,72 \text{ kJ/mol}$

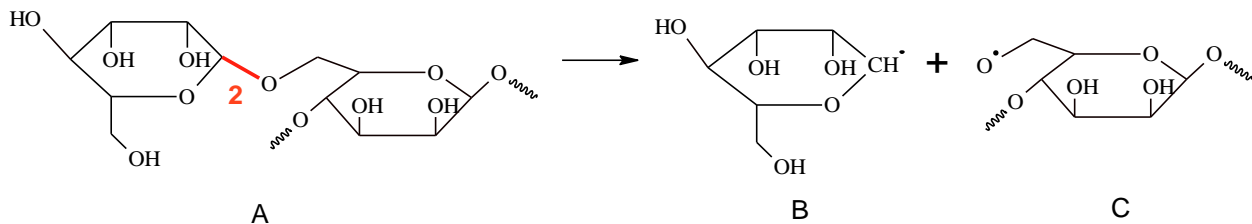
Entonces,

$$\Delta H_f(C) = 436 - 218 - 873,72 = -655,72 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (A5.54)$$

Finalmente:

$$\Delta H_{\beta_{14}i} = -681,8 - 655,72 + 1.690,3 = 352,78 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (A5.55)$$

Así mismo, para la ruptura del enlace 2 tenemos:



Donde la entalpía es:

$$\Delta H_{\beta_{14} ii} = BDE$$

$$= \Delta H_f(B) + \Delta H_f(C) - \Delta H_f(A) \quad (A5.56)$$

De igual manera que en los casos anteriores:

Grupo	$\Delta H_{f,gas}$ [kJ/mol]	Repetición	$\Delta H_{f,gas,TOTAL}$ [kJ/mol]
C – (C) ₂ (O)(H)	-26,1	8	-208,8
C – (C)(O)(H) ₂	-32,9	2	-65,8
O – (C)(H)	-158,6	6	-951,6
O – (C) ₂	-101,42	5	-507,1
C – (O) ₂ (C)(H)	-57,78	2	-115,56
$\Delta H_{f,gas,A}$ [kJ/mol] =			-1.848,86

$$Y, \Delta H_f(B) = 385 - 218 - 906,02 = -739,02 \frac{kJ}{mol} \quad (A5.57)$$

$$\Delta H_f(C) = 436 - 218 - 975,14 = -757,14 \frac{kJ}{mol} \quad (A5.58)$$

Por lo tanto,

$$\Delta H_{\beta_{14} ii} = -757,14 - 739,02 + 1.848,86 = 352,7 \frac{kJ}{mol} \quad (A5.59)$$

Del mismo modo se procedió para calcular la entalpía de ruptura del enlace 3,

$$\text{resultando: } \Delta H_{\beta_{14} iii} = 454,12 \frac{kJ}{mol} \quad (A5.60)$$



Anexo 6: Certificado de calibración de Termobalanza Netzsch TG 209 F3 Tarsus

MELVYN BECERRA & CIA LTDA. INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS Dr. Torres Boconan 834 - Providencia Fonos: 2 2209 3482 - 2 2341 4233 - Fax: 2 2205 9598		ORDEN DE SERVICIO N° 05679	
Señales: <u>UDI</u>	Instalación: <input type="checkbox"/>	Fecha Solc.: <input type="text"/>	
Dirección: <u>Guapaca</u>	Garantía: <input type="checkbox"/>	Inic. Serv.: <u>02/12/2015</u>	
Teléfono: <input type="text"/> R.U.T.: <input type="text"/>	Reparación: <input checked="" type="checkbox"/>	Fin Serv.: <u>02/12/2015</u>	
	Cambio: <input type="checkbox"/>	N°: <input type="text"/>	
INSTRUMENTO: <u>Termobalanza</u>			
MARCA: <u>Netzsch</u>		MODELO: <u>TG 209 F3</u>	SERIE: <u>20601F042/210</u> <u>TG209F3A/1672</u>
SINTOMAS: <u>Plumbeo porta muestra</u>			
Descripción Servicio:			
<ul style="list-style-type: none"> - Ajuste posición soporte porta muestra - Limpieza sistema balanza - Prueba de soporte ante movimiento: OK - Instalación Porta Muestra NP 62201062-1 SNA11050 - Pruebas de funcionamiento subida y Bajada 100 kg de 			
Nota: Entregamos informe completo vía Email.			
<u>Equipo Operativo</u>			
<u>Emilio</u>			
N° UNIDADES DE TIEMPO (U/T)	VALOR UT	VALOR UF	TOTAL A
<input type="text"/>	UF <input type="text"/>	UF <input type="text"/>	\$ <input type="text"/>
REPUESTOS			
<input type="text"/>			TOTAL B \$ <input type="text"/>
OTROS			
<input type="text"/>			TOTAL C \$ <input type="text"/>
SUB TOTAL (A+B+C)	<input type="text"/>	E.V.A.	<input type="text"/>
		TOTAL	<input type="text"/>

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Nichols, *The Graduate*. EE.UU., 1967.
- [2] “The Scrap Recycling Industry: Plastics,” *Institute of Scrap Recycling Industries, Inc.*, p. 2013, 2013.
- [3] Plastics Europe, “Plastics - the Facts 2015,” 2015.
- [4] Plastic Waste Management Institute, “PWMI Newsletter,” no. 42, 2013.
- [5] R. C. Thompson, C. J. Moore, F. S. vom Saal, and S. H. Swan, “Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends.,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 2153–2166, 2009.
- [6] M. D. M. AMBIENTE, *ESTABLECE MARCO PARA LA GESTIÓN DE RESIDUOS, LA RESPONSABILIDAD EXTENDIDA DEL PRODUCTOR Y FOMENTO AL RECICLAJE*. Chile, 2016.
- [7] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review.,” *Waste Manag.*, vol. 29, no. 10, pp. 2625–2643, 2009.
- [8] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, “The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 103–129, 2010.
- [9] “SPI Resin Identification Code,” 1988. [Online]. Available: <https://www.plasticsindustry.org/AboutPlastics/content.cfm?ItemNumber=823>.
- [10] N. J. Themelis and L. Arsova, “IDENTIFICATION AND ASSESSMENT OF AVAILABLE TECHNOLOGIES FOR MATERIALS AND ENERGY RECOVERY FROM FLEXIBLE PACKAGING WASTE (FPW),” New York, 2010.
- [11] K. Miura, K. Mae, T. Yoshimura, K. Masuda, and K. Hashimoto, “Mechanism of Radical Transfer during the Flash Pyrolysis of Solvent-Swollen coal,” *Energy and Fuels*, vol. 5, no. 1, pp. 803–808, 1991.
- [12] G. Nencini, G. Giuliani, and T. Salvatori, “Intramolecular hydrogen transfer in the pyrolysis of ethylene-propylene copolymers,” *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, vol. 3, no. 9, pp. 749–752, 1965.
- [13] A. Kossiakoff and F. O. Rice, “Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, no. 4, pp. 590–595, 1943.
- [14] W. KAMINSKY, J. MENZEL, and H. SINN, “RECYCLING OF PLASTICS,”

- Conserv. Recycl.*, vol. 1, pp. 91–110, 1976.
- [15] W. Kaminsky, "Chemical Recycling of Mixed Plastics by Pyrolysis," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 14, no. 4, pp. 337–344, 1995.
- [16] W. Kaminsky, "Pyrolysis with Respect to recycling of Polymer," *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 232, pp. 151–165, 1995.
- [17] W. Kaminsky, M. Predel, and A. Sadiki, "Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 85, no. 3, pp. 1045–1050, 2004.
- [18] W. Kaminsky and F. Hartmann, "New pathways in plastics recycling," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 39, no. 2, pp. 331–333, 2000.
- [19] K. Suresh Kumar Reddy, P. Kannan, A. Al Shoaibi, and C. Srinivasakannan, "Thermal Pyrolysis of Polyethylene in Fluidized Beds: Review of the Influence of Process Parameters on Product Distribution," *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 134, no. 3, p. 34001, 2012.
- [20] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011.
- [21] A. K. Burnham and R. L. Braun, "Global Kinetic Analysis of Complex Materials," *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 1, pp. 1–22, 1999.
- [22] M. L. Poutsma, "Reexamination of the Pyrolysis of Polyethylene: Data Needs, Free-Radical Mechanistic Considerations, and Thermochemical Kinetic Simulation of Initial Product-Forming Pathways," *Macromolecules*, vol. 36, no. 24, pp. 8931–8957, 2003.
- [23] T. P. Griffin, J. B. Howard, and W. A. Peters, "An Experimental and Modeling Study of Heating Rate and Particle Size Effects in Bituminous Coal Pyrolysis," *Energy & Fuels*, vol. 7, pp. 297–305, 1993.
- [24] D. W. van Krevelen, "Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal," *Fuel*, vol. 29, pp. 269–283, 1950.
- [25] S. Kim, R. W. Kramer, and P. G. Hatcher, "Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen Diagram.," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 20, pp. 5336–5344, 2003.
- [26] M. Carrier *et al.*, "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 1, pp. 298–307, 2011.
- [27] I. Sakata and R. Senju, "Thermoplastic behavior of lignin with various synthetic plasticizers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, no. 10, pp. 2799–2810, 1975.

- [28] M. Morita and I. Sakata, "Chemical Conversion of Wood To Thermoplastic Material," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 3, pp. 831–840, 1986.
- [29] T. Saito *et al.*, "Turning renewable resources into value-added polymer: development of lignin-based thermoplastic," *Green Chem.*, vol. 14, no. 12, pp. 3295–3303, 2012.
- [30] E. Frank, L. M. Steudle, D. D. Ingildeev, J. M. Spörl, and M. R. Buchmeiser, "Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 53, pp. 5262–5298, 2014.
- [31] A. G. Dumanli and A. H. Windle, "Carbon fibres from cellulosic precursors: a review," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 10, pp. 4236–4250, 2012.
- [32] M. Carrier, J.-E. Joubert, S. Danje, T. Hugo, J. Görgens, and J. H. Knoetze, "Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality.," *Bioresour. Technol.*, vol. 150, pp. 129–38, Dec. 2013.
- [33] A. W. Scaroni, M. Rashid Khan, S. Eser, and L. R. Radovic, "Coal Pyrolysis," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. pp. 392–428, 2012.
- [34] F. H. Isikgor and C. R. Becer, "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 25, pp. 4497–4559, 2015.
- [35] P. J. Dauenhauer, J. L. Colby, C. M. Balonek, W. J. Suszynski, and L. D. Schmidt, "Reactive boiling of cellulose for integrated catalysis through an intermediate liquid," *Green Chem.*, vol. 11, no. 10, pp. 1555–1561, 2009.
- [36] O. Boutin, M. Ferrer, and J. Lédé, "Radiant flash pyrolysis of cellulose—Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 47, no. 1, pp. 13–31, 1998.
- [37] J. Lédé, H. Z. Li, J. Villermaux, and H. Martin, "Fusion-like behaviour of wood pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 10, no. 4, pp. 291–308, May 1987.
- [38] M. S. Mettler, D. G. Vlachos, and P. J. Dauenhauer, "Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, p. 7797, 2012.
- [39] S. Giffin, R. Littke, J. Klaver, and J. L. Urai, "Application of BIB-SEM technology to characterize macropore morphology in coal," *Int. J. Coal Geol.*, vol. 114, pp. 85–95, 2013.
- [40] J. B. Kristensen, L. G. Thygesen, C. Felby, H. Jørgensen, and T. Elder, "Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production.," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 1, p. 5, 2008.
- [41] T. J. Morgan and R. Kandiyoti, "Pyrolysis of coals and biomass: analysis of thermal breakdown and its products.," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 3, pp.

1547–607, Feb. 2014.

- [42] P. R. Solomon, M. A. Serio, R. M. Carangelo, and J. R. Markham, “Very rapid coal pyrolysis,” *Fuel*, vol. 65, no. 2, pp. 182–194, 1986.
- [43] F. X. Collard and J. Blin, “A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 594–608, 2014.
- [44] K. Murata, K. Sato, and Y. Sakata, “Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 71, no. 2, pp. 569–589, 2004.
- [45] L. Shi, Q. Liu, X. Guo, W. Wu, and Z. Liu, “Pyrolysis behavior and bonding information of coal — A TGA study,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 108, pp. 125–132, Apr. 2013.
- [46] W. Kaminsky and J. Franck, “Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA),” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 19, pp. 311–318, 1991.
- [47] C. L. Beyler and M. M. Hirschler, “Thermal Decomposition of Polymers,” in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3rd Edition*, 2005, pp. 110–131.
- [48] N. Shah, J. Rockwell, and G. P. Huffman, “Conversion of Waste Plastic to Oil: Direct Liquefaction versus Pyrolysis and Hydroprocessing,” *Energy & Fuels*, vol. 13, pp. 832–838, 1999.
- [49] J. Pajak, V. Krebs, J. Mareche, and G. Furdin, “Hydrogen transfer from tetralin and decalin to high-temperature coal tars. Relation with carbon deposit formation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 48, pp. 73–81, 1996.
- [50] B. Joffres, D. Laurenti, N. Charon, a. Daudin, a. Quignard, and C. Geantet, “Thermochemical Conversion of Lignin for Fuels and Chemicals: A Review,” *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d’IFP Energies Nouv.*, vol. 68, no. 4, pp. 753–763, 2013.
- [51] W. Xu, S. J. Miller, P. K. Agrawal, and C. W. Jones, “Depolymerization and hydrodeoxygenation of switchgrass lignin with formic acid,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 4, pp. 667–675, 2012.
- [52] D. W. van Krevelen, “Properties of Polymers,” in *Properties of Polymers*, Fourth., E. Scientific, Ed. 2009, pp. 525–533.
- [53] A. Buekens, “Introduction to feedstock recycling of plastics,” in *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*, 2006, pp. 1–41.
- [54] P. R. Solomon, M. A. Serio, and E. M. Suuberg, “Coal Pyrolysis : Experiments, Kinetic Rates and Mechanisms,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 18, pp. 133–220, 1992.

- [55] P. J. Donaj, W. Kaminsky, F. Buzeto, and W. Yang, "Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery.," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 5, pp. 840–846, 2012.
- [56] S. Ma, J. Lu, and J. Gao, "Study of the Low Temperature Pyrolysis of PVC," *Energy & Fuels*, vol. 16, pp. 338–342, 2002.
- [57] T. Yoshioka, G. Grause, C. Eger, W. Kaminsky, and A. Okuwaki, "Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) in a fluidised bed plant," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 3, pp. 499–504, 2004.
- [58] P. R. Patwardhan, J. A. Satrio, R. C. Brown, and B. H. Shanks, "Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 12, pp. 4646–4655, 2010.
- [59] P. R. Patwardhan, R. C. Brown, and B. H. Shanks, "Product Distribution from the Fast Pyrolysis of Hemicellulose," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 5, pp. 636–643, 2011.
- [60] G. Dorez, L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, and J. M. Lopez-Cuesta, "Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 323–331, 2014.
- [61] A. Brems, J. Baeyens, J. Beerlandt, and R. Dewil, "Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene: A critical assessment of kinetics modelling," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 8, pp. 772–781, 2011.
- [62] C. Berrueco, F. J. Mastral, E. Esperanza, and J. Ceamanos, "Production of Waxes and Tars from the Continuous Pyrolysis of High Density Polyethylene. Influence of Operation Variables," *Energy & Fuels*, vol. 16, pp. 1148–1153, 2002.
- [63] S. H. Jung, M. H. Cho, B. S. Kang, and J. S. Kim, "Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 277–284, 2010.
- [64] P. T. Williams and J. M. Nazzari, "Polycyclic aromatic compounds in oils derived from the fluidised bed pyrolysis of oil shale," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 35, pp. 181–197, 1995.
- [65] M. L. Poutsma, "Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 54, no. 1–2, pp. 5–35, 2000.
- [66] M. L. Poutsma, "Mechanistic analysis and thermochemical kinetic simulation of the pathways for volatile product formation from pyrolysis of polystyrene, especially for the dimer," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 12, pp. 2979–3009, 2006.
- [67] M. L. Poutsma, "Further considerations of the sources of the volatiles from

- pyrolysis of polystyrene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 11, pp. 2055–2064, 2009.
- [68] D. F. Mcmillen, R. Malhotra, and E. Nigenda, "The case for induced coal pyrolysis bond scission during," *Fuel*, vol. 68, pp. 380–386, 1989.
- [69] D. F. McMillen and R. Malhotra, "Hydrogen transfer in the formation and destruction of retrograde products in coal conversion.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, no. 21, pp. 6757–70, Jun. 2006.
- [70] S. L. Madorsky, "Pyrolysis of Hydrocarbon Polymers," *Science (80-.)*, vol. 111, no. 2884, pp. 360–361, 1950.
- [71] J. B. Howard, "Fundamentals of coal pyrolysis and hydrolysis.," *Chem. coal Util.*, vol. 2, pp. 665–784, 1981.
- [72] H. Juntgen and K. H. Van Heek, "An update of german non-isothermal coal pyrolysis work," *Fuel Process. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 261–293, 1979.
- [73] E. Hoekstra, W. P. M. Van Swaaij, S. R. A. Kersten, and K. J. A. Hogendoorn, "Fast pyrolysis in a novel wire-mesh reactor: Decomposition of pine wood and model compounds," *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 172–184, 2012.
- [74] M. F. Demirbas and M. Balat, "Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review," *Sci. Ind. Res.*, vol. 66, pp. 797–804, 2007.
- [75] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, Mar. 2012.
- [76] J. a. Onwudili, N. Insura, and P. T. Williams, "Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 86, no. 2, pp. 293–303, 2009.
- [77] P. T. Williams and E. A. Williams, "Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, pp. 107–126, 1999.
- [78] E. A. Williams and P. T. Williams, "The Pyrolysis of Individual Plastics and a Plastic Mixture in a Fixed Bed Reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 70, pp. 9–20, 1997.
- [79] S. F. Sodero, F. Berruti, and L. A. Behie, "Ultraprolytic cracking of Polyethylene - A high yield recycling method," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 11, pp. 2805–2810, 1996.
- [80] M. Predel and W. Kaminsky, "Pyrolysis of mixed polyolefins in a fluidised-bed reactor and on a pyro-GC/MS to yield aliphatic waxes," *Polymer (Guildf)*, vol. 70, pp. 373–385, 2000.
- [81] F. J. Mastral, E. Esperanza, P. García, and M. Juste, "Pyrolysis of high-

- density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 63, no. 1, pp. 1–15, 2002.
- [82] D. S. Achilias, I. Kanellopoulou, P. Megalokonomos, E. Antonakou, and A. a. Lappas, "Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, no. 8, pp. 923–934, 2007.
- [83] P. T. Williams and E. A. Williams, "Product Composition from the Fast Pyrolysis of Polystyrene," *Environ. Technol.*, vol. 20, pp. 1109–1118, 1999.
- [84] Y. Liu, J. Qian, and J. Wang, "Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction," *Fuel Process. Technol.*, vol. 63, no. 1, pp. 45–55, 2000.
- [85] P. T. Williams and E. A. Williams, "Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis," *Energy & Fuels*, vol. 13, pp. 188–196, 1999.
- [86] D. S. Achilias, "Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, pp. 2564–2575, 2007.
- [87] G. Lopez *et al.*, "Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 10, pp. 1089–1094, 2010.
- [88] S. L. Madorsky, "Rates of thermal degradation of polystyrene and polyethylene in a vacuum," *J. Polym. Sci.*, vol. 9, no. 2, pp. 133–156, 1952.
- [89] L. A. Wall, S. L. Madorsky, D. W. Brown, S. Straus, and R. Simha, "The Depolymerization of Polymethylene and Polyethylene," *Natl. Bur. STANDARDS*, vol. 76, pp. 3430–3437, 1954.
- [90] S. L. Madorsky and S. Straus, "Thermal degradation of polymers at high temperatures," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 63A, no. 3, pp. 261–268, 1959.
- [91] H. Bockhorn, A. Hornung, and U. Hornung, "Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 50, no. 2, pp. 77–101, 1999.
- [92] J. Lédé and O. Authier, "Temperature and heating rate of solid particles undergoing a thermal decomposition. Which criteria for characterizing fast pyrolysis?," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 1–14, 2015.
- [93] S. A. Groves, R. S. Lehrle, M. Blazso, and T. Szekely, "Natural-Rubber Pyrolysis - Study of Temperature-Dependence and Thickness-Dependence Indicates Dimer Formation Mechanism," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 19, pp. 301–309, 1991.
- [94] R. S. Lehrle and E. J. Place, "Degradation mechanisms of poly(methyl acrylate)-II. The contribution of depropagation with intramolecular transfer,"

- Polym. Degrad. Stab.*, vol. 56, no. 96, pp. 221–226, 1997.
- [95] R. S. Lehrle and E. J. Place, "Degradation mechanisms of poly(methyl acrylate) - III . An assessment of the participation of secondary reactions from the dependence of pyrolysis yields on sample thickness," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 57, no. 96, pp. 247–253, 1997.
- [96] M. Boudart, *Kinetics of Chemical Process*. Butterworth-Heinemann, Reed Publishing Inc., 1991.
- [97] S. Arrhenius, "Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte," *Wilhelm Engelmann*, 1889.
- [98] M. G. Evans and M. Polanyi, "Inertia and driving force of chemical reactions," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, pp. 11–24, 1938.
- [99] F. A. Carey and S. J., *Advanced Organic Chemistry*, Fifth. Springer, 2007.
- [100] F. O. Rice, "The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, pp. 1959–1972, 1931.
- [101] I. Safarik and O. P. Strausz, "The Thermal decomposition of Hydrocarbons. Part 1. n-Alkanes (C>5)," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 22, no. 3, pp. 275–314, 1996.
- [102] R. Aris and G. R. Gavalas, "On the Theory of Reactions in Continuous Mixtures," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 260, no. 1112, pp. 351–393, 1966.
- [103] J. E. White, W. J. Catallo, and B. L. Legendre, "Biomass pyrolysis kinetics : A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 1–33, 2011.
- [104] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 18, pp. 1515–1532, 2006.
- [105] A. Szladow and P. Given, "Models and Activation Energies for Coal Liquefaction Reactions," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 20, pp. 27–33, 1981.
- [106] L. R. Radovic, K. Steczko, P. L. Walker, and R. Jenkins, "COMBINED EFFECTS OF INORGANIC CONSTITUENTS AND PYROLYSIS CONDITIONS ON THE GASIFICATION REACTIVITY OF COAL CHARs," *Fuel Process. Technol.*, vol. 10, pp. 311–326, 1985.
- [107] M. Carrier, L. Auret, A. Bridgwater, and J. H. Knoetze, "Using Apparent Activation Energy as a Reactivity Criterion for Biomass Pyrolysis," *Energy & Fuels*, vol. Just Accep, 2016.

- [108] C. Di Blasi, "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 47–90, 2008.
- [109] H.-H. Carstensen and A. M. Dean, "Rate constant rules for the automated generation of gas-phase reaction mechanisms," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 2, pp. 367–380, 2009.
- [110] J. Wei and J. C. W. Kuo, "Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems. Analysis of the Exactly Lumpable System," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 8, no. 1, pp. 114–123, 1969.
- [111] M. Frenklach, "Computer modeling of infinite reaction sequences: A chemical lumping," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 10, pp. 1843–1849, 1985.
- [112] L. J. Broadbelt, S. M. Stark, and M. T. Klein, "Computer-generated pyrolysis modeling: On-the-fly generation of species, reactions, and rates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, no. 4, pp. 790–799, 1994.
- [113] H. Huang, M. Fairweather, J. F. Griffiths, A. S. Tomlin, and R. B. Brad, "A systematic lumping approach for the reduction of comprehensive kinetic models," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, no. 1, pp. 1309–1316, 2005.
- [114] V. Burklé-Vitzthum, R. Bounaceur, P. M. Marquaire, F. Montel, and L. Fusetti, "Thermal evolution of n- and iso-alkanes in oils. Part 1: Pyrolysis model for a mixture of 78 alkanes (C1-C32) including 13,206 free radical reactions," *Org. Geochem.*, vol. 42, no. 5, pp. 439–450, 2011.
- [115] A. Stagni, A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, and E. Ranzi, "Lumping and reduction of detailed kinetic schemes: An effective coupling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 22, pp. 9004–9016, 2014.
- [116] M. Frenklach, T. Bowman, and G. Smith, "GRI MECH," 2000. [Online]. Available: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>.
- [117] S. C. Moldoveanu, *Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers*. Elsevier, 2005.
- [118] S. Badzioch and P. G. W. Hawsley, "Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 9, no. 4, pp. 521–530, 1970.
- [119] A. A. Koptelov, Y. M. Milekhin, and Y. N. Baranets, "Simulation of thermal decomposition of a polymer at random scissions of C-C bonds," *Russ. J. Phys. Chem. B*, vol. 6, no. 5, pp. 626–633, 2012.
- [120] P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, and J. M. Criado, "Limitations of model-fitting methods for kinetic analysis: Polystyrene thermal degradation," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 74, pp. 75–81, 2013.
- [121] P. A. Willems and G. F. Froment, "Kinetic modeling of the thermal cracking

- of hydrocarbons. 1. Calculation of frequency factors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 11, pp. 1959–1966, 1988.
- [122] P. A. Willems and G. F. Froment, "Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons. 2. Calculation of activation energies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 11, pp. 1966–1971, 1988.
- [123] G. Gavalas, P. Cheong, and R. Jain, "Model of coal pyrolysis. 1. Qualitative development," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 20, no. 2, pp. 113–122, 1981.
- [124] G. Gavalas, R. Jain, and P. Cheong, "Model of coal pyrolysis. 2. Quantitative formulation and results," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 20, no. 2, pp. 122–132, 1981.
- [125] P. R. Solomon, D. G. Hamblen, R. M. Carangelo, M. a SERIO, and G. V Deshpande, "General Model of Coal Devolatilization," *Energy & Fuels*, vol. 2, no. 4, pp. 405–422, 1988.
- [126] R. Simha, L. a. Wall, and P. J. Blatz, "Depolymerization as a chain reaction," *J. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 615–632, 1950.
- [127] R. Simha and L. A. Wall, "Kinetics of chain depolymerization," *J. Phys. Chem.*, vol. 56, no. 6, pp. 707–715, 1952.
- [128] A. Moore, S. Park, C. Segura, and M. Carrier, "Fast pyrolysis of lignin-coated radiata pine," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 115, pp. 203–213, 2015.
- [129] H. L. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, no. 1, pp. 183–195, 1964.
- [130] A. K. Burnham and L. N. Dinh, "A comparison of isoconversional and model-fitting approaches to kinetic parameter estimation and application predictions," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 89, no. 2, pp. 479–490, 2007.
- [131] A. Aboulkas, K. El harfi, and A. El Bouadili, "Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1363–1369, 2010.
- [132] S. W. Benson and J. H. Buss, "Additivity Rules for the Estimation of Molecular properties. Thermodynamic properties," *J. Chem. Phys.*, vol. 29, no. 3, pp. 546–572, 1958.
- [133] N. Cohen and S. W. Benson, "Estimation of Heats of Formation of Organic-Compounds By Additivity Methods," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 7, pp. 2419–2438, 1993.
- [134] E. S. Domalski and E. D. Hearing, "Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-O-N-S-Halogen Compounds at 298.15 K," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 22, no. 4, pp. 805–1159, 1993.

- [135] A. Zakarian, "Properties of atoms, radicals and bonds." [Online]. Available: <https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11---bonddissociationenergy.pdf>.
- [136] E. Cetin, R. Gupta, and B. Moghtaderi, "Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity," *Fuel*, vol. 84, no. 10, pp. 1328–1334, 2005.
- [137] S. Krerkkaiwan, C. Fushimi, A. Tsutsumi, and P. Kuchonthara, "Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal," *Fuel Process. Technol.*, vol. 115, pp. 11–18, 2013.
- [138] P. Nowicki and R. Pietrzak, "Effect of ammoxidation of activated carbons obtained from sub-bituminous coal on their NO₂ sorption capacity under dry conditions," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 3, pp. 1039–1043, 2011.
- [139] E. I. Kauppinen and T. A. Pakkanen, "Coal Combustion Aerosols: A Field Study," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 1811–1818, 1990.
- [140] C. L. Senior, L. E. Bool, S. Srinivasachar, B. R. Pease, and K. Porle, "Pilot scale study of trace element vaporization and condensation during combustion of a pulverized sub-bituminous coal," *Fuel Process. Technol.*, vol. 63, no. 2, pp. 149–165, 2000.
- [141] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren, "Polymerization," in *Organic Chemistry*, 2nd ed., Oxford University Press, 2012, p. 1234.
- [142] A. Helin, H. Stryker, and G. Mantell, "Emulsion polymerization of ethylene I. Polymerization Formulas and Conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, pp. 1797–1805, 1965.
- [143] M. J. Assael, S. Botsios, K. Gialou, and I. N. Metaxa, "Thermal conductivity of polymethyl methacrylate (PMMA) and borosilicate crown glass BK7," *Int. J. Thermophys.*, vol. 26, no. 5, pp. 1595–1605, 2005.
- [144] Du Pont, "Rynite PET." DU PONT, 1995.
- [145] J. M. Herrin and D. Demirig, "Thermal conductivity of U . S . coals Subbituminous Coal Lignite Bituminous Coal," *J. Geophys. Res.*, vol. 101, pp. 381–386, 1996.
- [146] A. Hornung, "Thermochemical conversion of biomass," in *Transformation of Biomass*, Wiley, 2014, p. 156.
- [147] J. M. Encinar and J. F. González, "Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study," *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 7, pp. 678–686, 2008.
- [148] K. Murata, Y. Hirano, Y. Sakata, and M. A. Uddin, "Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 65, no. 1, pp. 71–90, 2002.

- [149] C. Herce, B. De Caprariis, S. Stendardo, N. Verdone, and P. De Filippis, "Comparison of global models of sub-bituminous coal devolatilization by means of thermogravimetric analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 117, no. 1, pp. 507–516, 2014.
- [150] H. J. Park, Y. K. Park, and J. S. Kim, "Influence of reaction conditions and the char separation system on the production of bio-oil from radiata pine sawdust by fast pyrolysis," *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 8, pp. 797–802, 2008.
- [151] W. G. Oakes and R. B. Richards, "The Thermal Degradation of Ethylene Polymers. 2929 619. The Thermal Degradation," *J. Chem. Soc.*, no. 0, pp. 2929–2935, 1949.
- [152] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*. 1999.
- [153] P. Kannan, S. Ibrahim, K. Suresh Kumar Reddy, A. Al Shoaibi, and C. Srinivasakannan, "A Comparative Analysis of the Kinetic Experiments in Polyethylene Pyrolysis," *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 136, no. 2, pp. 1–6, 2014.
- [154] İ. Kayacan and Ö. M. Doğan, "Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 30, no. 5, pp. 385–391, 2008.
- [155] A. Aboukhas, K. El harfi, and A. El Bouadili, "Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene . Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1363–1369, 2010.
- [156] B. Saha and A. K. Ghoshal, "Model-free kinetics analysis of waste PE sample," *Thermochim. Acta*, vol. 451, no. 1–2, pp. 27–33, 2006.
- [157] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, and C. A. Wight, "Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene , Polyethylene and Poly(propylene)," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, pp. 775–784, 2001.
- [158] J. F. Mastral, C. Berrueco, M. Gea, and J. Ceamanos, "Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite," vol. 91, pp. 3330–3338, 2006.
- [159] H. Richter and J. B. Howard, *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- a review of chemical reaction pathways*, vol. 26, no. 4–6. 2000.
- [160] J. F. Mastral, C. Berrueco, and J. Ceamanos, "Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 1365–1371, 2006.
- [161] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, and J. L. Mieloszynski, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): Modelling of

- DTG and TG curves," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, no. 2, pp. 271–281, 2003.
- [162] B. J. Holland and J. N. Hay, "The effect of polymerisation conditions on the kinetics and mechanisms of thermal degradation of PMMA," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 77, no. 3, pp. 435–439, 2002.
- [163] K. Smolders and J. Baeyens, "Thermal degradation of PMMA in fluidised beds," *Waste Manag.*, vol. 24, no. 8, pp. 849–857, 2004.
- [164] B.-S. Kang, S. G. Kim, and J.-S. Kim, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) polymers: Kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 81, no. 1, pp. 7–13, 2008.
- [165] A. Barlowt, R. S. Lehrle, J. C. Robb, and D. Sunderland, "Polymethylmethacrylate Degradation Kinetics and Mechanisms in the Temperature Range 340° to 460°C," 1965, pp. 537–545.
- [166] W. Kaminsky and C. Eger, "Pyrolysis of filled PMMA for monomer recovery," vol. 59, pp. 781–787, 2001.
- [167] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, M. Olazar, and J. Bilbao, "Operating conditions for the pyrolysis of poly-(ethylene terephthalate) in a conical spouted-bed reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 5, pp. 2064–2069, 2010.
- [168] I. Martín-Gullón, E. Esperanza, and R. Font, "Kinetic model for the pyrolysis and combustion of poly-(ethylene terephthalate) (PET)," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 58–59, pp. 635–650, 2001.
- [169] B. Saha and A. K. Ghoshal, "Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles," *Chem. Eng. J.*, vol. 111, no. 1, pp. 39–43, 2005.
- [170] B. Saha, A. K. Maiti, and A. K. Ghoshal, "Model-free method for isothermal and non-isothermal decomposition kinetics analysis of PET sample," *Thermochim. Acta*, vol. 444, no. 1, pp. 46–52, 2006.
- [171] N. Dimitrov, L. Kratofil Krehula, A. Ptíček Siročić, and Z. Hrnjak-Murgić, "Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 5, pp. 972–979, May 2013.
- [172] B. G. Girija, R. R. N. Sailaja, and G. Madras, "Thermal degradation and mechanical properties of PET blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, pp. 147–153, 2005.
- [173] A. Brems, J. Baeyens, C. Vandecasteele, and R. Dewil, "Polymeric Cracking of Waste Polyethylene Terephthalate to Chemicals and Energy," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 61, pp. 721–731, 2011.

- [174] A. Adrados, I. de Marco, B. M. Caballero, A. López, M. F. Laresgoiti, and A. Torres, "Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 5, pp. 826–832, 2012.
- [175] M. Gronli, M. J. Antal, and G. Várhegyi, "A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 2238–2244, 1999.
- [176] J. Hayashi and N. Sonoyama, "Characterisation of coal and biomass based on kinetic parameter distributions for pyrolysis," *Fuel*, vol. 114, pp. 206–215, 2012.
- [177] E. Ranzi *et al.*, "Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 40–41, pp. 305–319, 1997.
- [178] D. Anderson and E. Freeman, "The kinetics of the thermal degradation of polystyrene and polyethylene," *J. Polym. Sci.*, vol. 54, pp. 253–260, 1961.
- [179] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, and C. A. Wight, "Stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate)," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 8087–8092, 1999.
- [180] S. V. Golikeri and D. Luss, "Analysis of Activation Energy of Grouped Parallel Reactions," *AIChE J.*, vol. 18, no. 2, pp. 277–282, 1972.
- [181] J. Cai, W. Wu, R. Liu, and G. W. Huber, "A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Green Chem.*, vol. 15, no. 5, p. 1331, 2013.
- [182] S. S. Kim, J. Kim, Y. H. Park, and Y. K. Park, "Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 24, pp. 9797–9802, 2010.
- [183] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, and Y. Xu, "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 1, pp. 90–98, 2008.
- [184] J. Ceamanos, J. F. Mastral, A. Millera, and M. E. Aldea, "Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 65, no. 2, pp. 93–110, 2002.
- [185] S. Vyazovkin, "Model-free kinetics: Staying free of multiplying entities without necessity," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 83, no. 1, pp. 45–51, 2006.
- [186] M. E. Brown *et al.*, "Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results," *Thermochim. Acta*, vol. 355, no. 1–2, pp. 125–143, 2000.
- [187] G. S. Darivakis, J. B. Howard, and W. A. Peters, "Release rates of condensables and total volatiles from rapid devolatilization of polyethylene

- and polystyrene," *Combustion Science and technology*, vol. 74. pp. 267–281, 1990.
- [188] B. Saha, P. K. Reddy, and A. K. Ghoshal, "Hybrid genetic algorithm to find the best model and the globally optimized overall kinetics parameters for thermal decomposition of plastics," *Chem. Eng. J.*, vol. 138, no. 1–3, pp. 20–29, 2008.
- [189] R. W. J. Westerhout, J. Waanders, J. a. M. Kuipers, and W. P. M. van Swaaij, "Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 6, pp. 1955–1964, 1997.
- [190] S. E. Levine and L. J. Broadbelt, "Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis: Low molecular weight product evolution," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 5, pp. 810–822, 2009.
- [191] M. E. Bednas, M. Day, R. Ho, R. Sander, and D. M. Wiles, "Combustion and Pyrolysis of Poly(ethylene Terephthalate). I. The Role of Flame Retardants on Products of Pyrolysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, pp. 277–289, 1981.
- [192] G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, "Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 42, pp. 13–28, 1993.
- [193] A. Al-Mulla and H. I. Shaban, "Degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) and poly (methyl methacrylate) blends," *Polym. Bull.*, vol. 58, no. 5–6, pp. 893–902, 2007.
- [194] L. Li, H. Fan, and H. Hu, "A theoretical study on bond dissociation enthalpies of coal based model compounds," *Fuel*, vol. 153, pp. 70–77, 2015.
- [195] H. Juntgen, "Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal," *Fuel*, vol. 63, no. 6, pp. 731–737, 1984.
- [196] B. P. Roberts and A. J. Steel, "An Extended Form of the Evans-Polanyi Equation: a Simple Empirical Relationship," *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, vol. 2, no. 1, pp. 2155–2162, 1994.
- [197] P. E. Savage, "Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 54, no. 1, pp. 109–126, 2000.
- [198] M. Yang and Y. Shibasaki, "Mechanisms of Thermal Degradation of Polystyrene, Polymethacrylonitrile, and Their Copolymers on Flash Pyrolysis," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 36, pp. 2315–2330, 1998.

- [199] R. Vinu and L. J. Broadbelt, "Unraveling Reaction Pathways and Specifying Reaction Kinetics for Complex Systems," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 3, pp. 29–54, 2012.
- [200] P. Blowers and R. I. Masel, "An Extension of the Marcus Equation for Atom Transfer reactions," *J phys chem A*, vol. 103, pp. 7047–7054, 1999.
- [201] J. Pfaendtner and L. J. Broadbelt, "Contra-thermodynamic behavior in intermolecular hydrogen transfer of alkylperoxy radicals," *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 13, pp. 1969–1978, 2007.
- [202] C. T. Vijayakumar and J. K. Fink, "Pyrolysis studies of aromatic polyesters," *Thermochim. Acta*, vol. 59, no. 1, pp. 51–61, 1982.
- [203] T. M. Kruse, H. Wong, and L. J. Broadbelt, "Mechanistic Modeling of Polymer Pyrolysis : Polypropylene," pp. 9594–9607, 2003.
- [204] S. Wang *et al.*, "Universal Bronsted-Evans-Polanyi relations for C-C, C-O, C-N, N-O, N-N, and O-O dissociation reactions," *Catal. Letters*, vol. 141, no. 3, pp. 370–373, 2011.
- [205] A. Michaelides, Z. P. Liu, C. J. Zhang, A. Alavi, D. A. King, and P. Hu, "Identification of general linear relationships between activation energies and enthalpy changes for dissociation reactions at surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 13, pp. 3704–3705, 2003.
- [206] T. Bligaard, J. K. Norskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. H. Christensen, and J. Sehested, "The Bronsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis," *J. Catal.*, vol. 224, no. 1, pp. 206–217, 2004.
- [207] N. A. Sezgi, W. S. Cha, J. M. Smith, and B. J. McCoy, "Polyethylene Pyrolysis: Theory and Experiments for Molecular-Weight-Distribution Kinetics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, pp. 2582–2591, 1998.
- [208] T. Faravelli *et al.*, "Gas product distribution from polyethylene pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 52, no. 1, pp. 87–103, 1999.
- [209] J. F. Mastral, C. Berruenco, and J. Ceamanos, "Modelling of the pyrolysis of high density polyethylene Product distribution in a fluidized bed reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, pp. 313–322, 2007.
- [210] T. Kashiwagi, A. Inabi, and A. Hamins, "Behavior of Primary Radicals during Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate)" Takashi Kashiwagi , Atsushi Inabi + Anthony Hamins (R ,)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 26, pp. 161–184, 1989.
- [211] L. E. Manring, "Thermal Degradation of Saturated Poly(methyl methacrylate)," *Macromolecules*, vol. 21, no. 4, pp. 528–530, 1988.
- [212] L. E. Manring, "Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer.," *Macromolecules*, vol. 22, pp. 2673–2677, 1989.

- [213] L. E. Manring, D. Y. Sogah, and G. M. Cohen, "Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with Head-to-Head Linkages," *Macromolecules*, vol. 22, pp. 4654–4656, 1989.
- [214] L. E. Manring, "Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission," *Macromolecules*, vol. 24, no. 11, pp. 3304–3309, 1991.
- [215] W. R. Zeng, S. F. Li, and W. K. Chow, "Review on Chemical Reactions of Burning Poly(methyl methacrylate) PMMA," *J. Fire Sci.*, vol. 20, no. 5, pp. 401–433, 2002.
- [216] G. Bagby, R. . Lehrle, and J. . Robb, "Kinetic measurements by micropyrolysis-GLC: Thermal degradation of polymethylmethacrylate possessing lauryl-mercaptyl end groups," *Polymer (Guildf.)*, vol. 10, pp. 683–690, 1969.
- [217] B. J. Holland and J. N. Hay, "The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 11, pp. 4825–4835, 2001.
- [218] H. Jellinek and M. D. Luh, "Thermal degradation of polymethylmethacrylate. Energies of activation," *Die Makromol. Chemie*, vol. 115, no. 1, pp. 89–102, 1968.
- [219] I. Marshall and A. Todd, "The Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 49, pp. 67–78, 1953.
- [220] L. H. Buxbaum, "The Degradation of Poly(ethylene terephthalate)," *Angew. Chem. internat. Ed.*, vol. 7, no. 3, pp. 182–190, 1968.
- [221] D. J. Carlsson, M. Day, T. Suprunchuk, and D. M. Wiles, "Pyrolysis of poly(ethylene terephthalate) fibers: Characterization of involatile residues," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 715–724, 1983.
- [222] J. D. Cooney, M. Day, D. M. Wiles, and D. Chemistry, "Thermal Degradation of Poly(ethylene Terephthalate): A Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 28, pp. 2887–2902, 1983.
- [223] I. Cit, A. Sinag, T. Yumak, S. Ucar, Z. Misirlioglu, and M. Canel, "Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET," *Polym. Bull.*, vol. 64, no. 8, pp. 817–834, 2010.
- [224] G. Grause, T. Handa, T. Kameda, T. Mizoguchi, and T. Yoshioka, "Effect of temperature management on the hydrolytic degradation of PET in a calcium oxide filled tube reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 2, pp. 523–528, 2011.

