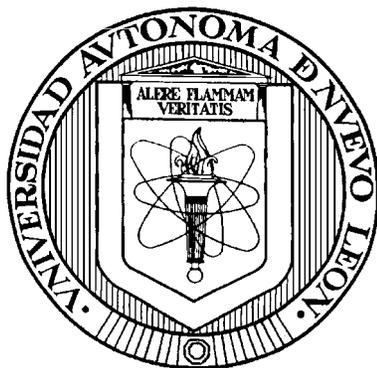


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS DE LLANTAS USADAS PARA
LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS**

Por

CIRO CÉSAR SEGOVIA MARTÍNEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
Especialidad en Procesos Sustentables**

M a y o, 2 0 0 6

**ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS DE LLANTAS USADAS PARA LA
PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS**

Aprobación de Tesis:

Dra. Rosa del Carmen Miranda G.

Asesor de Tesis

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo

**Subdirector de Estudios de
Postgrado**

Comité de Tesis:

AGRADECIMIENTOS

Papá, Mamá a ustedes debo lo que he llegado a ser hasta el día de hoy, siempre tendrán un lugar muy especial en mi corazón. Saúl, doy gracias a dios por haberme dado la oportunidad de conocerte. Dra. Rosy Miranda, gracias por su apoyo e infinidad de correcciones que me han ayudado a adquirir una formación profesional y científica. Sepa usted que la aprecio mucho.

Agradezco a mis compañeros de maestría y mis compañeros de grupo, que han sido una parte importante en el desarrollo de la presente investigación, han hecho de mi estancia en la facultad una experiencia muy agradable. Diana, eres muy especial, gracias por todo. Jennifer quiero que sepas que eres una excelente persona. Gracias, Fernando, por tu apoyo incondicional y por tu amistad sincera. Clara, gracias por tu apoyo y tu sinceridad, muchos de tus comentarios me han ayudado madurar.

Gracias Dr. Mario Gutiérrez, aprendí muchísimo durante el curso de técnicas Termoanalíticas que impartió en la Facultad de Ciencias Químicas. Conozco de su experiencia en el área de polímeros, han sido de gran utilidad sus comentarios y sugerencias.

Gracias a los técnicos e investigadores del Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA) por las atenciones brindadas para el buen desarrollo del proyecto. En general al departamento de Ingeniería Química y a los medios de financiamiento que durante el tiempo de desarrollo de este trabajo han apoyado en gran medida. No me resta más que decir, a todos y cada uno de ustedes y a todos los que directa o indirectamente han apoyado y confiado en mí persona.

GRACIAS...

DEDICATORIA

Esta obra está dedicada a la ciencia y a todos y cada uno de los investigadores que humildemente trabajan para conocer lo que está detrás de las maravillas creadas por Dios. Señor, gracias por darme la oportunidad de existir y de hacer lo que me gusta, encantado de servirte mi Dios. Es un privilegio formar parte de esta institución y a ella dedico esta obra, que con mucho esfuerzo y apoyo de mi asesora hemos logrado sacar adelante.

PRÓLOGO

La presente obra surge con el principal propósito de documentar el estudio de la Pirólisis de Llantas Usadas mediante la caracterización del material, estudio cinético del proceso de degradación, medición de la influencia de variables de operación, obtención de combustibles líquidos y caracterización de productos.

El escrito se divide en ocho capítulos principales, que a su vez se dividen en secciones, para lograr una organización modular de cada uno de los temas. El Resumen muestra una breve introducción, objetivo del presente trabajo, metodología, resultados y conclusiones importantes. La Nomenclatura utilizada se muestra resumida tabularmente, en la sección: "Nomenclatura". Las abreviaturas y nombres de reactivos se mencionan una sola vez seguidas de su significado y son utilizadas a lo largo del texto de manera abreviada, por lo que es conveniente entender el significado de cada abreviación y recordarlo para futuras referencias.

Las letras superíndice utilizadas en tablas y gráficos, significan alguna condición o nomenclatura especial y son referidas hacia la parte inferior del mismo. Se presenta un contenido general al inicio de la presente obra, para que conozca los temas de manera global. Al inicio de cada capítulo, se utiliza un contenido temático breve, con el fin de familiarizar al lector con la distribución de los temas que se plantearán y lograr una visión general al inicio del capítulo. A continuación se describe de manera breve cada uno de los capítulos, planteando su objetivo particular.

Capítulo	Objetivo
1. Introducción	Introducir al lector a la problemática y describir algunos términos esenciales para el buen entendimiento del escrito. Este capítulo muestra estadísticas de generación de Residuos Sólidos Municipales (RSM) en particular interés de llantas; composición, propiedades y estructura química de llantas.
2. Marco Teórico	Analizar los procesos que dominan la degradación térmica de llantas, tales como: volatilización, cinética de reacción, procesos de transferencia de calor y masa.
3. Antecedentes	Mostrar información reportada por otros investigadores, acerca del tema de pirólisis de llantas y algunos temas estratégicos relacionados con el tema.
4. Hipótesis, Objetivo, Metas y Aportaciones	Plantear la hipótesis de la investigación actual, establecer los objetivos, metas particulares y aportaciones de la investigación.
5. Metodología	Describir los instrumentos utilizados, procedimientos y métodos, toma y tratamiento de muestras. Además de detallar las condiciones de operación de equipos.
6. Resultados y discusión	Mostrar los resultados que estarán sujetos a discusión en el siguiente capítulo, divididos por etapas. <ol style="list-style-type: none"> 1) Caracterización de polvo de llantas 2) Cinética de degradación de llantas 3) Pirólisis en Reactor Semi-continuo 4) Caracterización de Productos de Reacción <p>Además de discutir los resultados obtenidos experimentalmente, comparando los de otros autores, con el objetivo de enriquecer y abordar el tema de Pirólisis de llantas de una manera más completa.</p>
7. Conclusiones	Establecer de manera ordenada y en base a los resultados y discusión, conclusiones generales y particulares de cada etapa.
8. Recomendaciones y Trabajo Futuro	Mostrar de manera sintetizada los logros principales del presente trabajo, para el planteamiento de trabajo futuro alrededor del tema de Pirólisis de llantas.

Como último comentario, quiero hacer notorio que este producto es el resultado de más de dos años de investigación de mi parte en el área de Pirólisis de Llantas Usadas.

La Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola (asesora de tesis) realizó sus estudios de Doctorado en el área y conoce muy bien el tema de Pirólisis de Residuos Sólidos, especialmente Pirólisis de plásticos.

Durante el último año de desarrollo de este trabajo, conté con la colaboración del Dr. Mario Gutiérrez Villarreal (co-asesor de tesis) quien se ha destacado por sus estudios en el área de polímeros y métodos termoanalíticos, ha incorporado muy buenas ideas a la investigación.

Estas dos personas, a quienes yo he tenido el gusto de conocer y tratar de manera directa, han sido mis pilares y forman una parte muy importante de este trabajo.

RESUMEN

Ciro César Segovia Martínez

Fecha de graduación: Enero, 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS DE LLANTAS USADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

Número de Páginas: 197
Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con especialidad en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Fuentes alternas de energía

Propósito y método de estudio: El presente trabajo tiene como principal objetivo el estudio de la Pirólisis de Llantas usadas para la Producción de combustibles líquidos, para lo cuál se ha dividido el trabajo en cuatro etapas: (1) Caracterización de polvo de llantas, (2) Cinética de degradación de llantas, (3) Pirólisis de llantas escala banco y (4) Caracterización de Productos de Reacción. Para la caracterización de polvo de llantas y de productos pirolíticos se utilizarán técnicas analíticas, como: Cromatografía de gases (GC), Infrarrojo (FTIR), Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial (DSC), Análisis Elemental (AE) y Bomba Adiabática (BA). El modelamiento cinético del proceso de degradación térmica de llantas se realizará en base a datos Termogravimétricos y modelos de reacción en serie y en paralelo con diferente número de etapas de reacción. Mediante TGA se analizarán variables de operación, como: tamaño de partícula, peso de muestra y flujo de gas

acarreador. Se desea obtener líquidos combustibles de la Pirólisis de llantas usadas, para lo cual se cuenta con un reactor cilíndrico horizontal con calentamiento eléctrico y un tren de condensación.

Contribuciones y Conclusiones: El modelo de reacción en etapas múltiples con 4 reacciones en paralelo (M4RP), muestra un buen ajuste a los datos experimentales (TGA), además del modelo M4RP se probó un modelo de 6 reacciones en paralelo (M6RP) que involucra la volatilización de plastificantes embebidos en el seno de cada uno de los componentes del caucho de llanta (Caucho natural y sintético). Se observó un efecto importante del peso de muestra inicial y la velocidad de calentamiento sobre las curvas de degradación del polvo de llantas; mostrándose un efecto poco significativo del diámetro de partícula y el flujo de gas acarreador. Se obtuvo una conversión a volátiles del 59 %peso (base metal) escala laboratorio y una conversión del 57% peso en escala banco. Se cuantificó la fracción de volátiles condensables en el reactor escala banco, obteniendo un 49 %peso de líquidos, 8 %peso de gases no condensables y 43% de material residual inerte. Del proceso de Pirólisis escala banco se obtuvieron productos pirolíticos como aceites líquidos y carbón pirolítico residual, los cuales fueron caracterizados con el objetivo primordial de conocer su composición y poder calorífico. Para ello se utilizaron técnicas como: DSC, BA, AE, SEM, FTIR y GC. Se logró obtener líquidos pirolíticos con un alto poder calorífico por lo que es posible obtener líquidos combustibles del proceso de Pirólisis de llantas usadas.

Dra. Rosa de Carmen
Miranda Guardiola
Asesora de tesis

Ing. Ciro César Segovia
Martínez
Autor de Tesis

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
Agradecimientos	I
Dedicatoria.....	II
Prólogo	III
Resumen	VI
Índice de figuras	XII
Índice de tablas.....	XIV
Nomenclatura	XVI
1.- Introducción	20
1.1 Contenido energético en residuos sólidos	24
1.2 Generación y utilización de llantas usadas	26
1.3 Historia de las llantas	29
1.4 Proceso de Fabricación de Llantas.....	30
1.5 Partes de una llanta	33
1.6 Composición Química de llantas	35
1.7 Proceso de Vulcanización	38
1.8 Aditivos y Agentes Químicos	39
1.9 Métodos de Reciclaje	40
1.10 Métodos Termoquímicos	42
1.10.1 Combustión / Incineración, Co-Combustión	43
1.10.2 Gasificación.....	44
1.10.3 Pirólisis y co-pirólisis	45

1.10.4 Termólisis	46
1.10.5 Licuefacción e Hidropirólisis.....	46
2.- Marco Teórico.....	48
2.1 Procesos de degradación térmica de sólidos	48
2.2 Técnicas Termoanalíticas.....	50
2.2.1 Definiciones y términos de termogravimetría.....	51
2.2.2 Análisis Termogravimétrico.....	53
2.2.3 TGA-Velocidad de calentamiento constante.....	56
2.2.4 TGA-Velocidad de calentamiento modulado	56
2.2.5 TGA-Isotermas.....	57
2.2.6 TGA. Cuasi-Isotermas.....	58
2.3 Teoría del proceso de degradación	58
2.4 Limitaciones de transporte de calor y masa.....	59
2.5 Condiciones de operación óptimas en termogravimetría	65
3.- Antecedentes.....	68
3.1 Métodos Termoquímicos	68
3.2 Rendimientos SLG	68
3.3 Caracterización de Productos.....	71
3.4 Cinética de degradación térmica de llantas	71
3.5 Pirólisis escala laboratorio	75
3.5.1 Termogravimetría	75
3.6 Pirólisis escala banco	76
3.7 Pirólisis escala planta piloto.....	76
3.8 Ecuaciones utilizadas	77
3.8.1 Cuantificación de Componentes	77
3.8.2 Cinética de reacción.....	80
3.8.3 Termodinámica y termoquímica.....	81

3.8.4 Balances de materia y energía	82
4.- Hipótesis, Objetivos, Metas y Aportaciones.....	84
4.1 Hipótesis	84
4.2 Objetivo General	84
4.3 Objetivos Particulares.....	84
4.4 Metas	84
4.5 Aportaciones	85
5.- Metodología.....	87
5.1 Materiales.....	89
5.2 Preparación y tratamiento de muestras	90
5.3 Técnicas analíticas.....	90
5.4 Caracterización Térmica.....	95
5.5 Caracterización por Termogravimetría	96
5.6 Pirólisis escala banco	97
5.7 Caracterización de productos.....	99
6.- Resultados y discusión	102
6.1 Caracterización de Llantas	103
6.1.1 Análisis Elemental y Poder Calorífico	103
6.1.2 Patrón de dispersión de electrones SEM-EDAX de Polvo de Llantas	104
6.1.3 Análisis Aproximado de Polvo de Llantas	105
6.1.4 Identificación y Cuantificación de Componentes de Llanta por TGA.....	106
6.1.5 FTIR/ATR de Polvo de llantas.....	112
6.1.6 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido de llantas.....	114
6.2 Termogravimetría-Termogravimetría Diferencial (TG-DTG).....	116
6.2.1 Método: Velocidad de Calentamiento Constante	116
6.2.2 Método: Cuasi-Isotermas o StepWise	120

6.2.3	Influencia de Variables de Operación del equipo TGA	121
6.2.4	Análisis Factorial 2 ³	126
6.3	Cinética de Pirólisis de Llantas	129
6.3.1	Parámetros Cinéticos	129
6.3.2	Mecanismos de degradación y Modelos cinéticos	133
6.3.3	Modelo de Reacción en serie: M3RS	133
6.3.4	Modelo de Reacción en paralelo: M3RP	136
6.3.5	Optimización de Parámetros de Modelo M3RP	139
6.3.6	Modelo de reacción en paralelo: M4RP	142
6.3.7	Modelo de reacción en paralelo: M6RP	144
6.3.8	Simulador de pirólisis de Materiales	146
6.4	Pirólisis Escala Banco	147
6.4.1	Rendimiento de productos - Balances de Materia	148
6.4.2	Balance de Materia	148
6.4.3	Balances de Energía	151
6.5	Caracterización de productos	152
6.5.1	Cromatografía de gases (GC).....	153
6.5.2	Espectro Infrarrojo de líquido	153
6.5.3	Bomba Adiabática: Poder Calorífico de Productos.....	155
6.5.4	Análisis Elemental de reactivos y productos.....	156
6.5.5	Análisis Aproximado de Producto Líquido por TGA	157
6.5.6	Área superficial de Carbón Pirolítico.....	160
6.5.7	Patrón de dispersión de electrones SEM-EDAX de Carbón Pirolítico.....	161
6.5.8	Potencial de Hidrógeno de Líquido	162
7.-	Conclusiones	164
7.1	Caracterización térmica.....	164
7.2	Cinética de Pirólisis de Llantas.....	165
7.3	Caracterización de Llantas y productos de degradación	165

7.4 Pirólisis Escala Banco	166
8.- Recomendaciones	168
Bibliografía.....	169
Referencias.....	171
Resumen autobiográfico	179
Apéndices	181

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Fig. 1.1: Estadísticas de generación y reutilización de llantas usadas.....	28
Fig. 1.2: Formas de disposición y reutilización de Llantas usadas en EUA	28
Fig. 1.3: Tendencia de utilización de llantas en diferentes aplicaciones	29
Fig. 1.4: Esquema del proceso de producción de Llantas.....	32
Fig. 1.5: Componentes de llanta terminada	34
Fig. 1.6: Composición aproximada de llantas.....	36
Fig. 1.7: Estructuras de diferentes tipos de caucho utilizado en llantas	37
Fig. 1.8: Proceso de vulcanización con azufre, catalizadores y calor.	38
Fig. 2.1: Proceso de degradación térmica de materiales	48
Fig. 2.2: Esquema del proceso de calefacción y secado de la partícula	49
Fig. 2.3: Esquema del proceso de Pirólisis de Partícula Sólida	49
Fig. 2.4: Curva TG con una etapa de degradación.....	52
Fig. 2.5: Componentes de un instrumento Termogravimétrico.....	53
Fig. 2.6: Esquema del proceso de degradación en el interior del horno	60
Fig. 2.7: Fuentes de error en Termogravimetría por transferencia de calor	61
Fig. 2.8: Limitaciones de transferencia de calor	62

Fig. 2.9: Limitaciones de transferencia de masa	64
Fig. 3.1: Modelo deconvolutivo propuesto para la simulación de curvas DTG (Ejemplo)	79
Fig. 5.1: Sistema de reacción, trampas de condensación y sistema de recolección de gases... ..	98
Fig. 5.2: Sistema de Reacción Semi-continuo para la pirólisis escala banco	99
Fig. 6.1: Patrón de dispersión de electrones por SEM de polvo de llantas PGDY	105
Fig. 6.2: Curvas TG-DTG para la Pirólisis de a) Llantas, b) NR, c) SBR y d) BR a 20 °C/min, flujo de gas acarreador N ₂ a 100 mL/min.	107
Fig. 6.3: Curvas TG/DTG-SW para la Pirólisis de a) Llantas, b) NR, c) SBR y d) BR a 20°C/min, N ₂ con parámetro E/S = 1.0/0.01	110
Fig. 6.4: Identificación y cuantificación final por método de cuasi-isotermas	112
Fig. 6.5: Espectro FTIR de polvo de llantas. Muestras: PGDY y PEZK	114
Fig. 6.6: Curvas DTG-DSC para la pirólisis de polvo de llantas en ambiente N ₂ a 10 °C/min ..	115
Fig. 6.7: Integración de curva DSC estimar la Entalpía de vaporización a 10°C/min en N ₂	116
Fig. 6.8: Curvas TG para la pirólisis de llantas a diferentes velocidades de calentamiento (1,5,10,20 y 40°C/min) en ambiente de nitrógeno, flujo de gas 100 mL/min, peso 5.5 mg	117
Fig. 6.9: Curvas DTG para la pirólisis de llantas a diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40°C/min) en ambiente N ₂ , flujo de gas 100 mL/min, peso 5.5 mg	119
Fig. 6.10: Curvas TG-DTG para polvo de llantas por el Método de Cuasi-Isotermas	120
Fig. 6.11: Efecto del a) peso de muestra, b) tamaño de partícula y c) flujo de gas acarreador sobre las curvas TG-DTG para la pirólisis de llantas	124
Fig. 6.12: Efecto simultáneo de las variables de operación del equipo TGA	125
Fig. 6.13: Resultados de diseño factorial 2 ³ de llantas usadas, pruebas 1 a la 8.	127
Fig. 6.14: Gráfico de probabilidad Normal de la media de diferencias cuadradas	128
Fig. 6.15: Resultados del análisis de varianza utilizando el software Statgraphics	129
Fig. 6.16: Gráfico de Friedman para la obtención del perfil de energía de activación	130
Fig. 6.17: Perfil de energía de activación por el método de Friedman.	131
Fig. 6.18: Función Factor Pre-Exponencial, por método de Calentamiento Modulado	132
Fig. 6.19: Función Energía de Activación, por método de calentamiento modulado	132

Fig. 6.20: Curvas DTG Simulada vs. Experimental. Modelo M3RS, 1°C/min.....	135
Fig. 6.21: Curvas DTG Simulada vs. Experimental. Modelo M3RP, a 1°C/min.	137
Fig. 6.22: Comparación de Curvas DTG M3RP, deconvolutivo y experimental	138
Fig. 6.23: Curvas TG (Superior) / DTG (Inferior) Simuladas con Parámetros de Literatura	139
Fig. 6.24: Curvas DTG simuladas vs. Experimental, Modelo M4RP a 1°C/min.	143
Fig. 6.25: Curvas DTG Simulada vs. Experimental. Modelo M6RS, 1°C/min.....	145
Fig. 6.26: Software Pyrolysis Kinetics para cinéticas de degradación térmica.....	146
Fig. 6.27: Perfil de calentamiento del sistema de reacción. Horno-Reactor.....	148
Fig. 6.28: Esquema del proceso, composición aproximada de reactivos y productos	151
Fig. 6.29: Cromatogramas de aceites pirolíticos a) pesados, b) medios y c) ligeros.	154
Fig. 6.30: Espectro Infrarrojo de aceites pirolíticos. PGDY, TDF-TRMP1, TDF-TRMP2 (ordenados de menor a mayor % de transmitancia, de arriba a abajo)	155
Fig. 6.31: Poder calorífico de llanta y sus productos Sólido-Líquido.....	156
Fig. 6.32: Análisis DTG de aceites pirolíticos de llanta. (I) M.V. Ligera, (II) M.V. Pesada	158
Fig. 6.33: Patrón de dispersión de electrones por SEM de Carbón Pirolítico.	161

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1.1: Análisis elemental y próximo de polvo de Llantas de Literatura.....	22
Tabla 1.2: Composición estimada de Residuos Sólidos Municipales, en México	25
Tabla 1.3: Contenido energético de combustibles y Residuos Sólidos	26
Tabla 1.4: Generación anual de llantas usadas por tipo de fuente	27
Tabla 1.5: Estadísticas de Ventas de Llantas 1998-1999 a nivel Mundial	27
Tabla 1.6: Partes de una llanta y su función en la llanta	33
Tabla 1.7: Componentes básicos de la llanta e ingredientes principales	35
Tabla 1.8: Efectos de aditivos y plastificantes en la fabricación de llantas	40

Tabla 1.9: Métodos de Reciclaje de llantas	41
Tabla 1.10: Clasificación de los Procesos de Pirólisis.....	46
Tabla 2.1: Principales Técnicas de Análisis Térmico según IUPAC	51
Tabla 3.1: Tratamiento termoquímico de llantas.....	69
Tabla 3.2: Rendimiento de productos de pirólisis de llantas en literatura	70
Tabla 3.3: Composición aproximada y Poder Calorífico.....	71
Tabla 3.4: Modelos de degradación térmica de Llantas (Literatura)	73
Tabla 3.5: Parámetros cinéticos para la degradación térmica de llantas	74
Tabla 3.6: Parámetros ajustados del modelo deconvolutivo (Ejemplo figura 3.1).....	79
Tabla 5.1: Condiciones de operación de equipos analíticos utilizados	92
Tabla 6.1: Análisis Elemental y Poder Calorífico de Llantas y caucho.....	104
Tabla 6.2: Análisis de composición aproximada por TGA (ASTM E 1131-03).....	106
Tabla 6.3: Temperaturas de pico máximo para la Pirólisis de llantas TGA, presente trabajo...	108
Tabla 6.4: Temperaturas de pico máximo para la Pirólisis de llantas TGA, literatura.....	109
Tabla 6.5: Identificación de temperaturas pico en pirólisis de llantas por DTG/SW	111
Tabla 6.6: Identificación de señales detectadas por FTIR-ATR para polvo de llantas.....	113
Tabla 6.7: Resultados TGA de pirólisis de llantas a diferentes velocidades de calentamiento	118
Tabla 6.8: Parámetros Cinéticos obtenidos por Termogravimetría Modulada.	133
Tabla 6.9: Parámetros cinéticos. Simulación de Curvas TG-DTG a 1°C/min (M3RS-M3RP)...	137
Tabla 6.10: Resultados de la optimización de Parámetros cinéticos usando Solver de Excel .	141
Tabla 6.11: Parámetros cinéticos. Simulación de Curvas TG-DTG a 1°C/min (M4RP).....	143
Tabla 6.12: Parámetros cinéticos. Simulación de Curvas TG-DTG a 1°C/min (M6RP).....	145
Tabla 6.13: Efecto de la Velocidad de calentamiento sobre el error de Modelo cinético	147
Tabla 6.14: Rendimientos de Productos de la pirólisis de llantas usadas.....	149
Tabla 6.15: Análisis elemental de reactivos y productos.....	157
Tabla 6.16: Resultados de Termogravimetría de TDF-TRMP1 y TDF-TRMP2.....	159

NOMENCLATURA

General

ASTM	Sociedad Americana de Prueba de Materiales
JATMA	Asociación Japonesa de Fabricantes de Llantas para Automóviles
NOM	Norma Oficial Mexicana
RMA	Asociación Americana de Fabricantes de Caucho
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de E. U. A.

Experimental

AE	Análisis Elemental
AE/SEM	Análisis Elemental a partir de la técnica SEM
BA	Bomba Adiabática
Czs.	Cenizas
DP	Diámetro de Partícula, micrómetros (μm)
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTG	Termogravimetría Diferencial o curva DTG, %peso/min
DTG-SW	Termogravimetría Diferencial con StepWise
EDAX	Patrón de Dispersión de Electrones
FG	Flujo de gas Acarreador, mL/min
FTIR/ATR	Infrarrojo con Transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada
GC	Cromatografía de gases
GD	Gases Desprendidos
GHV	Poder calorífico en Bruto
GP	Geometría de Partícula (Trozo o Polvo)
HHV	Poder calorífico Alto
HR	Velocidad de Calentamiento (Heating Rate), °C/min
HV	Poder Calorífico (Heating Value)
LHV	Poder calorífico Bajo
PLZ	Plastificantes (Plasticizers)

Ref.	Referencia Bibliográfica
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SLG	Sólido / Líquido / Gas
SW	Cuasi-Isotermas (StepWise)
TG	Termogravimetría o curva TG, %peso
TGA	Análisis Termogravimétrico o Analizador Termogravimétrico
Vls. ó Vol.	Volátiles
W0	Peso inicial de muestra, miligramos (mg)

Química

BR	Caucho de poli-Butadieno (Poli-butadiene Rubber)
BTX	Benceno-Tolueno-Xileno
CBp	Negro de Humo Pirofítico (Carbon Black Pyrolytic)
CN	Hidrocarburo con N átomos de Carbono
N ₂ , NO ₂ , SO ₂ , CO y HCl NR	Nitrógeno Molecular, Óxido de Nitrógeno, Óxido de Azufre, Monóxido de Carbono y Ácido Clorhídrico Caucho Natural (Natural Rubber)
PEZK	Polvo de llantas para automóvil de pasajeros Euzkadi
PFRS	Polvo de llantas para automóvil de pasajeros Firestone
PGDY	Polvo de llantas para automóvil de pasajeros Goodyear
SBR	Caucho de Estireno-Butadieno (Styrene Butadiene Rubber)
SR	Caucho Sintético (Synthetic Rubber)
STD	Estándar de caucho (Standard)
TDF	Combustible Derivado de Llantas
TDF-TRMP1	Combustible derivado de llanta obtenido de la trampa 1
TDF-TRMP2	Combustible derivado de llanta obtenido de la trampa 2
TDF-TRMP3	Combustible derivado de llanta obtenido de la trampa 3

Matemática

A	Factor Pre-exponencial, min ⁻¹
dα _i / dt	Velocidad de degradación normalizada, min ⁻¹
Ea	Energía de Activación, J / mol
F _i	Fracción sólida inicial del componente i-ésimo
G _i	Fracción gaseosa producida del producto gaseoso i-ésimo

HR	Velocidad de Calentamiento, °C / min
i	i-ésimo componente
K	Constante de velocidad de reacción, min ⁻¹
m	Número de Componentes
M3RS, M4RS	Modelo de tres y cuatro reacciones en serie, respectivamente
M4RP, M6RP	Modelo de cuatro y seis reacciones en paralelo, respectivamente
N	Orden de Reacción, adimensional
OF	Función Objetivo
R	Constante general del estado gaseoso, 8.314 J/mol - K
S _i	Fracción Sólida producida del producto sólido i-ésimo
SSE	Suma de Cuadrados del Error
t	Tiempo de reacción, min
T	Temperatura de reacción, °C o K
T _{PKi}	Temperatura de máxima velocidad de degradación o temperatura de Pico i-ésimo (Temperature-peak, °C)
W ₀	Porcentaje en peso inicial, adimensional
W _R	Porcentaje en peso final o residual, adimensional
w _t ó w	Porcentaje en peso a tiempo t
α _i	Fracción de conversión, adimensional

Unidades de medición

mg	Miligramos (peso)	°C	Grados Celsius (temperatura)
μm	Micrómetros (diámetro)	K	Grados Kelvin (temperatura)
mL	Mililitros (volumen)	%p	Porcentaje en peso (Peso)
min	Minutos (tiempo)	ton	Toneladas (peso)
mm	Milímetros (diámetro)	g	Gramos (peso)

NOTA: La misma nomenclatura será utilizada a lo largo de todo el escrito. La nomenclatura de la mayor parte de las palabras presentes en esta Tabla proviene de vocablos ingleses por lo que sus abreviaciones pueden no concordar con las abreviaciones en idioma español. La Tabla de Nomenclatura sirve como referencia para facilitar el entendimiento del texto y puede ser utilizada siempre que lo requiera.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

Problemas ambientales como el calentamiento global, el efecto invernadero y la inversión térmica, surgen a partir de las muy diversas actividades humanas entre las cuales destaca el uso excesivo de fuentes energéticas no-renovables, como el petróleo y la emisión indiscriminada de gases contaminantes. El petróleo es una fuente de energía ampliamente utilizada a nivel mundial y sus reservas amenazan con agotarse en el presente siglo, si su consumo sigue la tendencia de consumo actual. Por lo anterior, es necesario efficientar el uso de los recursos energéticos no-renovables y desarrollar tecnología que aproveche las fuentes de energía renovable.

Existen formas de producción de energía alterna que surgen ante la demanda de recursos energéticos de bajo costo diferentes al petróleo, gas natural, diesel, etcétera. Fuentes de energía alterna como: celdas de combustible, hidrógeno, energía solar, biogas y metanol, han sido aprovechadas en diversas partes del mundo como respuesta a la escasez de recursos energéticos. Los residuos sólidos municipales pueden ser considerados como una fuente de energía alterna potencial, que vincula la recuperación de energía con la reducción de grandes volúmenes de residuos.

Las llantas ocupan grandes volúmenes de relleno en tiraderos municipales controlados y clandestinos, por lo que se requiere de métodos de reciclaje efectivos que logren disminuir su impacto ambiental. La llanta es una mezcla de elastómeros que se clasifica dentro de los polímeros termofijos, por lo anterior, el proceso de devulcanización es costoso y deben buscarse otras alternativas para su reutilización. Lee y Kim (1996), reportan que en países desarrollados una llanta es desechada por persona anualmente. Además se estima que

anualmente se generan de 1.0 a 2.5 millones de toneladas de llantas usadas en las Comunidades Europeas, Norteamericanas y Asiáticas (Marco y col., 2001).

Los tiraderos municipales controlados, clandestinos y rellenos sanitarios involucran un riesgo ambiental latente. Un incendio no controlado, genera grandes cantidades de gases contaminantes y líquidos pesados que ocasionan daño ambiental al aire, suelo y sub-suelo. Además los neumáticos almacenados en pilas retienen agua pluvial y se convierten en criaderos de mosquitos y otros insectos transmisores de enfermedades (USEPA, 1999).

Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1999), existe una gran variedad de métodos de reutilización y reciclaje de llantas que pueden ponerse en práctica, los métodos más comunes incluyen el encauchado de pavimentos en zonas recreativas, pavimentación y asfaltos de alta resistencia, materiales de construcción reforzados, caucho reprocesado en polvo y recuperación de materiales de construcción de llantas, el reprocesamiento para su reutilización y la incineración para recuperación de energía.

El potencial energético de una llanta es significativo y sumado al incremento acumulado en el costo de los combustibles, este potencial no puede ser despreciado (Fletcher y Wilson, 1981). La llanta posee un contenido de carbono aproximado al 84 %peso, una fracción de volátiles de aproximadamente 65 %peso que puede ser transformado en combustible (Tabla 1.1) y un poder calorífico aprox. de 35 MJ/kg, ligeramente mayor al del carbón convencional (26 MJ/kg).

El contenido de azufre en llantas está por debajo de lo establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994, menor al 2% para zonas críticas como México, Monterrey y Guadalajara (SEMARNAT, 1994). Técnicamente, una tonelada de llantas equivale a 0.7 toneladas de aceite

combustible de buena calidad (UNEP-ONU, 1999). Estas propiedades proporcionan un valor agregado al material por lo que puede ser estudiado como una fuente de energía alterna.

Tabla 1.1: Análisis elemental y próximo de polvo de Llantas de Literatura

Análisis Elemental					Análisis Próximo		HV MJ/kg	Referencia
C	H	O	N	S	CBp (Czs.)	Vls.		
81	7.2	2.1	0.5	1.6	6.3 (5.7)	93.7	32.7	Chen y col., 2001
87	8.1	1.3	0.4	1.4	38 (2.1)	61.9	36.2	González y col., 2001
80	7.3	10	0.3	1.6	40 (8.9)	63.6	37.3	Huang y col., 2003

Análisis Elemental. C = Carbono: H = Hidrógeno: O = Oxígeno: N = Nitrógeno: S = Azufre.
Análisis Próximo. CBp = Negro de Humo: Czs. = Cenizas: Vls = Volátiles
HV = Poder Calorífico, MJ/kg

Existen métodos termoquímicos de conversión de residuos a energía, que implican su degradación para la recuperación de materias primas, obtención de energía y productos de menor peso molecular, entre los principales métodos se encuentran: Gasificación, Combustión y Pirólisis. Estos métodos de conversión termoquímica pueden ser utilizados con el fin de aprovechar el potencial energético de las llantas.

La pirólisis es la descomposición térmica de macromoléculas en ausencia de oxígeno, mediante el rompimiento de enlaces para la obtención de productos de menor peso molecular, líquidos, hidrocarburos gaseosos y carbón residual (Fletcher y Wilson, 1981). Estos productos pueden ser útiles como combustibles o materias primas para otros procesos (Teng y col., 1995; Giavarini y col., 1985; Ogasawara y col., 1987; Roy y col., 1990). La pirólisis se realiza en un ambiente inerte y no oxidante, reduciendo la producción de óxidos de carbono y furanos (Fullana y col., 2000). Una de las principales ventajas del proceso de pirólisis es la producción de combustibles líquidos transportables y carbón pirolítico que puede ser utilizado como fuente de energía, otros procesos producen energía *in-situ* y gases exhaustos (combustión y gasificación).

Mediante este método se pueden obtener fracciones sólidas, líquidas y gaseosas que pueden ser reutilizadas. El negro de humo pirolítico, puede ser utilizado como carbón activado, previo tratamiento (Teng y col., 2000; Cunliffe y Williams, 1999; Piskorz y col., 1999; Darmstadt y col., 1995). El método de pirólisis es utilizado en la industria petrolera para el fraccionamiento de hidrocarburos pesados y medios, en la obtención de productos ligeros de petróleo, un método de refinación de fracciones de petróleo. Este mismo principio puede ser utilizado, tomando llantas usadas como materia prima.

La combustión o incineración es la descomposición térmica de macromoléculas en un ambiente oxidante, y tiene como productos principales la energía *in-situ* y vapores calientes. Su principal característica es la liberación de energía, debido al rompimiento de enlaces C-H y C-C para la formación de productos como CO_x y H_2O . Este método ha sido utilizado en industrias que requieren grandes cantidades de energía en su proceso, en el caso de los hornos cementeros que trabajan a temperaturas por encima de 1400°C se logran excelentes condiciones para la combustión de llantas. Es necesaria una combustión completa del material, para eficientar la recuperación de energía y es necesario mantener una relación de combustible-aire para evitar la formación de mezclas explosivas peligrosas. Las altas temperaturas de operación, hasta 1300°C , exigen materiales de construcción que implican costos adicionales (Fletcher y Wilson, 1981).

La Gasificación de compuestos orgánicos ocurre bajo condiciones entre la ausencia completa de oxígeno y la relación estequiométrica de oxígeno teórico. Involucra el secado, pirólisis y oxidación del carbón residual para calentar la reacción y suministrar CO al gas, este proceso maximizó el efecto de la relación carbón-hidrógeno.

La tecnología de pirólisis es atractiva por diferentes razones:

1. Genera menores emisiones de gases contaminantes que la combustión (CO_x , NO_x , SO_x y furanos).
2. Permite la obtención de productos valiosos transportables y no solo energía *in-situ* y gases exhaustos (gasificación).
3. Existe una recuperación de carbón o negro de humo y acero de la llanta.
4. Los gases producidos están compuesto por hidrocarburos ligeros y pueden ser utilizados como fuente de auto-calentamiento para el proceso.
5. No es un proceso de combustión, por lo que se evita la generación de grandes volúmenes de aire, polvo y vapores de incineración.
6. Los materiales de construcción no requieren alta resistencia a elevadas temperaturas, ya que no liberan energía extra que deba soportar el reactor (Pirólisis 450-700°C, Combustión 450-1300°C, Gasificación 450-1000°C).

Para mayores detalles, ver sección “Métodos Termoquímicos” en este capítulo. El presente trabajo tiene como principal objetivo el estudio del proceso de pirólisis de llantas usadas para la obtención de productos como: negro de humo, gases combustibles y aceites líquidos que pueden utilizarse como fuente de energía alterna.

Los procesos de combustión y gasificación dependen en gran medida de la velocidad de producción de líquidos y gases pirolíticos, por lo cual es importante el estudio del proceso de pirólisis para el desarrollo de incineradores, gasificadores y reactores pirolíticos para el procesamiento térmico de llantas.

1.1 Contenido energético en residuos sólidos

Los residuos sólidos se definen como aquellos desperdicios que no son transportados por agua y que han sido rechazados porque ya no serán utilizados, incluyen todos los materiales sólidos desechados de actividades municipales, industriales o agrícolas (Glynn, 1999). El conocimiento del

contenido energético de los Residuos Sólidos Municipales (RSM) es importante, debido a que de esta información se puede partir para evaluar la utilización de determinados desechos como material combustible.

La Tabla 1.2 muestra el contenido energético medio y la composición de una muestra de RSM. En ella se puede observar que los materiales plásticos y residuos textiles poseen el más alto contenido energético, aunque la mayor fracción en peso son residuos orgánicos como arbustos, residuos de plantas y desechos orgánicos.

Tabla 1.2: Composición estimada de Residuos Sólidos Municipales, en México

Componente	Composición, %peso	Poder Calorífico, MJ/kg
Desperdicios alimenticios	45.4	15.1
Desperdicios de Jardinería	4.9	17.0
Papel	14.8	17.5
Vidrio y cerámica	4.6	0
Cartón	6.7	17.0
Metal	1.7	0
Textiles	0.9	32.5
Hules y plásticos	8.8	28.5
Madera	2.1	20.0
Escombros, ceniza y tierra vegetal	10.1	0
TOTAL	100.0	14.6^a

SEISA, 2005. ^a Obtenido por contribuciones

Como se puede observar en la tabla 1.3, los combustibles con mayor poder calorífico son los combustibles derivados directamente de petróleo (42 a 48 MJ/kg) y aunque estos valores superan al poder calorífico de combustible derivado de llantas (36 MJ/kg) este último no es nada despreciable con respecto a los otros valores. Además el combustible derivado de llanta, posee el mayor poder calorífico, por encima de otros residuos sólidos.

Tabla 1.3: Contenido energético de combustibles y Residuos Sólidos

Material Combustible	Poder Calorífico, MJ/kg
Diesel	48
Gasolina	47
Combustóleo	42
TDF-Llantas ^a	36
Plásticos	34
Coque de petróleo	31
Carbón Bituminoso	30
Carbón Antracita	26
Carbón Sub-bituminoso	24
Textiles	19
Papel y Cartón	17
Biomasa	15
Basura	6

UNEP-ONU, 1999; Conesa y col., 2000; SEMARNAT, 1994

^a TDF-Llantas = Combustible Líquido Derivado de Llantas

1.2 Generación y utilización de llantas usadas

Se estima que de los 242 millones de llantas generadas en el año de 1990, 77.6% fueron dispuestas en tiraderos clandestinos, rellenos sanitarios y almacenados en pilas, un 5% fue exportado, un 10.7% utilizado para producir energía, 0.1% para aplicaciones de ingeniería civil y parques, y un 6.6% para fabricar productos de caucho procesado. Como se puede observar, un gran porcentaje de llantas es dispuesto en tiraderos en los EUA (USEPA, 1999).

El 85% del total de llantas fabricadas en Suiza son llantas para automóvil de pasajeros y llantas para camioneta (UNEP-ONU, 1999). En el presente trabajo serán utilizadas solo llantas para automóvil de pasajeros, como se describe en el capítulo "Metodología". La Tabla 1.4 muestra el número de llantas generadas en los Estados Unidos. Se observa que el número de llantas de pasajeros supera a otros tipos de llantas. Los datos muestran que en EUA aproximadamente 1 llanta es generada por persona anualmente, en México solo 0.4 llantas son generadas por persona al año.

Tabla 1.4: Generación anual de llantas usadas por habitante en Estados Unidos y México

Fuente de generación ^a	Miles de llantas
Reemplazos de Llantas para automóvil de pasajeros	191 903
Reemplazos de Llantas para camioneta ligera	33 798
Reemplazos de Llantas para vehículos medios y pesados	12 951
Reemplazos de Llantas para maquinaria agrícola	2 461
Reemplazos de Llantas para maquinaria industrial	4 527
Llantas de vehículos inservibles	46 656
Llantas totales desechadas	292 296

Índice de generación	Llantas / habitante
No. De llantas desechadas por persona (EUA) ^a	1.0
No. De llantas desechadas por persona (México) ^b	0.4

^a Rubber Manufacturers Association (RMA, 2003)
^b SEMARNAT, 2004

Las ventas anuales de las principales compañías distribuidoras de llantas en el período 1998-1999 se muestran en la Tabla 1.5. Destacan compañías como: Bridgestone, Michelin y Goodyear, que pueden ser consideradas como las empresas fabricantes de neumáticos más importantes del mundo y por lo tanto las que más llantas usadas incorporan a la generación total. El presente trabajo utilizó para el estudio de la pirólisis de llantas, tres diferentes marcas de llanta: Goodyear, Euzkadi y Firestone, por ser las principales marcas a nivel mundial.

Tabla 1.5: Estadísticas de Ventas de Llantas 1998-1999 a nivel Mundial

Oficinas Principales	Venta de llantas MDD ^a	
	Año: 1998	Año: 1999
Bridgestone Corp. (Japón)	13 500	12 634
Michelin et Cie. (Francia)	13 500	12 916
Goodyear Tire & Rubber Co. (EUA)	11 515	11 311
Continental A.G. (Alemania)	4 900	4 334
Pirelli S.p.A (Italia)	2 725	3 005
Cooper Tire & Rubber Co. (EUA)	1 557	1 447

^a RMA, 2003

La Figura 1.1 muestra como la reutilización de llantas en los Estados Unidos ha tomado un auge importante desde 1990 incrementándose del 11 al 78% de recuperación del total de llanta usadas generadas cada año.

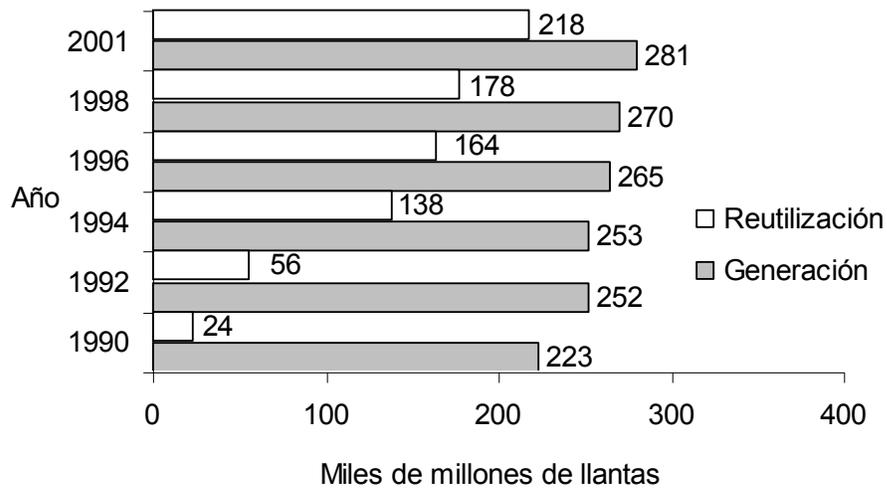


Fig. 1.1: Estadísticas de generación y reutilización de llantas usadas (RMA, 2003)

Las principales formas de reutilización de llantas usadas en los Estados Unidos, es mostrada en la Figura 1.2.

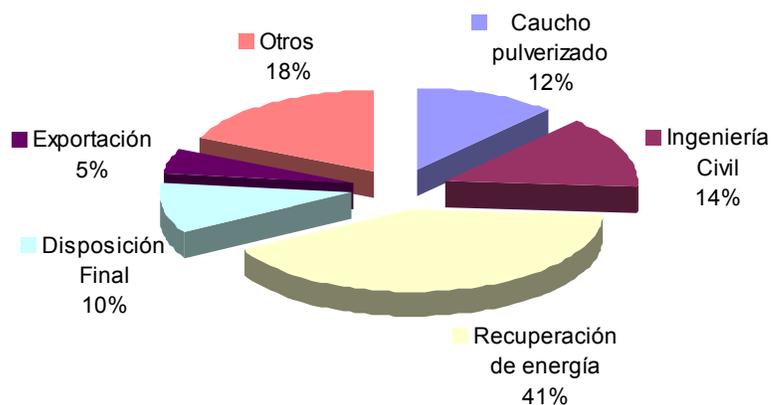


Fig. 1.2: Formas de disposición y reutilización de Llantas usadas en EUA (USEPA, 1999)

Las llantas son principalmente utilizadas para la recuperación de energía, como material para ingeniería civil y caucho en polvo para diversas aplicaciones. El uso de llantas usadas, ha ido en aumento desde 1990, principalmente en el área de recuperación de energía, figura 1.3 (RMA, 2003).

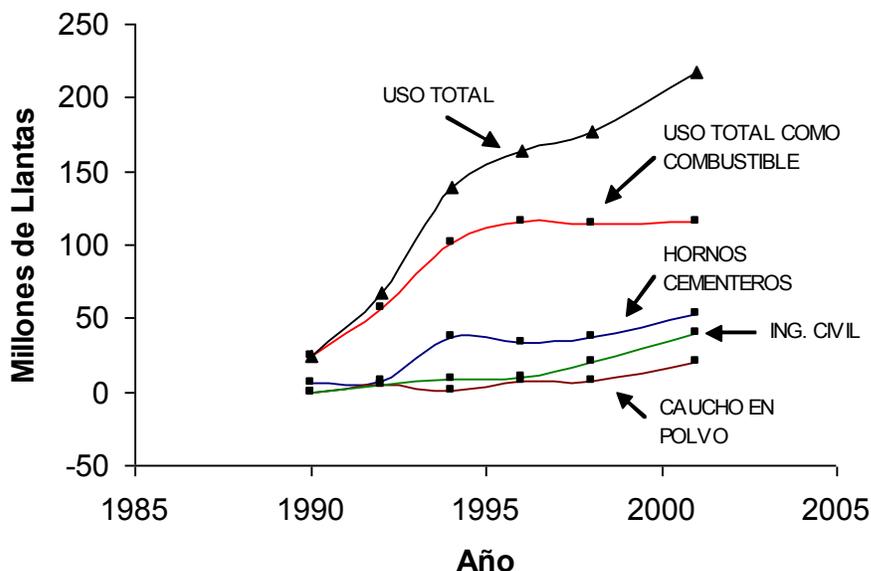


Fig. 1.3: Tendencia de utilización de llantas en diferentes aplicaciones (RMA, 2003)

1.3 Historia de las llantas

Un polímero es una molécula grande compuesta de sub-unidades llamadas: monómero, que se repiten y unen entre sí. En 1838 se sintetizó el primer polímero orgánico, al polimerizarse accidentalmente el cloruro de polivinilo. El poli-estireno fue descubierto en 1839, poco después de que se descubrió y sintetizó el estireno. En 1839, Charles Goodyear descubrió el proceso de vulcanización, convirtiendo la savia polimérica gomosa del árbol de hule en un material fuerte y elástico al calentarla con azufre. Ésta fue la primera vez que alguien había entrelazado artificialmente un biopolímero natural para darle mayor resistencia y estabilidad (Wade, 1993).

La llanta es una de las más grandes invenciones en la historia de la humanidad debido a su amplia gama de aplicaciones. Charles Goodyear inventó en 1839 las primeras llantas fabricadas con caucho. En 1830, Goodyear tomó la decisión de desarrollar un producto de caucho que fuera usado por el público en general. Para llevar a cabo sus experimentos, Goodyear compró un camión de caucho a una fábrica de zapatos e intentó transformarlo en una fase sólida más resistente.

Goodyear detuvo sus experimentos cuando fue enviado a prisión por no pagar sus deudas por la compra del caucho. Mientras tanto en la prisión de deudores, Goodyear continuó sus experimentos con el caucho y cuando fue liberado de la prisión, el producto que el había hecho tenía la consistencia de una goma. Goodyear descubrió que el era capaz de endurecer el caucho mezclándolo con azufre y tratándolo con ácido en estado gaseoso.

En uno de sus experimentos, Goodyear sacudió la bola de caucho y accidentalmente cayó encima de una estufa caliente. Para sorpresa de Goodyear, el caucho comenzó a cambiar de fase y se fundió, en vez de que el material se desgastara. Sin embargo, cuando Goodyear intentó sacar el caucho de la estufa, descubrió que la bola de caucho se había endurecido, logrando la consistencia que él buscaba.

1.4 Proceso de Fabricación de Llantas

El proceso de fabricación de llantas comienza con el mezclado de diferentes tipos de caucho, aceites, carbón, pigmentos, antioxidantes, aceleradores y otros aditivos. Los ingredientes son mezclados en tanques tipo Banbury, utilizando grandes cantidades de calor y altas presiones. Se produce un compuesto viscoso y elástico, el cual es molido más adelante. El caucho es llevado en lozas hasta los molinos de caucho. Es introducido en los molinos

entre muchos pares de rodillos, alimentado y mezclado en repetidas ocasiones. En esta parte del proceso el caucho es transformado en tiras y llevado por las bandas transportadoras para convertirse en alguno de los componentes finales de la llanta.

Las telas que conformarán el cuerpo de la llanta vienen en rollos grandes. Diferentes tipos de tela son utilizadas: nylon, poliéster, etcétera. Otro componente es el arco, éste tiene forma de aro y está hecho de un alambre de acero de alta tensión. El arco se apoya en el rin de la rueda del vehículo. Los filamentos se alinean en una cinta cubierta con caucho para adquirir una mayor adherencia, después se hacen lazos para asegurarlos hasta que son ensamblados al resto de la llanta.

El cuerpo de la llanta comienza con una doble capa de caucho sintético de halobutilo, que es la parte que se llena de aire. En seguida se colocan las 2 capas de tela de nylon o poliéster. Dos tiras, rellenan el hueco entre el arco y las dos capas de tela. A continuación se colocan un par de tiras resistentes al calor, alrededor de los dos pliegos de tela. La máquina constructora de llantas moldea las llantas radiales en una forma muy aproximada a sus dimensiones finales, para asegurarse que todos los componentes estén en la posición apropiada. Se agregan los cinturones de acero, que proporcionan resistencia contra pinchaduras y mantienen el piso firme contra el camino. El piso de la llanta es la última pieza fabricada de caucho. Después unos rodillos presionan firmemente, dejando la llanta lista para su inspección y curado.

La prensa de curado es en donde la llanta obtiene su forma y patrón finales. Moldes calientes dan forma y vulcanizan la llanta. Las llantas son curadas a 300°C de 12 a 25 minutos, dependiendo del tamaño de la llanta. Son sacadas de los moldes y tomadas para su término e inspección visual y por la máquina automática de rayos X. La Figura 1.4 muestra un esquema general del proceso de producción de llantas.

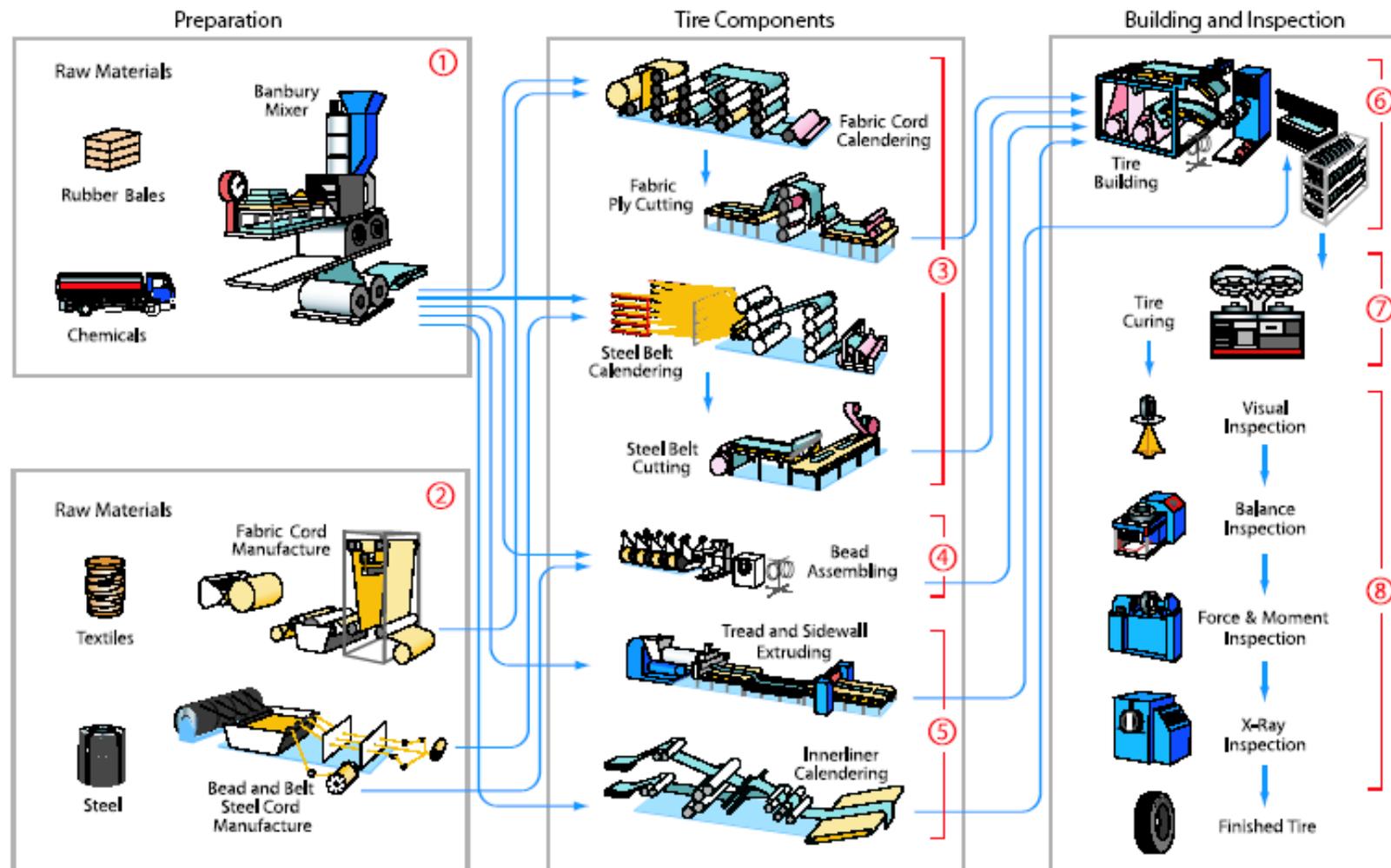


Fig. 1.4: Esquema del proceso de producción de Llantas
(Maxxis, 2005)

1.5 Partes de una llanta

Las principales partes de una llanta añaden alguna característica a la llanta terminada. La Tabla 1.6 muestra los principales componentes de una llanta terminada y su función. Ver Figura 1.5 para visualizar las partes de la llanta.

Tabla 1.6: Partes de una llanta y su función en la llanta

Parte	Función
Carcasa	La carcasa debe resistir la presión del aire, peso del vehículo e irregularidades del camino. Está compuesta por capas, formadas por cuerdas que pueden ser de rayón, nylon o acero, revestidos por compuestos de hule para dar adhesión y evitar frotamiento interno. Cuanto más pesada sea una llanta, mayor será el potencial para generar calor cuando se encuentre operando.
Costados o pared de la llanta	Son las paredes laterales de la carcasa cubiertas por compuestos de hule con una alta resistencia a la fatiga por flexión.
Sellador	Es el revestimiento de la carcasa en la parte interna de la llanta y su función es la retención de aire. El sellador es de halobutilo y es impermeable al aire.
Cejas	La ceja une la llanta con el rin. Está formada por alambres de acero revestidos de cobre para evitar la oxidación, aislados individualmente por compuestos de hule para evitar la fricción. Su función es la de anclar la llanta en el rin y debe tener alta resistencia a la ruptura. El relleno de ceja es un compuesto de hule duro, usado para soportar el montaje de la llanta.
Cinturones estabilizadores de acero	Proveen estabilidad y uniformidad a la banda de rodamiento a altas velocidades, lo cual contribuye a la resistencia, al desgaste, a la tracción y el manejo de la llanta. El material usado comúnmente en los cinturones estabilizadores es el acero, pues provee fortaleza y estabilidad a la banda de rodamiento sin sumar mucho peso a la llanta.
Ranuras de piso de la llanta	Evitan deslizamientos laterales, escurrir el agua, residuos, enfriar la llanta y generar tracción. Además debe tener en cuenta la ausencia de emisión de ruidos provocados por la canalización de aire
Molde de costados	Se debe tener en cuenta la flexión de los costados y dar como resultado un perfecto asentimiento de la banda de rodamiento sobre el pavimento. Además se debe tener en cuenta las transferencias de peso en las curvas.
Estrías	Diseñadas para aumentar la refrigeración o enfriamiento de la llanta y contribuir en su capacidad de tracción.

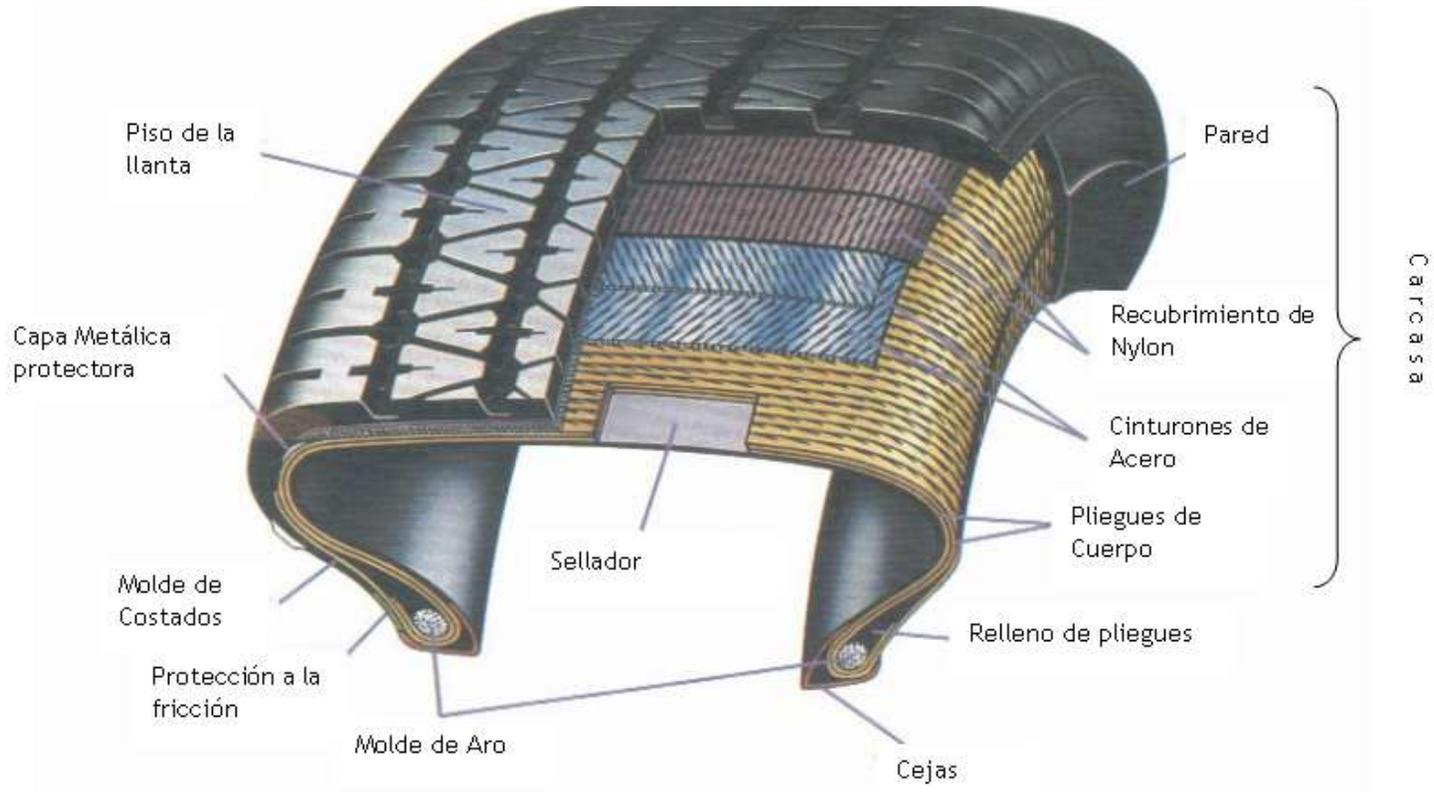


Fig. 1.5: Componentes de llanta terminada
(Bridgestone, 2002)

1.6 Composición Química de Llantas

Como vimos en la sección anterior al abordar el tema de la fabricación de llantas, observamos que los componentes principales de una llanta son: telas de nylon, materiales metálicos, caucho, antioxidantes, rellenos, agentes vulcanizantes, aceleradores de vulcanización, agentes de refuerzo y plastificantes, entre otros. La Tabla 1.7 muestra los componentes básicos de la llanta y algunos de los principales componentes por categoría.

Tabla 1.7: Componentes básicos de la llanta e ingredientes principales

Composición Básica ^a	Ingredientes Principales
Caucho	Caucho natural, caucho sintético
Telas	Aceros, nylon, fibras, rayón o poliéster
Agentes vulcanizantes	Azufre, vulcanizantes orgánicos
Aceleradores de vulcanización	Aceleradores de tiazol, acelerador de amida sulfénica
Pro-aceleradores de vulcanización	Óxido de zinc, ácido esteárico
Antioxidantes	Aminas antioxidantes, antioxidantes fenólicos, ceras
Agentes de refuerzo	Negro de Humo, sílice, resinas
Rellenos	Carbonato de calcio, arcilla
Plastificantes	Aceites de petróleo, resinas sintéticas de petróleo

^a JATMA, 2003

Williams y Besler (1995), señalan la composición aproximada de llantas y muestran un contenido mayoritario de caucho y negro de humo (Figura 1.6), así como componentes menores (Plastificantes y Aditivos).

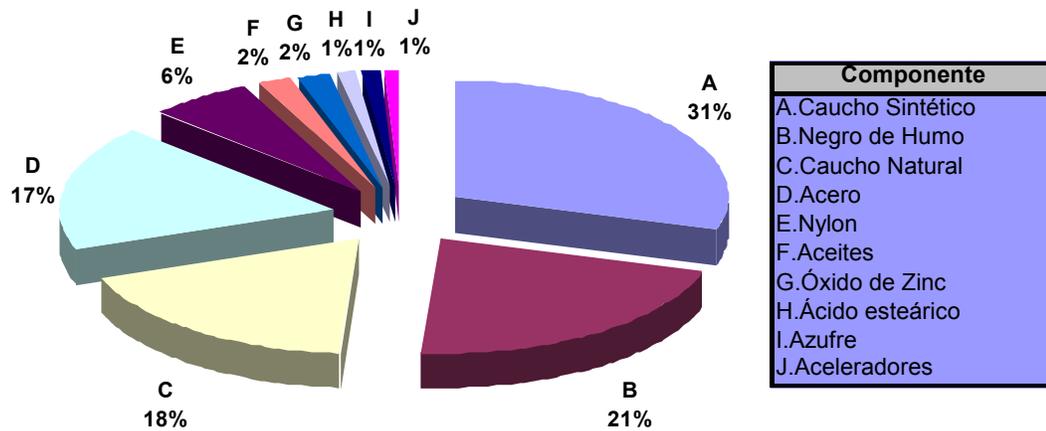


Fig. 1.6: Composición aproximada de llantas

La llanta está conformada en su mayor parte por componentes poliméricos de caucho, éstos son clasificados como elastómeros y constituyen un 40-50 % peso del total de la llanta (Rodríguez y col., 2001; Williams y Besler, 1995; Yang y col., 1993), éste tipo de materiales poseen propiedades elásticas muy marcadas.

El tipo de polímeros que conforman la llanta son elastómeros y se consideran materiales termofijos, ya que no presentan fusión a elevadas temperaturas. Los elastómeros son polímeros que tienen la capacidad de regresar a su forma original después de haber sido estirados en repetidas ocasiones a temperatura ambiente. Gran parte de la investigación existente en este ramo se inició con el fin de desarrollar un sustituto del caucho natural para llantas.

El caucho natural, poli-isopreno y el co-polímero estireno-butadieno se utilizan ampliamente en la fabricación de llantas, pero tiene una baja resistencia al aceite y a la gasolina, así como una resistencia limitada a la temperatura. La Figura 1.7 muestra la estructura de los principales componentes de caucho presentes en la llanta (NR, BR y SBR).

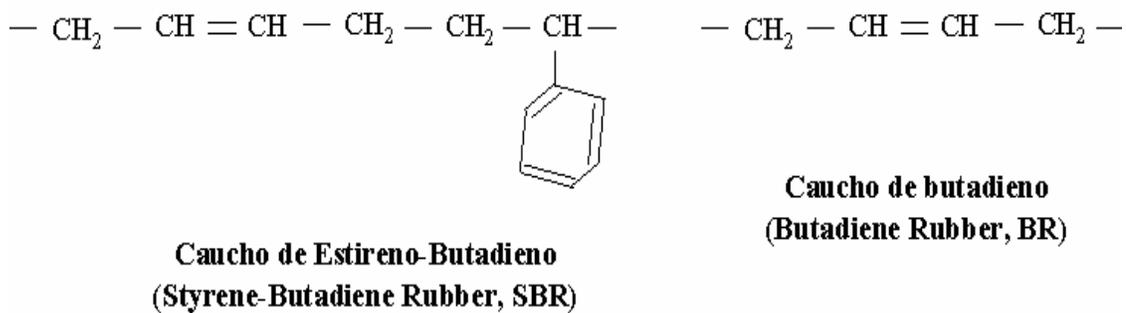
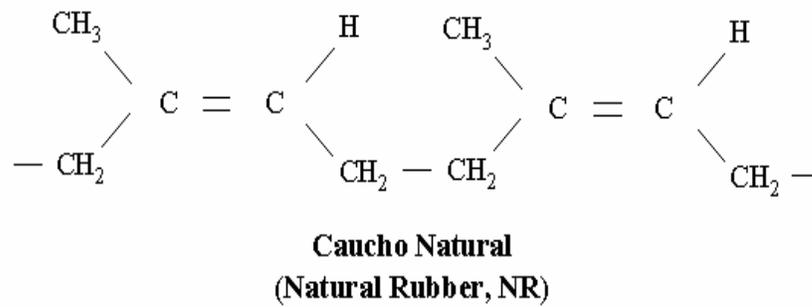


Fig. 1.7: Estructuras de diferentes tipos de caucho utilizado en llantas
(Williams y Besler, 1995)

Existen dos tipos de caucho, el caucho sintético y el caucho natural. El caucho de poli-butadieno (BR) es formado mediante la polimerización del butadieno y el caucho de estireno-butadieno (SBR) es formado mediante la copolimerización del estireno y el butadieno. Tanto el BR como el SBR están clasificados como caucho sintético.

El caucho natural (NR, Poli-isopreno) suele ser obtenido de plantaciones de caucho y no a partir de reacciones de polimerización. En estado natural, el caucho aparece en forma de suspensión coloidal en el látex de plantas productoras de caucho. Una de estas plantas es el árbol de la especie *Hevea Brasiliensis*, de la familia de las Euforbiáceas, originario del Amazonas. Otra planta productora de caucho es el árbol del hule, *Castilloa elástica*, originario de México.

La obtención del caucho natural se logra mediante un tratamiento sistemático de "Sangrado", que consiste en hacer un corte en forma de ángulo a través de la corteza del árbol. Se recoge con una vasija que cuelga en el tronco del árbol para recoger el látex, líquido que fluye lentamente de la herida del árbol.

1.7 Proceso de Vulcanización

Uno de los pasos clave en el proceso de fabricación de las llantas es el proceso de vulcanización, proceso inventado por Charles Goodyear en 1839. El caucho natural, llamado químicamente poli-isopreno consiste en largas cadenas de hidrocarburos colocados de manera aleatoria. Si se mezcla azufre sólido con caucho natural y este se calienta y se mezcla, se forman enlaces cruzados de azufre entre las moléculas de caucho, este proceso es comúnmente llamado: Vulcanización. Mediante esta reacción se brinda cualidades de fuerza, resistencia y elasticidad al material. La Figura 1.8 muestra la reacción que ocurre al añadir azufre al material de poli-isopreno en presencia de un catalizador y un medio de calentamiento.

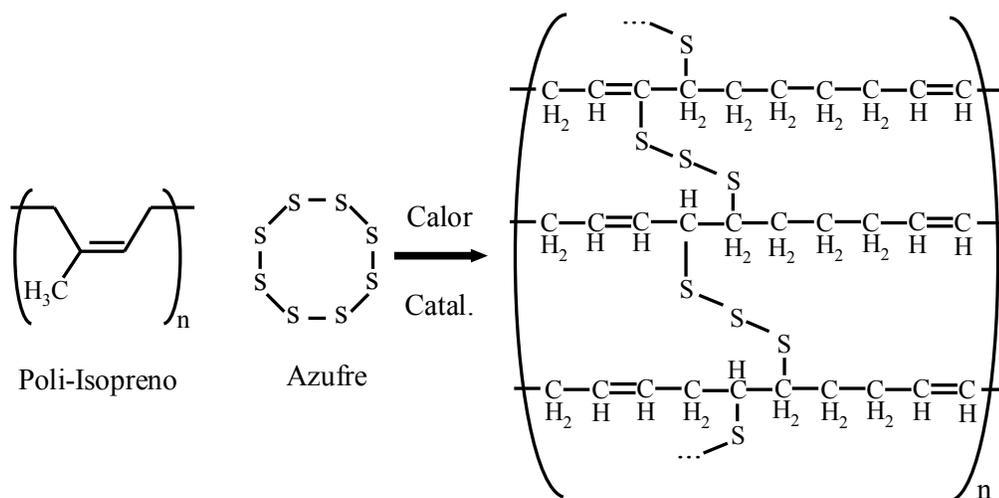


Fig. 1.8: Proceso de vulcanización con azufre, catalizadores y calor.

(Wikipedia, 2006)

Cuando se estira una masa de hule natural, las cadenas largas se deslizan entre sí y el material se rompe con facilidad. Es la razón por la cual el hule natural no es adecuado para aplicaciones que requieren de fuerza y durabilidad. El hule vulcanizado, por su parte, tiene mucha mayor tenacidad y elasticidad que el hule natural. Resiste temperaturas relativamente altas sin ablandarse y permanece elástico y flexible cuando está frío. El proceso de vulcanización permite el moldeo de formas complicadas como las de las llantas. El hule natural tiene consistencia de pasta y con facilidad se mezcla con azufre, se conforma alrededor de los cordones soporte de las llantas y se coloca en un molde. Se cierra el molde y se calienta, entonces la masa de las cuerdas y el hule quedan vulcanizados formando la llanta fuerte y elástica. A nivel molecular la vulcanización provoca entrecruzamiento de las cadenas *cis*-1,4-poli-isopreno mediante enlaces disulfuro (-S-S-).

En el hule entrecruzado, las cadenas de polímero están unidas entre sí de modo que ya no pueden deslizarse. Cuando se somete el material a un esfuerzo, se estiran las cadenas, pero el entrecruzamiento evita que se rasguen. Al liberar la fuerza, las cadenas regresan a sus conformaciones torcidas y acortadas. El hule se puede formular para tener una gran variedad de propiedades físicas controlando la cantidad de azufre empleada en la vulcanización. El hule con bajo contenido de azufre, fabricado con 1 a 3% de este elemento, es blando y elástico. El hule con azufre medio con 3 a 10% es un poco más duro pero sigue siendo flexible, con este se fabrican las llantas. El hule con alto contenido de azufre 20 a 30% se llama hule duro y alguna vez se vio como plástico sintético duro.

1.8 Aditivos y Agentes Químicos

Durante el proceso de fabricación de caucho y de llantas se añaden a los materiales que compondrán la estructura final algunos aditivos y agentes

químicos, que mejoran las propiedades del compuesto final entre las cuales se encuentran la dureza, la resistencia a la tracción, la resistencia química y la resistencia térmica. En la Tabla 1.8 se explican los principales efectos de los aditivos sobre las propiedades del producto final.

Tabla 1.8: Efectos de aditivos y plastificantes en el proceso de fabricación de llantas

Aditivos	Efecto
Relleno	La adición del negro de humo al caucho aumenta la resistencia al desgaste y disminuye el costo del producto
Vulcanizantes	Se agregan para aumentar la dureza del material y son azufre, compuestos orgánicos de azufre, selenio y telurio
Pigmentos	Utilizados para producir coloración en polímeros (TiO ₂)
Estabilizadores	Impiden el deterioro del polímero debido a efectos del entorno, como la radiación ultravioleta (ZnO).
Agentes antiestáticos	La mayoría de los polímeros son malos conductores y acumulan carga estática. Los agentes antiestáticos atraen la humedad del aire hacia la superficie del polímero, mejorando la conductividad superficial y reduciendo la probabilidad de chispas o descargas.
Retardantes de llama	Son aditivos con cloro, bromo, fósforo o sales metálicas que reducen la probabilidad de que ocurra o se extienda la combustión
Plastificantes	Moléculas de bajo peso molecular que reducen la temperatura de transición vítrea proporcionando lubricación interna y mejorando las propiedades de conformado del polímero.
Reforzantes	La resistencia y rigidez de los polímeros se mejora al introducir filamentos de vidrio, polímeros o grafito como reforzantes.

Fuente: Askeland, 1998

1.9 Métodos de Reciclaje

El reciclaje de llantas involucra todo tipo de métodos conocidos, desde la reutilización de la llanta como material recreativo, hasta el reciclaje de componentes de la llanta como los cinturones metálicos y el caucho.

Sharma y col. (1998) establecen algunos métodos de reciclaje y reutilización de llantas siendo los principales, métodos de reprocesamiento,

disposición y tratamiento termoquímico. La Tabla 1.9 resume, características, ventajas y desventajas de los procesos de reutilización, reciclaje y tratamiento de llantas usadas.

Tabla 1.9: Métodos de Reciclaje de llantas

Método	Características	Ventajas	Desventajas
Reprocesamiento (Devulcanización)	El caucho vulcanizado requiere tratamiento para que el material sea soluble pueda fundirse.	Permite la reutilización del caucho, como materia prima básica, para llantas y otros productos.	Altos costos de operación.
Re-tratamiento (Re-encauchado)	Se repone la parte dañada de la llanta por una capa de caucho nueva utilizando vulcanización.	Brinda un producto de buena calidad, tanto como un neumático nuevo.	Necesita de investigación y desarrollo.
Molienda Mecánica	Se utilizan navajas rotatorias para lograr una separación eficiente del caucho del cinturón metálico.	Mediante este método se obtienen productos de alta pureza, los costos de equipo son bajos y las emisiones al ambiente son nulas.	El costo eléctrico es elevado por lo que el uso de este método es limitado y requiere mayor investigación.
Molienda Criogénica	Se utiliza Nitrógeno líquido para enfriar el caucho y volverlo frágil para facilitar su molienda.	Se puede obtener un polvo de caucho muy fino.	Alto costo energético y el requerimiento de nitrógeno líquido.
Tratamiento Termoquímico	Dentro de los métodos termoquímicos existen la incineración, gasificación y pirólisis. Son métodos de tratamiento térmico para recuperar productos o energía en diferentes formas.	Capaces de solucionar los principales problemas de disposición de residuos. Disminuye los grandes volúmenes de relleno requeridos por las llantas.	Existe un número importante de diseños desarrollados, pero muchos de ellos tienen problemas técnicos, económicos y sociales.
Disposición	La disposición de llantas en pilas de almacenamiento o a cielo abierto es el método de disposición más común.	Requiere de pocos esfuerzos de investigación y es fácil de diseñar, desarrollar y operar.	Demanda espacios de disposición grandes debido a los altos volúmenes que ocupa una llanta.

Fuente: Sharma y col, 1998

Según la USEPA (1999), la reutilización de llantas en centros recreativos, presas, en el control de la erosión, construcción de casas, barreras, cercas y soporte para puentes son prácticas de reciclaje comúnmente utilizadas. Mencionan el uso del Combustible Derivado de Llantas (TDF, Tire Derived Fuel) y el polvo de llantas para relleno de material para construcción de carreteras, dos de los mejores métodos de reciclaje conocidos. El uso que se le da al TDF es como medio de recuperación de energía debido a su alto poder calorífico, produce la misma cantidad de energía que el aceite y el 25% más de energía que el carbón. Según la Asociación de Fabricantes de Caucho de los Estados Unidos (RMA, 2003) este material es utilizado en diferentes tipos de industria: cementera (46%), papelera (17%), eléctrica (16%), evaporadores industriales (10%) e instalaciones de conversión Llanta-Energía (12%).

1.10 Métodos Termoquímicos

Un método termoquímico es todo aquel proceso que mediante la utilización de energía térmica puede ser llevado a cabo e involucra reacciones de síntesis, metátesis y descomposición de materiales, comúnmente orgánicos. Mediante la utilización de métodos termoquímicos pueden ser obtenidas diferentes fracciones, según el material que este siendo sometido a tratamiento. Dichas fracciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas, dependiendo de la fase inicial, la temperatura de reacción y el tiempo de residencia den el reactor, condiciones controlables en el proceso y de los cuales depende la fase final y la composición del producto (González y col., 2001; Rodríguez y col., 2001; Conesa y col., 1997).

Los principales métodos de tratamiento térmico son: Combustión, Gasificación y Pirólisis. Y sus principales ventajas fueron planteadas por, Sharma y col. (1998)

1. El volumen de desecho es reducido más de un 90%.

2. Existe producción de diferentes formas de energía, dependiendo del método.
3. Se recuperan materiales útiles y pueden producirse combustibles.
4. Se puede destruir la mayor parte de las sustancias orgánicas residuales.

Este tipo de métodos no solo tiene ventajas en su aplicación, sino que también tiene algunas desventajas (Sharma y col., 1998), entre las cuales podemos observar:

1. Disposición de cenizas residuales, dependiendo de material y método.
2. Posible generación de gases tóxicos y dañinos para el ambiente.
3. Manejo de altas temperaturas y materiales de construcción costosos.
4. Generación de hollín en ausencia de una incineración perfecta.

La aplicación de procesos termoquímicos requiere de elevadas temperaturas, por encima de los 400°C y hasta 1300°C en los casos más extremos y dependiendo del método de reciclaje. Cada proceso se diferencia uno del otro, principalmente, por el ambiente utilizado (Vacío, N₂, O₂, H₂). Si el proceso utiliza un exceso de oxígeno, éste es llamado Combustión. Si utiliza una cantidad limitada de oxígeno, es llamado Gasificación, pero si el ambiente es ausente de oxígeno se llama Pirólisis. A continuación veremos cada uno de los métodos una breve explicación, ventajas y desventajas.

1.10.1 Combustión / Incineración, Co-Combustión

La combustión o incineración para formar productos como: dióxido de carbono, agua, cenizas y calor, es el sistema más elemental para la recuperación energética a partir de residuos. Produce energía *in-situ* en forma de gases y vapor de agua caliente, productos inservibles de este proceso, de no ser por su contenido energético en forma de calor sensible. Se utiliza un exceso de oxígeno 20 a 40 % superior al oxígeno teórico para lograr una combustión completa. Por encima de 400°C el proceso de combustión es espontáneo, por lo que la relación combustible-aire debe ser controlada para evitar explosiones.

Este es un proceso altamente exotérmico, por lo que se requieren materiales de construcción que soporten temperaturas por encima de 1300°C, que comúnmente se logran en equipos de incineración. Este proceso se lleva a cabo en sistemas como: hornos, camas fluidizadas, calderas y turbo-generadores. La energía obtenida de este modo se destina a la producción de calor, uso doméstico, industrial y producción eléctrica. Este método se utiliza en las industrias azucarera, papelera, derivados de madera, en la industria cementera y termoeléctrica.

La co-combustión es la combustión simultánea de dos o más materiales en una mezcla para la obtención de diferentes productos, dependiendo de los materiales y la fracción de cada material presente en la mezcla. El contenido energético varía también con estos factores, por lo que la composición jugará un papel importante en el contenido energético de los productos.

1.10.2 Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un residuo orgánico es transformado en un gas combustible de bajo poder calorífico, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua). El contenido energético de este gas combustible puede aprovecharse mediante el uso de una cámara de combustión, introduciéndolo en una turbina de gas o un motor de combustión interna. El agente gasificante puede ser aire, oxígeno, vapor de agua hidrógeno y sus diferentes mezclas. Obteniendo un combustible que puede ser utilizado de diferentes formas según su composición. Los tipos de reactor utilizados son diversos, y su elección depende de varios factores, como son: granulometría, humedad del residuo y limpieza del gas requerido. Los diferentes tipos de reactores que pueden ser utilizados son: Lechos fijos, lechos fluidificados, Down-Draft y Circulantes.

1.10.3 Pirólisis y co-pirólisis

La pirólisis es definida como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactante. Es un proceso endotérmico que ofrece una alternativa atractiva para la reducción de residuos a gran escala. Se reduce alrededor del 50% del volumen de material orgánico inicial y sus productos pueden ser utilizados para proveer de energía al proceso. Se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de calor y masa.

La pirólisis forma parte de los procesos de gasificación y combustión, ya que produce el material que posteriormente será oxidado o gasificado, según sea el caso. Los principales productos del proceso son:

1. **Gases:** Compuestos principalmente de H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_4H_8 y otros hidrocarburos C_4 - C_{20} , así como algunas trazas de CO , CO_2 , H_2S y S .
2. **Líquidos:** Compuestos por una mezcla de cetonas, ácido acético, compuestos aromáticos, cíclicos y otras fracciones pesadas.
3. **Sólidos:** El producto sólido de la pirólisis es un residuo carbonoso que puede ser utilizado como combustible o para la producción de carbón activado.

Existen diversas clasificaciones para el proceso de pirólisis y están en función de las condiciones de operación del proceso. Factores como: la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la presión del reactor tienen un efecto importante en la distribución de productos obtenidos (Tabla 1.10). En el presente trabajo se estudiará un proceso intermedio entre carbonización y el método convencional, ya que se manejarán temperaturas de reacción entre 600 y 700°C, presión atmosférica (~ 1 bar), tiempo de reacción aprox. de 5 horas, para obtener las tres fases en el producto final (SLG).

Tabla 1.10: Clasificación de los Procesos de Pirólisis

Pirólisis	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Presión, bar	T_{máx}^a	Fase^b
Carbonización	Horas-días	Muy baja	1	400	S
Convencional	5-30 min.	Baja	1	600	SLG
Fast	0.5-5 seg.	Muy alta	1	650	L
Flash-Líquido	< 1 seg.	Alta	1	< 650	L
Flash-Gas	< 1 seg.	Alta	1	> 650	G
Ultra	< 0.5 seg.	Muy alta	1	1000	G
Vacío	2-30 seg.	Media	< 0.1	400	L

^a T_{máx} = Temperatura Máxima, °C ^b Fase principal del producto: S = Sólido, L = Líquido, G = Gas

Co-pirólisis es la pirólisis de una mezcla de dos o más materiales para obtener un combustible con mejores propiedades y que puede mejorar la eficiencia de la degradación de materiales en su tratamiento individual.

1.10.4 Termólisis

El proceso de termólisis es una modificación del proceso de pirólisis, se utilizan aceites pesados para disolver los productos oligoméricos de la reacción de descomposición a temperaturas relativamente bajas (380°C). Se requiere de una compatibilidad de los productos de degradación con el solvente, además de un solvente térmicamente estable y con baja presión de vapor.

1.10.5 Licuefacción e Hidropirólisis

La licuefacción es la obtención de un producto mayoritariamente líquido y es una variante del proceso de pirólisis, con la adición de un gas reductor (monóxido de carbono o hidrógeno) a temperaturas entre 300 y 500°C a altas presiones. La hidropirólisis es en específico el uso de una atmósfera hidrogenada para conseguir una mayor fracción líquida mediante el uso de altas presiones (Mastral y col., 1999). El capítulo “Antecedentes” muestra los resultados que reportan diferentes investigadores, en el área de tratamiento termoquímico de llantas.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.- MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se introduce al lector a los procesos de degradación térmica de materiales, mostrando algunos principios que se requieren para comprender la pirólisis de llantas.

2.1 Procesos de degradación térmica de sólidos

La degradación térmica de sólidos comprende cuatro etapas principales que son: Secado.- La humedad y algunos materiales solubles son desprendidos. Calefacción.- Se calienta el material aumentando su temperatura a lo largo del proceso. Pirólisis.- Es el inicio del proceso de descomposición del grueso del material sólido. Oxidación.- Es la terminación del proceso y puede involucrar la descomposición total del material. La Figura 2.1 muestra el esquema de los pasos principales en el proceso de degradación térmica de materiales.

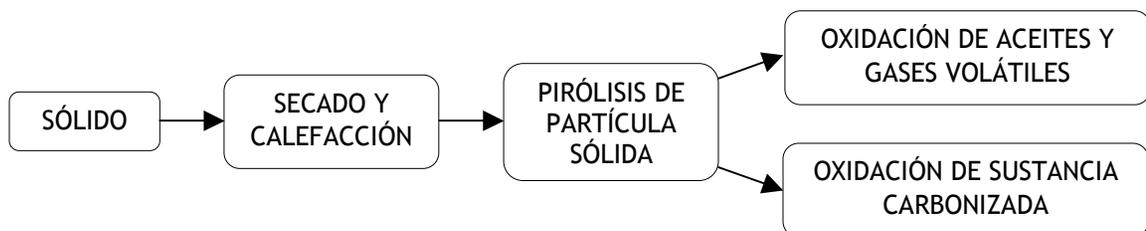


Fig. 2.1: Proceso de degradación térmica de materiales

La etapa de secado involucra el aumento en la presión de vapor, de agua y otras sustancias en fase líquida, y la posterior difusión del vapor hasta la superficie del sólido y hacia fuera del ambiente circundante. La Figura 2.2 muestra un esquema del proceso en el que se muestra la difusión del vapor hasta el ambiente circundante y hacia afuera.

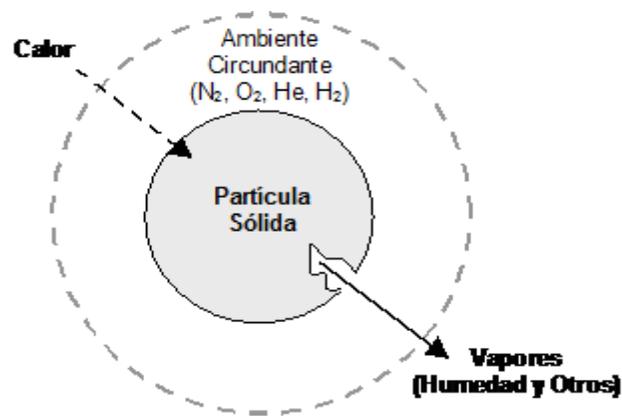


Fig. 2.2: Esquema del proceso de calefacción y secado de la partícula

El efecto de la temperatura sobre la partícula sólida toma lugar en diferentes etapas: Primero, la materia volátil aumenta su presión de vapor y comienza a salir hasta la superficie del material sólido; Segundo, comienza a reaccionar la superficie del material sólido hasta que se ha degradado la materia sólida de la capa superficial; Tercero, el material de las capas internas comienza a degradarse por acción de la temperatura, ya que la capa de sólido externa ha sido totalmente degradada; Cuarto, solo la materia no volátil queda presente en forma de residuo (Yang y col., 1995). En la Figura 2.3 se muestran las zonas de la partícula con material sin reaccionar, material activo y sustancia carbonizada.

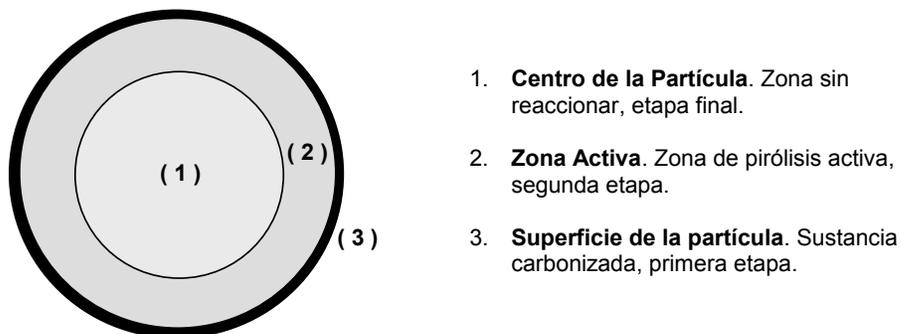


Fig. 2.3: Esquema del proceso de Pirólisis de Partícula Sólida

El control de las condiciones de proceso pueden lograr diferentes productos finales, se da lugar a tres procesos principales de conversión termoquímica: Combustión: Este proceso se lleva a cabo en un ambiente oxidante. Se obtienen como principales productos: dióxido de carbono, agua y calor en forma de gases calientes. Gasificación: Este proceso es una combustión incompleta de materiales a temperaturas entre 600°C y 1500°C. La que la cantidad disponible de oxígeno está por debajo del oxígeno teórico necesario. Se obtiene principalmente un gas combustible formado por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y metano. Pirólisis: Este proceso es la descomposición térmica en ausencia de oxígeno. Se obtienen como principales productos: aceites, hidrógeno, carbón pirolítico e hidrocarburos de bajo peso molecular.

2.2 Técnicas Termoanalíticas

Las técnicas termoanalíticas permiten obtener información sobre transformaciones físicas y químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica, como son: reacciones de síntesis y descomposición, características cristalinas, transformaciones polimórficas, transiciones vítreas, temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, fenómenos de sublimación, interacciones sólido-sólido, etcétera. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud.

El análisis térmico permite identificar compuestos, controlar la pureza y medir la estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellas. Las técnicas de análisis térmico que se emplean con mayor frecuencia son: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Termogravimétrico

(TGA) y el Análisis Termomecánico (TMA). Las propiedades medidas por estas técnicas se indican en la Tabla 2.1

Tabla 2.1: Principales Técnicas de Análisis Térmico según IUPAC

Propiedad	Técnica	Abreviación
Masa	Termogravimetría	TG
Temperatura	Análisis Térmico Diferencial	DTA
Entalpía	Calorímetro Diferencial de Barrido	DSC

Por medio de la Termogravimetría (TGA) registramos la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo. El Análisis Térmico Diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, también en función de la temperatura. En la calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) obtenemos una medida cuantitativa de los cambios de entalpía requeridos o emitidos por una muestra sometida a un programa de temperatura controlada.

2.2.1 Definiciones y términos de termogravimetría

IUPAC (2000) y ASTM (2003) han establecido algunos términos importantes de la técnica de termogravimetría, esta terminología se muestra a continuación:

Termogravimetría: Es una técnica térmica en la cual la masa de una sustancia es medida en función del tiempo o la temperatura con una velocidad de calentamiento controlada en un ambiente apropiado. Los resultados se muestran en forma de curvas llamadas: Curvas termogravimétricas o Curvas TG; la masa se grafica en la ordenada decreciendo hacia abajo y la temperatura (T) o el tiempo (t) en la abscisa de izquierda a derecha

Termobalanza: Una termobalanza es utilizada en el pesaje de una muestra continuamente mientras ésta es calentada o enfriada.

Velocidad de Calentamiento: Es la velocidad de incremento de temperatura, la velocidad de calentamiento o enfriamiento es constante cuando la curva temperatura / tiempo es lineal.

Meseta: Es la parte de una curva TG (recta AB, Figura 2.4) donde la masa de muestra es esencialmente constante.

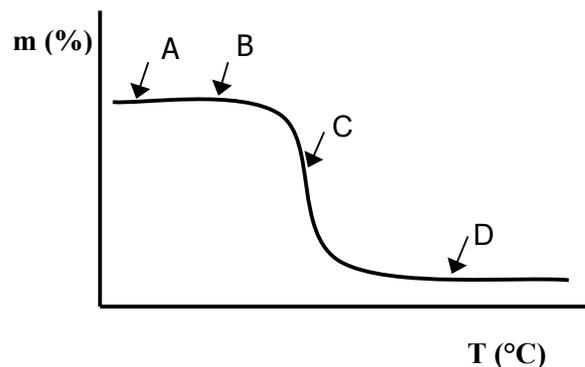


Fig. 2.4: Curva TG con una etapa de degradación

Temperatura Inicial: La temperatura inicial (punto B, Figura 2.4) es la temperatura a la cual el cambio de masa acumulado alcanza una magnitud detectable por la termobalanza.

Temperatura de descomposición: La temperatura de descomposición (punto C, Figura 2.4) es la temperatura a la cual se alcanza mayor velocidad de reacción, para una etapa determinada.

Temperatura Final: La temperatura final (punto D, Figura 2.4) es la temperatura a la cual el cambio de masa acumulado alcanza su máximo.

Intervalo de Reacción: Es la diferencia entre la temperatura final y la temperatura inicial.

Materia altamente volátil: Humedad, plastificantes, residuos, solventes o algunos otros componentes con temperatura de ebullición menor o igual a 200°C.

Materia volátil media: Materia volátil como aceites en los productos de degradación de polímeros. En general, estos materiales degradan o volatilizan en el rango de temperatura de 200 a 750°C.

Materia Combustible: Materia oxidable no volátil, en la forma no oxidada a 750°C o alguna temperatura estipulada, dependiendo del material.

Cenizas: Residuos no volátiles en una atmósfera oxidante, el cual puede incluir componentes metálicos, contenido de relleno o materiales reforzantes inertes.

2.2.2 Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría es una técnica termoanalítica mediante la cual se mide la variación de peso de una muestra con respecto al tiempo o la temperatura cuando es sometida a un calentamiento programado (Price y col, 2000) y puede ser aplicada al estudio de reacciones en estado sólido, corrosión de metales, pirólisis, combustión y gasificación de combustibles, diagramas de fase, etcétera. Los componentes que constituyen el equipo de medición se muestran en la Figura 2.5.

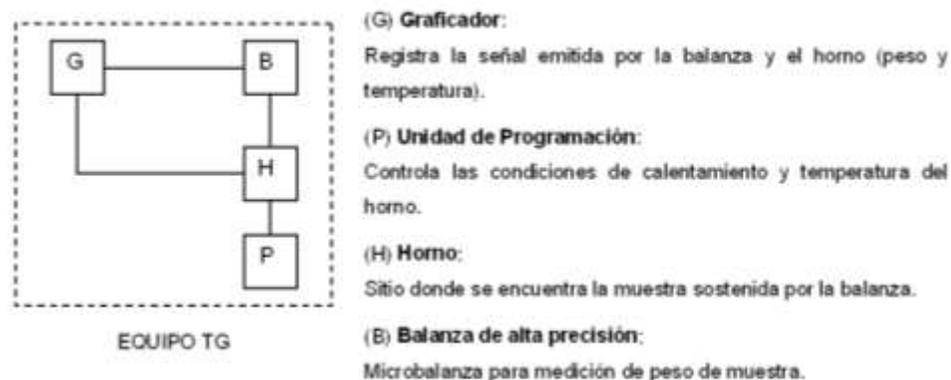
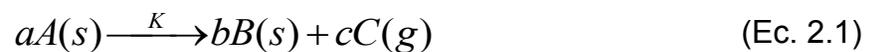


Fig. 2.5: Componentes de un instrumento Termogravimétrico

Las variables de operación del equipo de termogravimetría son: velocidad de calentamiento, gas acarreador, cantidad de muestra, tamaño de partícula, y forma de la muestra. Estas variables deben ser controladas de acuerdo al tipo de análisis y los resultados que se desean obtener. Si se desea obtener datos termogravimétricos para analizar la cinética de degradación, es necesario disminuir el tamaño de partícula y el peso de muestra, para minimizar los efectos de transferencia de calor y masa sobre el proceso. Ver: “Teoría del proceso de degradación” y “Limitaciones de transporte de calor y masa” en el presente capítulo para mayores detalles.

Las reacciones de descomposición pueden ser seguidas mediante termogravimetría, ya que esta técnica mide la variación del peso de la muestra con respecto a la temperatura y por consiguiente la presencia de una etapa de conversión de la fase sólida a gaseosa (Ec. 2.1).



El peso de muestra inicial disminuye al transformarse una fracción de la fase sólida a la fase gaseosa, estos gases son extraídos mediante un flujo de purga situado a un costado del horno por lo que el peso disminuye. En el caso de la reacción inversa, el peso aumenta, como en el caso de las reacciones de oxidación o humidificación.

El proceso de degradación de materiales, es un proceso irreversible que puede ser planteado por un modelo de potencias simple, $-r_a = k(1-\alpha)^N$, por lo tanto el proceso de degradación en un reactor semi-continuo se plantea en la forma de la ecuación 2.2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^N \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde:

$$\alpha = \text{Fracción de conversión} = \frac{m_i - m}{m_i}$$

m_i = Peso inicial, mg
 m = Peso a tiempo t , mg
 m_f = Peso final, mg
 $d\alpha/dt$ = Velocidad de reacción min^{-1}
 t = Tiempo de Reacción, min
 k = Constante de velocidad, min^{-1}
 N = orden de reacción

Y la constante de velocidad de reacción puede ser aproximada por la ecuación planteada por Arrhenius, la cual relaciona la constante de velocidad con la temperatura de reacción (Ec. 2.3).

$$k = Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:

Z = Factor Pre-exponencial, E_a = Energía de Activación

R = Constante General del estado gaseoso, T = Temperatura de Reacción

Los análisis termogravimétricos incluyen: termogravimetría y termogravimetría diferencial (TG y DTG). Existen diferentes métodos de análisis termogravimétricos que pueden ser aprovechados para conocer la cinética de descomposición térmica de llantas (Leung y Wang, 1999; Chen y col., 2001) y son clasificados en función del régimen de calentamiento como: Velocidad de

calentamiento constante, Velocidad de calentamiento dinámica, Isotermas y Cuasi-isotermas (Stepwise).

2.2.3 TGA-Velocidad de calentamiento constante

Velocidad de calentamiento constante, es el método TG más utilizado y es el primer método al que se debe acudir para explorar la respuesta de la sustancia a los cambios de temperatura, ya que, de manera sencilla y rápida se puede saber si el proceso de descomposición involucra etapas simples o múltiples. Cabe señalar que este es el método más utilizado para el estudio de la cinética de descomposición de materiales (Conesa y col., 1997; Yang y col., 1993). La ecuación 2.4 representa al método de calentamiento constante (Flynn y Wall, 1966).

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \times (1-\alpha)^N \quad (\text{Ec. 2.4})$$

2.2.4 TGA-Velocidad de calentamiento modulado

El método de calentamiento modulado es utilizado para conocer la energía de activación y el factor pre-exponencial en función de la temperatura. Y aprovecha cambios modulados de temperatura en una forma senoidal sobre la rampa de calentamiento, para determinar la energía de activación mediante la siguiente ecuación (Price y col., 2000):

$$Ea = \frac{R \times L \times \left(Tav^2 - (0.5Tamp)^2\right)}{Tamp} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Donde:

Ea = Energía de activación

R = Constante de los gases

Tav = Temperatura termodinámica media

Tamp = Amplitud de la modulación de temperatura

L = Logaritmo de la amplitud de la velocidad de pérdida de masa en una modulación

Este método supone un orden de reacción de 1 y obtiene los parámetros de energía de activación y factor pre-exponencial en el rango de temperatura estudiado. Esta es solo una aproximación de los parámetros reales y no sustituye a la simulación de las curvas simultáneas. Los parámetros obtenidos por este método requieren de su optimización para el ajuste de modelo cinético final.

2.2.5 TGA-Isotermas

El método de Isotermas es utilizado para la determinación de cinéticas de degradación de materiales que experimentan cambios de peso con respecto al tiempo. Se utilizan isotermas, es decir, temperatura constante durante períodos de tiempo relativamente largos y aumenta el tiempo experimental, por lo que es poco utilizado en termogravimetría. Utilizando este método se puede obtener el orden de reacción por ajuste de datos experimentales a diferentes temperaturas de reacción. La ecuación 2.6 representa a este método de calentamiento (Sauerbrunn y col., 1998).

$$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \text{Ln}(K) + N \times \text{Ln}(1 - \alpha) \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde:

K = constante de velocidad a temperatura constante (T)

Ln(K) = Logaritmo natural de K = constante para una T fija

N = Orden de reacción del proceso

2.2.6 TGA. Cuasi-Isotermas

El método de cuasi-isotermas (Stepwise, SW) es útil para determinar temperaturas de reacción, en sistemas que involucran etapas múltiples y reacciones superpuestas. Este algoritmo de trabajo se basa en la anulación del calentamiento de la muestra al aumentar la velocidad de pérdida de peso hasta un valor dado (entrada a Isoterma) y un calentamiento constante al disminuir la velocidad de pérdida de peso hasta un valor mínimo fijo (entrada a Rampa). La ecuación 2.7 representa el método de Cuasi-Isotermas (Sorensen, 1981):

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)^N Z \exp\left(-\frac{Ea}{RT_{iso}}\right) \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Donde:

T_{iso} = Temperatura de Isoterma

2.3 Teoría del proceso de degradación

Como hemos visto anteriormente, la técnica de Termogravimetría se encarga de la medición del peso de muestra de una sustancia y su variación con respecto al tiempo y la temperatura. Este es el principal fundamento del equipo y es el punto de partida para el análisis de cinéticas de degradación.

Cuando una sustancia, cualquiera que sea su estado (SLG), experimenta un aumento de temperatura sufre cambios positivos en la energía interna de las moléculas, dichos cambios se manifiestan en forma de rotación, vibración y traslación de las mismas. Esta energía según su magnitud puede ser capaz de cambiar el estado de la materia con transición de fase e inclusive romper enlaces, dando lugar a los procesos de degradación térmica de materiales.

Price y col. (2000) señalan que la técnica TG puede ser utilizada en conjunto con Técnicas como Infrarrojo (IR), Espectrometría de Masas (MS) y

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para conocer mecanismos cinéticos detallados de un conjunto de sustancias ilimitado. También mencionan que la técnica de TG es utilizada para realizar análisis de composición de polímeros, predicción de tiempos de vida y estudios cinéticos, haciendo la técnica de un gran valor en todas las etapas del proceso de desarrollo, fabricación y prueba de composición de polímeros.

2.4 Limitaciones de transporte de calor y masa

Los experimentos termogravimétricos se llevan a cabo en un horno cilíndrico vertical provisto de una fuente de calor eléctrica situada detrás de la pared cerámica. Este calor fluye a través de la pared cerámica por conducción y a través del gas inerte en el interior del horno por conducción y convección hacia fuera del horno en forma de gases calientes.

El calor se manifiesta en forma de un cambio de temperatura del reactor la cual ocasiona que el controlador se active para conseguir las condiciones de calentamiento requeridas por el operador del equipo.

Para que la lectura de temperatura sea congruente con la realidad es necesario que el termopar se sitúe lo más cerca posible al plato portamuestras para evitar diferencias debido al ambiente situado entre el termopar y la muestra. La Figura 2.6 muestra un esquema del proceso en el interior del horno cerámico.

Existen algunas fuentes de error debido a procesos de transporte de calor en el interior y los alrededores de la muestra. Estas fuentes involucran gradientes de temperatura en el interior de la muestra, transferencia de calor a través del gas acarreador hasta el sensor de temperatura y material de charola. Los gradientes de temperatura en el interior de la muestra son adjudicados a

una mayor distancia de flujo de calor por lo que la temperatura en los costados y la base de la charola portamuestras es diferente a la temperatura en la capa superior de muestra. Esta fuente de error se puede disminuir utilizando menos peso de muestra para que la temperatura de la primera y la última capa de muestra sea la misma.

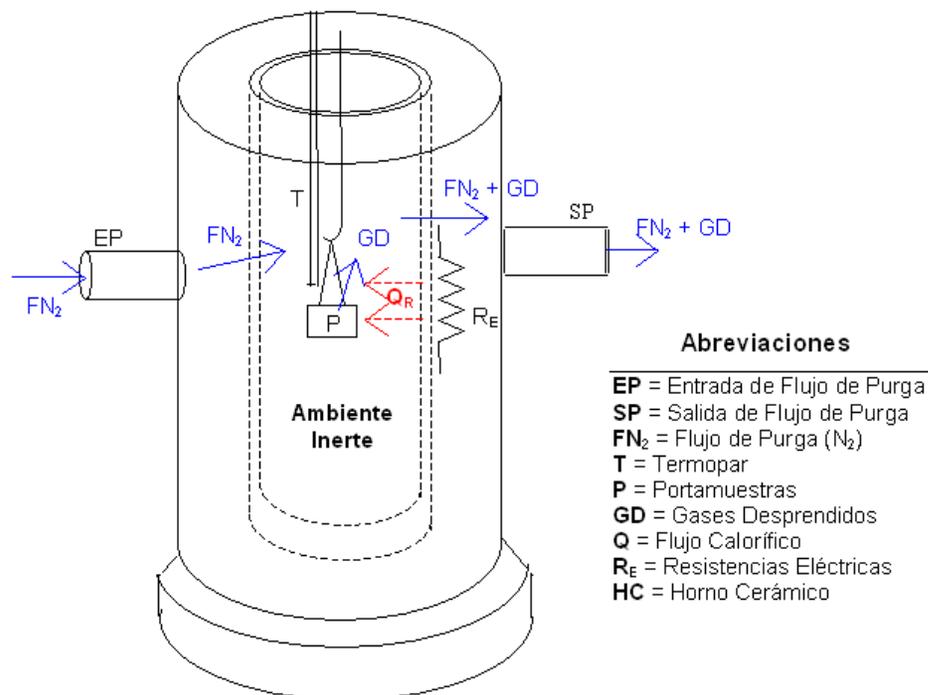
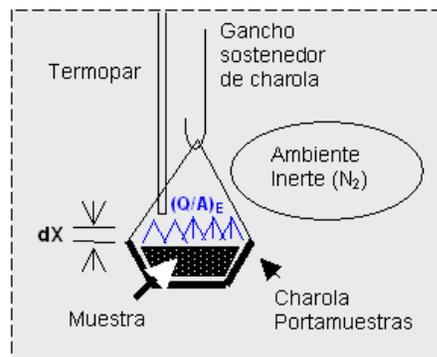


Fig. 2.6: Esquema del proceso de degradación en el interior del horno

Otra fuente de error que puede disminuir es la transferencia de calor desde la capa superior de muestra hasta la base del termopar. Ésta fuente es adjudicada a la diferencia de conductividad térmica de los gases con respecto a los sólidos, siendo mayor en los materiales sólidos. La fase gaseosa situada entre la base del termopar y la capa superior de muestra limita la transferencia de calor hasta el sensor de temperatura, causando un error de medición. Esta fuente de error se puede disminuir colocando la base del termopar lo más cerca posible de la parte superior de la charola portamuestras evitando el contacto

con la misma, ya que los gases desprendidos podrían dañar el termopar si éstos entran en contacto directo con el sensor.

El material del que está hecho la charola portamuestras también es importante, ya que la velocidad de flujo de calor desde la parte externa de la charola hasta la muestra no será la misma en una charola de platino que en una de aluminio o porcelana, ya que la conductividad de los materiales es diferente. Se puede utilizar cualquier charola que no involucre un gradiente de temperatura grande, con un espesor de pared relativamente pequeño. En la Figura 2.7 se muestran las diferentes fuentes de error en las lecturas de temperatura real del proceso.



$$(Q/A)_E = -k_{II2} (dT/dX) + h_{GD} (T - T_{GD})$$

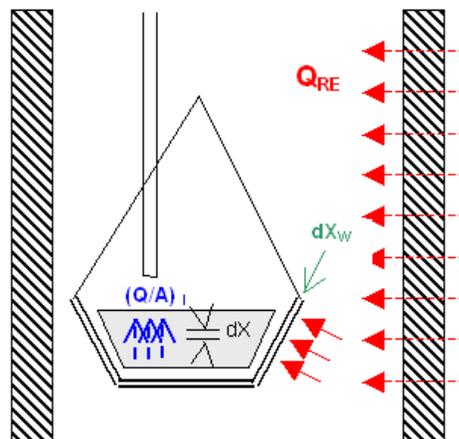
Si: dx disminuye Q/A aumenta

Si: k_{II2} aumenta Q/A aumenta

Si: h_{GD} aumenta Q/A aumenta

† En estos casos la transferencia de calor es la óptima requerida para evitar lecturas erróneas. **N₂** = Nitrógeno, **GD** = Gases Desprendidos, **k** = Conductividad Térmica, **h** = Coeficiente de Convección

$(Q/A)_E$ = Flujo de calor por conducción a través del gas inerte y por convección natural de los gases desprendidos. Transferencia Externa
 dx = Distancia de Transporte de Calor



$$(Q/A)_I = -k_{II2} (dT/dX_w)$$

Si: dx_w disminuye Q/A aumenta

Si: k_{II2} aumenta Q/A aumenta

† En estos casos la transferencia de calor es la óptima requerida para evitar lecturas erróneas. **N₂** = Nitrógeno, **k** = Conductividad Térmica

Q_{RE} = Calor producido por resistencias Eléctricas (Transferencia Externa)

$(Q/A)_I$ = Flujo de calor por conducción (Transferencia Interna)

dx_w = Espesor de pared de Charola

Fig. 2.7: Fuentes de error en Termogravimetría por transferencia de calor

Los procesos de transferencia de calor se manifiestan además en el interior de cada partícula, ya que es necesario que el calor fluya desde el exterior de la partícula hasta el centro de la misma. Si la partícula es grande el calor deberá viajar mayores distancias con una resistencia al flujo libre de calor por lo que existirán perfiles de temperatura dentro de la partícula que limiten la degradación de la misma en las capas internas. La velocidad de degradación del material depende directamente de la temperatura de la partícula por lo que existirá además de diferencias de temperatura, diferencias en la velocidad de degradación del interior y el exterior de la partícula. La Figura 2.8 muestra un esquema de las limitaciones de transferencia de calor dentro de una partícula sólida sometida a tratamiento térmico.

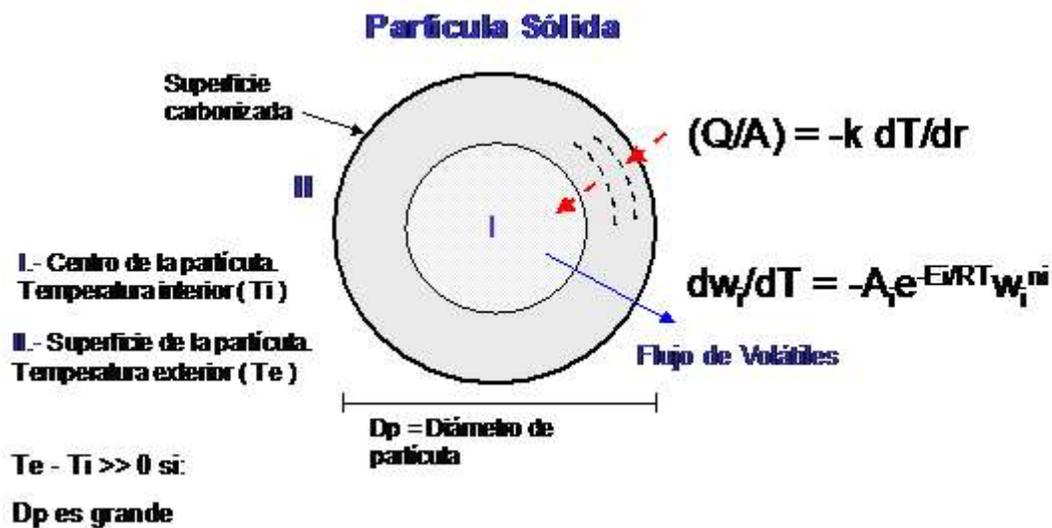


Fig. 2.8: Limitaciones de transferencia de calor

Además de los procesos de transferencia de calor en el horno se manifiestan los procesos de transferencia de masa, pero estos ocurren en el interior y los alrededores de cada partícula que conforma la muestra. Existe el transporte de masa intrapartícula, éste se manifiesta al existir un impedimento de la partícula sólida al flujo del material volátil al exterior de la misma. Este tipo de transporte se manifiesta cuando son utilizados tamaños de partícula de

muestra relativamente grandes que impiden el libre flujo de los gases hasta el exterior de la partícula. Si se utiliza un tamaño de partícula relativamente pequeño se impide la manifestación de tal proceso, ya que el flujo de gas desprendido fluye libremente.

Por otro lado tenemos el transporte de masa interpartícula, este proceso involucra la transferencia de masa desde la superficie de la partícula hasta el exterior del seno del material sólido, el flujo de gas fluye a través de las múltiples capas de partículas hasta llegar a la última capa de sólido. Este proceso se manifiesta cuando se utilizan pesos relativamente grandes de muestra, ya que las capas de material sólido se superponen una sobre otra impidiendo el libre flujo de los gases. Se puede impedir este proceso utilizando pesos de muestra pequeños pero no tan pequeños que causen inestabilidad en las mediciones. Al ocurrir cambios de fase bruscos y frecuentes las mediciones realizadas por la microbalanza manifiestan inestabilidad en las mediciones, ocasionando lecturas imprecisas.

El flujo de N_2 el cual es el encargado de evacuar los gases desprendidos de la muestra hasta el exterior del horno puede involucrar impedimentos del flujo del material volátil hasta el seno del fluido inerte. Si el flujo de N_2 es relativamente alto este pasará rápidamente a través del horno, con un tiempo de residencia corto y sin la capacidad de interactuar con la muestra, por otro lado si el flujo de N_2 es relativamente bajo, éste tendrá la oportunidad de interactuar con la muestra impidiendo el libre flujo de los gases desprendidos hacia el exterior, disminuyendo la velocidad de volatilización por obstrucción de las moléculas de N_2 estancadas. Por otro lado, si el flujo de N_2 es bajo comenzarán a entrar gases diferentes al Nitrógeno incluyendo aire y oxígeno molecular, terminando así el proceso de pirólisis y continuando con la oxidación de la muestra.

La Figura 2.9 muestra los tres tipos de transporte de masa que pueden manifestarse en los procesos de degradación térmica de sólidos. En ella podemos observar el transporte intrapartícula, interpartícula y el transporte sólido-fluido.

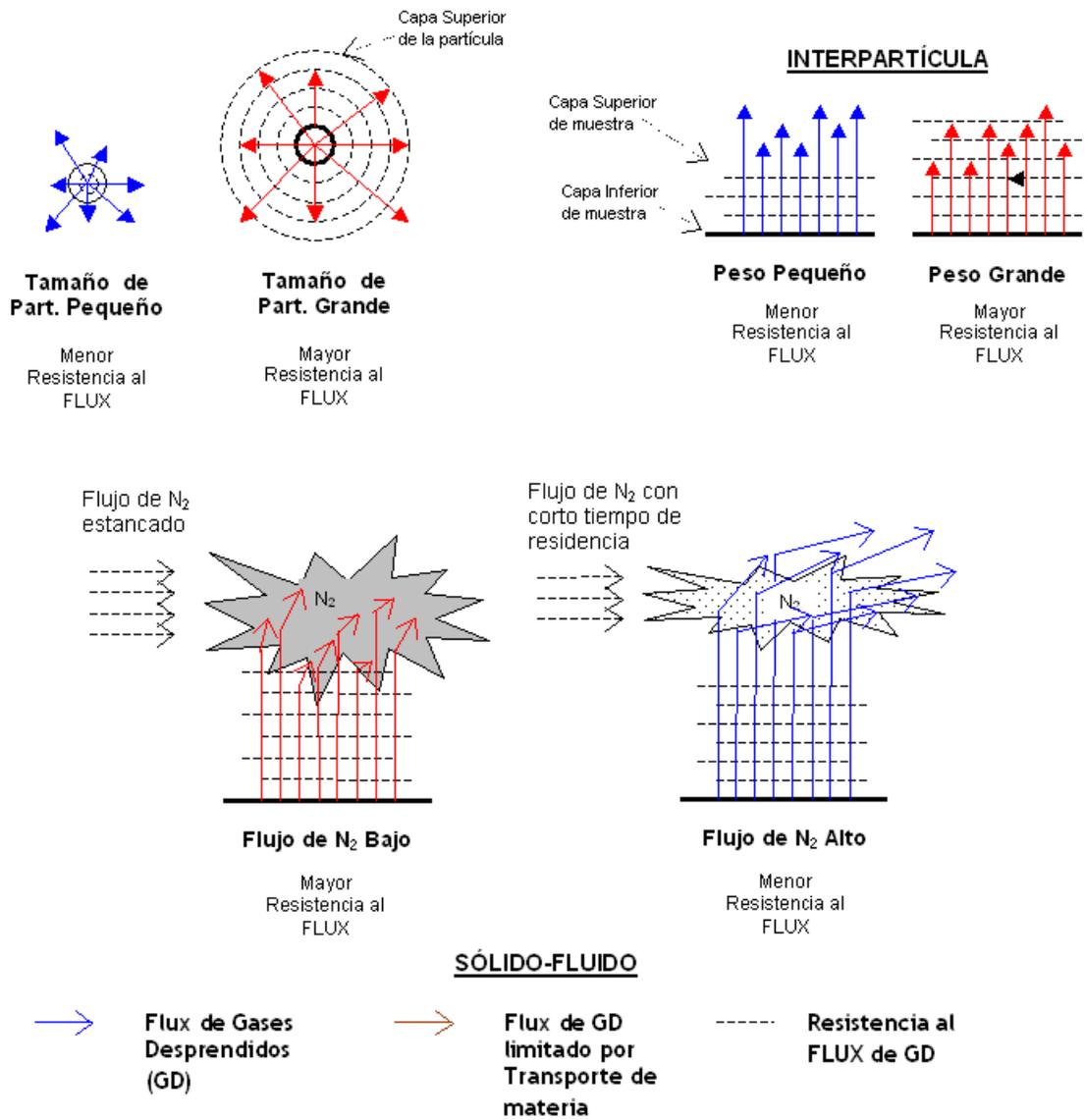


Fig. 2.9: Limitaciones de transferencia de masa

2.5 Condiciones de operación óptimas en termogravimetría

Leung y Wang (1999), establecen que bajo condiciones bien controladas, las limitaciones de transferencia de calor y masa entre la muestra, el soporte y el gas de purga pueden ser despreciables con el uso de partículas finas, pequeñas cantidades de muestra y flujos de purga relativamente altos. De esta manera, la velocidad de descomposición puede ser limitada a la velocidad cinética a condiciones controladas, permitiendo así que el proceso de pirólisis sea estudiado sobre un rango de temperatura de interés.

González y col. (2001) realizan algunos experimentos para determinar si el transporte de calor o de masa afecta a la velocidad de degradación e identifican el rango de operación en el cual la reacción es el paso controlante del proceso y solo bajo estas condiciones la velocidad medida puede ser utilizada para estudiar la cinética de la pirólisis. Existen tres tipos de procesos de transporte que pueden influenciar la velocidad de descomposición global:

- ✚ **Intrapartícula**, afectado por el tamaño de partícula
- ✚ **Partícula-Fluido**, depende del flujo de nitrógeno y tamaño de partícula
- ✚ **Interpartícula**, depende del número de capas en el portamuestras.

Para un tamaño de partícula y un contenedor constantes, el transporte Interpartícula puede ser estudiado variando el peso inicial de muestra (González y col., 2001). Un incremento en el tamaño de partícula causa un gradiente de temperatura mayor en el interior de la partícula, sin embargo el tamaño de partícula utilizado no tiene influencia en la velocidad del proceso según las curvas TG para los experimentos entre 0.2-1.6 mm.

Resultados reportados en literatura muestran que no hay un efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad del proceso si se trabaja con diámetros de partícula menores a los 5 mm. El flujo de nitrógeno afecta el tiempo de residencia de la fase vapor producida en el proceso. Un flujo alto remueve los

productos rápidamente de la zona de reacción, por lo que se minimizan reacciones secundarias como craqueo y formación de carbono (González y col., 2001).

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES

3.- ANTECEDENTES

En el presente capítulo se presentará una serie de resultados obtenidos por diversos investigadores del área de tratamiento termoquímico de llantas y en específico para la pirólisis de llantas escala laboratorio, escala banco y planta piloto.

3.1 Métodos Termoquímicos

Diferentes métodos termoquímicos han sido utilizados para la degradación térmica de llantas, entre los cuales destacan: combustión, gasificación, pirólisis, licuefacción, termólisis e hidropirólisis. La Tabla 3.1 muestra un resumen de los principales investigadores, condiciones de trabajo y resultados obtenidos.

3.2 Rendimientos SLG

La pirólisis de llantas ha sido reportada a diferentes escalas: laboratorio, banco y planta piloto. Los tipos de reactores más comúnmente utilizados son: lecho fluidizado, autoclave, reactor de plasma, reactor cónico, cama fija y reactor semi-continuo, todos con diferentes configuraciones de sistema, pero con rendimientos de productos similares entre sí.

La Tabla 3.2 muestra los rendimientos Sólido-Líquido-Gas (SLG) reportados en literatura para diferentes temperaturas de degradación, la mayoría de los investigadores trabajado a presión atmosférica, Roy y col. (1999) trabajaron a vacío obteniendo el más alto rendimiento de la fracción líquida al trabajar en modo continuo (56% de rendimiento). Obtienen los mayores rendimientos de la fracción líquida a presión atmosférica a temperaturas entre 500 y 600°C, con un 55.4 % a 500°C. González y col (2001) mostraron que la influencia de la velocidad de calentamiento inicial es despreciable comparada con el efecto de la temperatura final.

Tabla 3.1: Tratamiento termoquímico de llantas

Método	Descripción	Referencia
Pirólisis vs. Combustión	Definen rangos de temperatura de 300-500°C para la pirólisis y 450-610°C para la combustión logran una conversión final del 92% para la combustión, contra un 65% del proceso de pirólisis.	Leung y Wang (1998)
Combustión	Utilizan un reactor horizontal a banco para analizar la evolución de productos, su composición y la variación de éstos a diferentes proporciones de combustible-aire y diferentes temperaturas.	Fullana y col. (2000)
Pirólisis vs. Gasificación	Usan un reactor planta piloto, a diferentes temperaturas. Observan una menor fracción de sólidos como producto del proceso de gasificación. Encontraron mayores niveles de CO y CO ₂ en la fracción gaseosa para el proceso de gasificación.	Conesa y col. (2004)
Pirólisis	Estudian la aplicación de escala planta piloto al vacío, utilizando un ciclo de pirólisis patentado llamado Pyrocycling™. Analizan la variación de las principales propiedades del carbón pirolítico con respecto a la presión y la temperatura, caracterizan las fracciones SLG y determinan su composición.	Roy y col. (1999)
Co-pirólisis	Estudian la co-pirólisis de aceites lubricantes-llanta (WLO/PCT) en el rango de 550 a 800°C bajo ambiente N ₂ . Los investigadores logran una conversión de WLO/PCT a volátiles del 73.3 %peso con una distribución de 26.7 %peso a la fase gaseosa, 42.5 %peso líquido y 30.8 peso de sólido residual. El aceite producido durante la pirólisis de WLO/PCT a 650°C fue analizado por cromatografía de gases GC-FID y se determinaron los principales componentes: Etilbenceno, Tolueno, Estireno y p-Xileno.	Ucar y col. (2005)
Termólisis	Termólisis a escala laboratorio, en condiciones de ambiente inerte y un medio solvente. Se obtienen como principales productos una suspensión de aceite-negro de humo y una fracción líquida. El tipo de aceite utilizado es aromático para el SBR.	Bouvier y Gelus (1986)
Licuefacción	Estudian la licuefacción de llantas en diferentes solventes. Utilizan un solvente de reciclaje y un aceite obtenido a partir de la pirólisis de llantas, como agentes de licuefacción.	Money y Harrison (1999)
Hidropirólisis y Co-licuefacción	Estudian la co-licuefacción e hidropirólisis carbón-llanta y componentes de llanta, demostrando que el negro de humo presente en las llantas en el proceso de hidrogenación del carbón promueve la formación de aceites y las reacciones de hidro-craqueo, rompiendo los productos de la hidrogenación directa en moléculas pequeñas y ligeras para la formación de gases.	Mastral y col. (1996)

Tabla 3.2: Rendimiento de productos de pirólisis de llantas en literatura

Tipo de Proceso (Reactor)	Temperatura	%S	%L	%G	Referencia	
Escala Banco						
Semi-Continuo (Reactor Cilíndrico)	400	55.1	42.9	2.0	González y col. (2001)	
	600	37.0 ^a	55.2	10.8		
	700	36.7	36.6	26.7		
Semi-Continuo (Micro-Reactor)	350	50	30	20	Díez y col. (2004)	
	450	40	33	27		
	550	33	38	29		
Continuo ^e (Arco de Plasma)	E/F máx.	39.4	-	60.6	Huang y col. (2003)	
	E/F mín.	69.0	-	30.9		
Semi-Continuo (Micro-Lecho fluidizado)	600	20.4	-	79.8	Conesa y col. (1996)	
	700	21.6	-	78.4		
	800	29.1	-	70.9		
Semi-Continuo (Autoclave)	300	87.6	4.8	7.7	Marco y col. (2001)	
	500	44.8	38.0	17.2		
	700	43.7	38.5	17.8		
Semi-Continuo (Autoclave de Acero Inox.)	400	53.4	28.3	6.8	Laresgoiti y col. (2000)	
	500	44.1	41.1	8.0		
	600	44.5	39.4	8.1		
Semi-Continuo (Reactor Horizontal)	Sin Catalizador					Leung y col. (2002)
	700	36.5	45.5	18.0		
	800	36.0	43.5	20.5		
	900	34.0	43.0	23.0		
	Catalizador: Dolomita					
	700	36.0	39.9	24.1		
	800	36.0	39.7	24.3		
	900	35.0	27.9	37.1		
	Catalizador: Caliza					
	700	36.0	42.6	21.4		
	800	36.0	42.0	22.0		
	900	35.0	31.1	33.9		
Escala Planta Piloto						
Semi-Continuo (Reactor de Retorta)	600	37.6 ^a 12.4 ^b	34.7 ^c 3.4 ^d	5.8	Bouvier y col. (1987)	
Continuo (Lecho Fluidizado)	700-800	30-45 ^a 5-10 ^b	20-40	10-30	Kaminsky (1980)	
Semi-continuo (Reactor al vacío ^f)	500	37	47	5	Roy y col. (1999)	
	520	36	45	6		
Continuo (Reactor al vacío ^f)	550	33	56	10		

^a Carbón residual, ^b Acero, ^c Aceites, ^d Agua

S = Rendimiento final de la fracción sólida (%); L = Rendimiento final de la fracción líquida (%). G = Rendimiento final de la fracción gaseosa (%). ^e E/F = Energía alimentada / velocidad de alimentación. ^f Presión menor o igual a 10 kPa.

3.3 Caracterización de Productos

La composición y poder calorífico de los productos de la degradación térmica de llantas ha sido estudiada y los resultados principales se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Composición aproximada y Poder Calorífico

Temperatura °C	Composición del gas ^f	Poder Calorífico, HV ^d			Referencia
		S	L	G ^e	
500	CH ₄ .C ₄ H ₈ .C ₂ H ₄ .CO ₂ . C ₃ H ₆	29 ^a	42 ^a	42 ^a	Rodríguez y col. (2001)
520	-	-	44 ^a	-	Roy y col. (1999)
550	H ₂ .CH ₄ .C ₂ H ₆ .C ₂ H ₄ .C ₃ H ₆	29 ^b	40 ^b	40 ^b	Díez y col. (2004)
600	CH ₄ .C ₂ H ₄ .H ₂ .CO .CO ₂ .C ₂ H ₆	27 ^b	40 ^b	39 ^b	González y col. (2001)
700	CH ₄ .C ₄ H ₈ .CO ₂ .CO .C ₂ H ₄ .C ₂ H ₆	29 ^a	42 ^a	39 ^a	Rodríguez y col. (2001)
800	CH ₄ .H ₂ .C ₂ H ₄ .C ₂ H ₆ .C ₃ .CO	-	-	35 ^c	Leung y col. (2002)

^a HV Bruto, ^b HV Máximo, ^c HV Mínimo

^d HV = MJ/kg para Sólido (S) y Líquido (L)

^e Poder calorífico de Gas en MJ / N m³

^f Composición Gas: Componentes principales de gas (Enlistados de mayor a menor)

3.4 Cinética de degradación térmica de llantas

El estudio cinético de la pirólisis es de relevante importancia debido a que constituye la etapa inicial para el diseño de los procesos de gasificación, combustión y pirólisis. El análisis termogravimétrico (TGA) es la medida de pérdida de peso de una muestra en función del tiempo y temperatura y ha sido ampliamente utilizada en pirólisis para la determinación de parámetros cinéticos (Yang y col., 1993; Leung, 1999).

Bajo condiciones controladas las limitaciones de transferencia de calor y masa pueden ser consideradas despreciables, manteniendo el peso de la muestra menor a 10 mg y un tamaño de partícula menor a 2 mm (Menis y col.

1980) de tal forma que la etapa controlante del proceso de descomposición es la cinética química. Los procesos de transferencia de masa Intra e interpartícula tienen un efecto significativo sobre el proceso de pirólisis, este efecto puede ser evaluado utilizando peso de muestra, flujo de gas acarreador y diámetro de partícula variables (González y col. 2001).

La modelación de curvas de Termogravimetría (TG) y su diferencial (DTG) ha sido ampliamente utilizada para estudiar el proceso de degradación térmica de llantas en atmósfera de N_2 (Pirólisis), O_2 limitante (Gasificación) y O_2 en exceso (Combustión). La Tabla 3.4 muestra un resumen de los modelos cinéticos utilizados por diferentes autores para explicar el comportamiento de la degradación térmica de llantas. El modelo más aceptado y aplicado por diferentes investigadores es el modelo de tres reacciones en paralelo, que involucran la degradación térmica de cada componente.

Los parámetros cinéticos para la degradación térmica de llantas son presentados en la Tabla 3.5. Se puede observar que el orden de reacción igual a la unidad es frecuente entre los diversos autores. La energía de activación reportada es diferente entre investigadores y depende principalmente de las etapas de reacción consideradas. El factor pre-exponencial varía de acuerdo a las etapas de descomposición y con el intervalo de velocidad de calentamiento estudiado.

Tabla 3.4: Modelos de degradación térmica de Llantas (Literatura)

Modelo	Esquema de Reacción
Reacción simple (Chen y col., 2001)	$Llantas\ usadas \xrightarrow{K} Volátiles$
Modelo de Fracciones Sólidas (Conesa y col., 1997)	$Fi \xrightarrow{Ki} (1-si) Gi + si Si \quad : \quad i = 1,2,3$
Modelo de tres Componentes (Leung y col., 1999)	<p>Polvo de llanta $\xrightarrow{\downarrow}$ Intermediario 1 $\xrightarrow{\downarrow}$ Intermediario 2 $\xrightarrow{\downarrow}$ Carbón residual</p> <p>Humedad Aceite Plastificantes Aditivos</p> <p>Volátiles 1 Gases 1</p> <p>Volátiles 2 Gases 2</p>
Modelo de tres Elastómeros (Leung y col., 1999)	<pre> graph LR A[POLVO DE LLANTAS] --> B[NR] A --> C[SBR] A --> D[BR] B -- K1 --> E[INTERMEDIARIO 1] C -- K2 --> F[INTERMEDIARIO 2] D -- K3 --> G[INTERMEDIARIO 3] E -- K4 --> H[CARBÓN RESIDUAL VOLÁTILES GASES] F -- K5 --> H G -- K6 --> H E --> I[ACEITES 1] F --> J[ACEITES 2] G --> K[ACEITES 3] </pre>
Modelo de Reacciones: Serie y Paralelo (Miranda y col., 2005)	<p>SERIE</p> $Tire \xrightarrow{K1} aI_1 + V_1$ $aI_1 \xrightarrow{K2} bI_2 + V_2$ $bI_2 \xrightarrow{K3} cR + V_3$ <p>PARALELO</p> $NR \xrightarrow{K1} V_1$ $SBR \xrightarrow{K2} V_2$ $BR \xrightarrow{K3} V_3$

Tabla 3.5: Parámetros cinéticos para la degradación térmica de llantas

HR	Temperatura	GAS	FGA	GP	DP	W ₀	Etapas	A	E _A	N	Referencia
5-30 Dinámico	100-1000	N ₂	50	Polvo	0.355	10	1c	7.57x10 ¹⁰	147	2	Chen y col., 2001
1-25 Dinámico	100-550	N ₂	60	Polvo	1	4-5	1a	1.32x10 ⁹	70	1.3	Conesa y col., 1997
							2b	1.49x10 ²⁰	212	2.4	
							3b	2.15x10 ²¹	249	1.5	
5-20 Dinámico	100-450	N ₂	200-300	Polvo	0.2-1.6	10-100	1a	1x10 ⁵	66.8	1	González y col., 2001
							2b	3x10 ⁴	44.8	1	
							3b	756	32.9	1	
40-50 Dinámico	100-450	N ₂	200-300	Polvo	0.2-1.6	10-100	1a	2.9x10 ⁷	93.4	1	González y col., 2001
							2b	2.2x10 ⁶	78.4	1	
							3b	6.1x10 ⁴	61.1	1	
10-60 Dinámico	20-600	N ₂	-	Polvo	0.35-2.36	8	1a	4.5x10 ³	43.3	1	Leung y col., 1999
							1b	3x10 ¹⁴	207	2	
							2a	2.3x10 ³	43.3	1	
							2b	7.1x10 ¹⁴	215	1	
							3a	6.9x10 ³	48	1	
10-60 Dinámico	20-600	N ₂	-	Polvo	0.35-2.36	8	3b	3.1x10 ¹⁰	152	1	Leung y col., 1999
							1a	2.0x10 ⁴	52.5	1	
							2b	6.3x10 ¹³	164.5	1	
3b	2.3x10 ⁹	136.1	1								
1-40 Dinámico	30-550	N ₂	200	Hojuela	-	4-8	1a	1920	43.3	1	Yang y col., 1993
							1b	3.89x10 ¹⁶	207	2	
							2a	2540	48	1	
							2b	5.44x10 ¹⁰	152	1	
							3a	1920	43.3	1	
5-15 Dinámico	20-850	He	-	-	-	10	3b	6.32x10 ¹⁴	215	1	Kim y col., 1995
							1a	8.75x10 ⁸	127.3	1	
							2b	3.78x10 ¹⁶	209.0	1	
3b	9.34x10 ²	38.7	1								
3-100 Dinámico	30-730	He + CO	-	Gránulos	0.3	-	1a	2.68x10 ¹¹	125.7	1	Teng y col., 1995
							2b	6.78x10 ¹³	178.5	1	
							3b	2.85x10 ¹⁷	243.7	1	

HR = Velocidad de calentamiento (°C/min); TEMP = Intervalo de Temperatura (°C); GAS = Gas Acarreador; FGA = Flujo de Gas Acarreador (mL/min); GP = Geometría de Partícula; DP = Diámetro de Partícula (mm); W₀ = Peso Inicial de Muestra (mg); N₂ = Nitrógeno; He = Helio; CO = Monóxido de Carbono; A = Factor pre-exponencial (min⁻¹); E_A = Energía de Activación Aparente (kJ/mol); N = Orden de reacción: ^a Volatilización de plastificantes ^b Degradación de caucho ^c Modelo de reacción simple

3.5 Pirólisis escala laboratorio

3.5.1 Termogravimetría

La pirólisis y combustión de llantas, fue estudiada por Leung y col. (1999), por termogravimetría, encontrando rangos de temperatura de descomposición entre 300-500°C para la pirólisis y 450-610°C para la combustión. Los autores lograron una pérdida de peso del 92% para el proceso de combustión, contra un 65% del proceso de pirólisis de polvo de llanta. Bouvier y col. (1987) reportaron una sola etapa de degradación y propusieron una reacción de primer orden. Los autores obtienen una energía de activación aparente de 125.5 kJ/mol y un factor de frecuencia de $1.08 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ por Termogravimetría. Yang y col. (1993) identificaron y cuantificaron los principales elastómeros de llanta (NR, SBR, SBR) y plastificantes utilizando la simulación de las curvas de velocidad de degradación (DTG).

Leung y col. (1999) simularon el proceso de pirólisis y determinaron un conjunto de parámetros cinéticos aparentes, utilizando un modelo de tres componentes y un modelo de tres elastómeros con tres plastificantes. Los autores reportan parámetros de degradación para cada componente y para la volatilización de los aceites plastificantes. Los parámetros para la volatilización de plastificantes son tan similares que pueden considerarse un conjunto global de parámetros para la volatilización de aceites-plastificantes. Ganesh y col. (2000) encuentran una temperatura de pico máximo para el Poli-butadieno de aproximadamente 377°C, además identifican mediante el acoplamiento de GC/MS al equipo de TG los productos de degradación principales. Los autores identificaron compuestos aromáticos tales como: Ciclohexano, Ciclohexeno, Benceno, Tolueno, etc.

3.6 Pirólisis escala banco

La aplicación de un reactor de plasma fue descrita por Huang y col. (2003), los autores obtuvieron rendimientos aproximados del 60.6 %peso de gas para la mínima velocidad de entrada de llanta y la mínima potencia del arco de plasma, además logran un 77 %peso de rendimiento gaseoso introduciendo un flujo de vapor a la entrada del reactor. Los autores obtienen un carbón pirolítico con área superficial de 70 m²/g comparado contra 80m²/g promedio para carbón comercial. Marco y col. (2001) estudiaron la pirólisis de llantas en Autoclave y obtuvieron aceites pirolíticos con mezclas complejas de C₅-C₂₀, un alto contenido de aromáticos, un valor calorífico de 42MJ/kg y un contenido de azufre del 1%peso. La composición de los gases pirolíticos fue predominantemente una mezcla de C₁-C₄, CO, CO₂ y SH₂. Esta mezcla gaseosa posee un poder calorífico de 68-84MJ/m³, la fracción residual tiene un alto contenido de carbono y un 12 %peso de cenizas.

González y col. (2001) analizaron la variación del rendimiento de productos con respecto a la temperatura. Los autores encontraron que a 550°C el rendimiento de los aceites pirolíticos alcanzan un máximo de aproximadamente 56 %peso. Además los autores consiguieron una fracción líquida con un contenido calorífico de 39.7 MJ/kg. Al estudiar la influencia de variables de operación encontraron que el peso de muestra, la temperatura del reactor y la velocidad de calentamiento tenían un marcado efecto sobre el rendimiento de productos.

3.7 Pirólisis escala planta piloto

Roy y col. (1999) analizaron la pirólisis de llantas al vacío y obtuvieron un carbón pirolítico con excelentes propiedades de superficie al utilizar altas temperaturas (700°C) y bajas presiones (0.3 kPa). Kaminsky (1980) identificó los principales gases producidos a partir de la pirólisis de trozos de llantas y llantas enteras, realizando un estudio comparativo entre escala laboratorio y

planta piloto. Obtiene composiciones similares para las dos escalas con productos líquidos y gaseosos como: metano, benceno, tolueno, etileno, estireno, ceras y alquitrán; como productos principales. La pirólisis y gasificación de llantas usadas, fue estudiada por Conesa y col. (2004) utilizando un reactor de lecho fluidizado a escala planta piloto en condiciones de pirólisis (N_2 , 100%) y gasificación (O_2 10%) en modo isotérmico. Obtienen una menor fracción de sólidos como producto del proceso de gasificación, así como mayores niveles de CO y CO_2 en la fracción gaseosa, comparado contra el proceso de pirólisis. A continuación se muestra una serie de ecuaciones utilizadas para realizar cálculos con los resultados obtenidos en la presente investigación.

3.8 Ecuaciones utilizadas

A continuación se presentan una serie de ecuaciones importantes, reportadas en literatura y que serán de gran importancia para la realización de algunos cálculos que serán presentados en el capítulo de “Resultados”

3.8.1 Cuantificación de Componentes

La identificación y cuantificación de fracciones puede realizarse mediante termogravimetría utilizando el método de deconvolución Ecuación 3.1a (Leoni, 2003). Este método es llamado Deconvolución y será utilizado para la cuantificación de componentes mediante una pseudo-simulación de las curvas DTG (Velocidad de degradación vs Temperatura).

$$y = \frac{a_0}{[1 - \exp(-x - a_1 + (a_2/2)/a_3)]} \times \left[1 - \frac{1}{1 + \exp(-x - a_1 - (a_2/2)/a_4)} \right] \quad (\text{Ec. 3.1a})$$

Donde:

y = Velocidad de degradación, %peso/min

a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 = Parámetros ajustables de modelo

x = Temperatura de reacción actual, °C

Este método, reportado por Leoni y col. (2003) es complejo y requiere de buenas estimaciones de: a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 . Para facilitar la simulación se utilizará un nuevo modelo deconvolutivo planteado en el presente trabajo (Ec. 3.1b). Se definen nuevos parámetros y el uso de una función periódica que facilita la estimación de parámetros iniciales.

$$y = A + B \cos (C x + D) \quad (\text{Ec. 3.1b})$$

Donde:

y = Velocidad de degradación de la etapa actual, %peso/min

x = Temperatura de reacción actual, °C

A, B, C, D = Parámetros ajustables de modelo para la etapa actual

Estimación de valores iniciales para los parámetros:

✚ A = B = Velocidad de degradación máxima / 2 (%peso/min)

✚ C = $6.2832 / (x_{fin} - x_{ini})$

x_{ini} = Temperatura inicial de cada etapa

x_{fin} = Temperatura final de cada etapa

✚ D = Iniciar con un valor de 0 ó 1 y ajustar ($0 < D < 10$)

El nuevo método planteado en este trabajo tiene la posibilidad de estimar valores aproximados de cada parámetro, es necesario un ajuste manual de los parámetros para minimizar el error entre la curva DTG experimental y la curva DTG deconvolucionada. La Tabla 3.6 muestra los parámetros ajustados del modelo deconvolutivo 3.1b.

Tabla 3.6: Parámetros ajustados del modelo deconvolutivo (Ejemplo figura 3.1)

Etapa	Xini	xfin	A	B	C	D	Tinicial	Tfinal
1	90	280	0.047	0.047	0.025	1.100	81	333
2	280	360	0.150	0.150	0.050	2.000	274	400
3	350	470	0.100	0.100	0.060	1.000	350	455
4	370	470	0.350	0.350	0.080	0.600	377	455

Después de ajustar los parámetros del modelo para cada etapa y conseguir un error mínimo entre la curva experimental y la curva deconvolucionada, se integra la ecuación 3.1b entre los límites Tinicial y Tfinal para obtener el área bajo cada curva, ver ejemplo en la Figura 3.1.

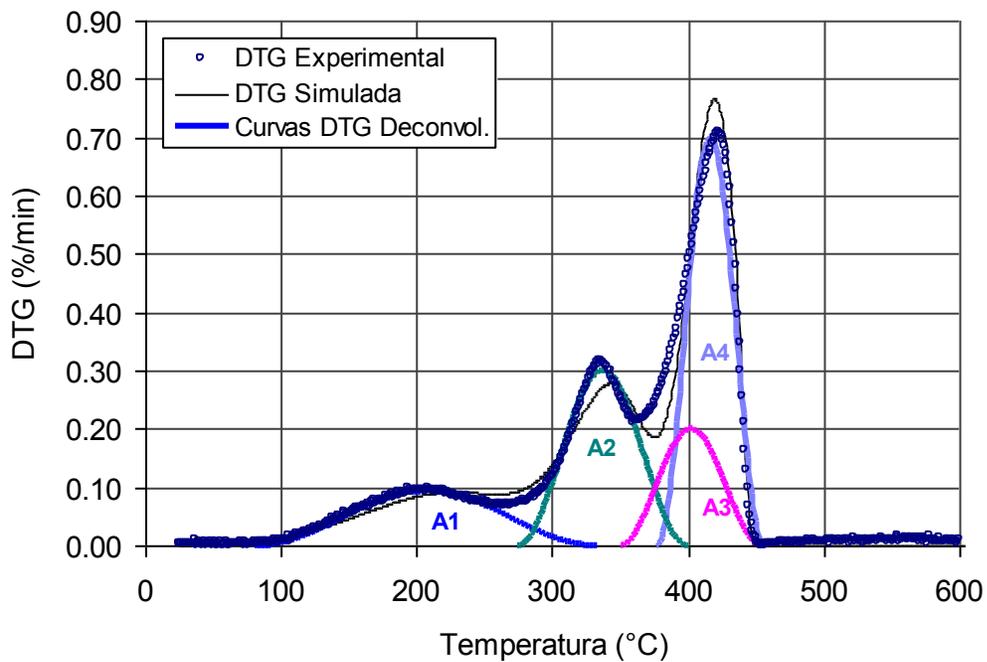


Fig. 3.1: Modelo deconvolutivo propuesto para la simulación de curvas DTG (Ejemplo)

Por último, se obtiene una relación de áreas parciales y se multiplica por la pérdida de peso total obtenida de la curva TG (%peso vs. Temperatura).

A_i = Área parcial de cada componente ($A_1, A_2, A_3, A_4, \dots$)

A_{tot} = Área Total = Sumatoria de áreas parciales = $A_1 + A_2 + A_3 + A_4$

$$W_i = \% \text{peso de componente} = (A_i / A_{\text{tot}}) \times (\% \text{peso Inicial} - \% \text{peso final})$$

Además de los métodos deconvolutivos, la cuantificación de componentes puede ser determinada mediante la utilización de estándares y la simulación de curvas DTG, como plantea Yang y col. (1993). La Ecuación 3.2 se presenta para 2 componentes, pero puede ser extendida a “n” componentes.

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \left(\frac{dm_1}{dt}\right) \cdot \alpha_1 + \left(\frac{dm_2}{dt}\right) \cdot \alpha_2 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde:

dm/dt_i = velocidad de degradación del componente i-ésimo, (%peso/min)

dm/dt = velocidad de degradación total, (%peso/min)

α_i = fracción en peso inicial del componente i-ésimo

3.8.2 Cinética de reacción

La cinética de degradación térmica de materiales ha sido estudiada por Leung y col. (1999), quienes plantean una ecuación para el modelamiento cinético de “m” reacciones en paralelo, de primer orden. La Ecuación 3.3 será utilizada en el ajuste de datos experimentales a un modelo de reacción y en la determinación de parámetros cinéticos.

$$\frac{d\alpha_T}{dt} = \sum_{i=1}^m \left(\frac{d\alpha_i}{dt}\right)_T = \sum_{i=1}^m (A_i \exp[-E_i / RT] \times (1 - \alpha_i))_T \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde:

α_i = Peso actual del componente i-ésimo

t = Tiempo, min

T = Temperatura de reacción actual, Kelvin

$d\alpha/dt$ = Velocidad de degradación total, (%peso/min)

A_i = Factor pre-exponencial, min^{-1}

E_i = Energía de Activación, J/mol

R = Constante universal de los gases, 8.314 J/mol K

3.8.3 Termodinámica y termoquímica

La velocidad de volatilización o sublimación obedece la ecuación de Eyring, de la cual la entalpía y la entropía pueden ser obtenidas. La Ecuación 3.4 es el modelo de Eyring para el cálculo de Entalpía y Entropía de Sublimación a partir de datos Termogravimétricos (Xie y col., 2003).

$$\ln\left(\frac{-dm/dt}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Ec 3.4})$$

Donde:

$-dm/dt$ = velocidad de sublimación, %peso/min

ΔH = Entalpía de sublimación, J/mol

ΔS = Entropía de sublimación, J/mol K

T = Temperatura de volatilización actual, Kelvin

El cálculo de energías de reacción es descrito por Foubert y col. (2003), los autores utilizan la técnica DSC para la determinación de energías de cristalización y parámetros cinéticos a partir de isotermas de reacción. La Ecuación 3.5 representa la energía de reacción en un intervalo de tiempo definido, a partir de datos de calorimetría diferencial (DSC).

$$\Delta H_{t_0-t} = \int_{t_0}^t \frac{dQ}{dt} dt \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Donde:

ΔH_{t_0-t} = Entalpía de reacción del proceso, J/g

t = tiempo, min

t_0 = tiempo inicial, min

dQ/dt = Velocidad de Flujo Calorífico, J/g-min

3.8.4 Balances de materia y energía

Los balances de materia y energía, para la pirólisis de llantas pueden ser obtenidos a partir de un conjunto de ecuaciones de balance de masa y energía del reactor. La Ecuación 3.6 representa el cambio de peso de llanta con respecto al tiempo y el balance de materia de cada fase (sólido-líquido-gas, SLG)

$$m = m_S + m_L + m_G \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde:

m_S = peso total

m_S = peso de la fracción Sólido

m_L = peso de la fracción Líquido

m_G = peso de la fracción Gaseosa

Además, la ecuación 3.7 desarrolla el balance de energía del proceso, que involucra la energía de degradación y energías de cambio de fase, que serán determinadas mediante DSC.

$$Q = Q_S + Q_D + Q_V \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Donde:

Q = Calor Requerido, J/g

Q_S = Calor sensible (Calentamiento del sólido), J/g

Q_D = Calor de Degradación, J/g

Q_V = Calor latente de Volatilización de Productos, J/g

CAPÍTULO 4

HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIONES

4.- HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIONES

4.1 Hipótesis

Es posible obtener líquidos combustibles con un alto poder calorífico a partir del proceso de pirólisis de llantas usadas

4.2 Objetivo General

Estudio del proceso de pirólisis de Llantas Usadas para la Producción de líquidos combustibles

4.3 Objetivos Particulares

1. Caracterizar térmicamente las llantas usadas
2. Estudiar la cinética de Pirólisis escala laboratorio y banco
3. Determinar Rendimientos de productos del Proceso SLG a escala banco
4. Caracterizar los Productos de Degradación

4.4 Metas

1. Obtener el análisis elemental, último y comportamiento térmico como características principales de 3 tipos de llanta en polvo
2. Obtener parámetros cinéticos y definir las etapas de degradación por termogravimetría

3. Modelar el comportamiento térmico con datos de TG a partir de 4 reacciones en serie y paralelo
4. Escalar los datos cinéticos obtenidos por termogravimetría para el diseño del reactor semi-continuo
5. Analizar la sensibilidad del error para los diferentes modelos propuestos mediante el ajuste de parámetros cinéticos
6. Medir la influencia de las variables de operación (Temperatura, Diámetro de Partícula, Velocidad de Calentamiento, Peso de Muestra, Tiempo de Residencia y Flujo de Gas Acarreador) sobre el proceso de pirólisis de llantas
7. Determinar los rendimientos de productos cambiando las condiciones de operación del reactor
8. Obtener un balance de materia y energía del proceso de pirólisis
9. Caracterizar los Productos de Degradación y Determinar su Composición
10. Publicar artículos en revistas nacionales e internacionales, con arbitraje

4.5 Aportaciones

El presente proyecto será de gran aportación para el desarrollo e investigación de procesos de pirólisis de llantas en reactores semi-continuos.

Las aportaciones principales del proyecto son:

1. Caracterización de Llantas Usadas
2. Cinética de Pirólisis de Llantas
3. Influencia de Variables de Operación
4. Requerimientos Energéticos del Proceso
5. Parámetros Termodinámicos de la Pirólisis
6. Balances de Materia y Energía
7. Caracterización de Productos de Reacción

CAPÍTULO 5

METODOLOGÍA

5.- METODOLOGÍA

La experimentación del presente trabajo ha sido dividida en cuatro etapas principales que a su vez se dividen en sub-etapas, a continuación se presenta una descripción general del tipo de análisis que se realizarán durante cada etapa y los equipos analíticos utilizados.

Etapa 1: Caracterización Térmica de Llantas

Influencia de variables de operación (TGA)

- Velocidad de Calentamiento sobre las curvas TG/DTG
- Peso de muestra sobre las curvas TG/DTG
- Flujo de Gas Acarreador sobre las curvas TG/DTG
- Diámetro de Partícula sobre las curvas TG/DTG

Propiedades Físicas de Llantas

- Calorimetría Diferencial de Barrido
- Capacidad calorífica de polvo de llantas
- Calor de degradación de caucho y polvo de llantas

Termogravimetría

- Presiones de vapor de llantas a alta temperatura
- Temperaturas de descomposición de polvo de llantas y caucho
- Cuantificación de Volátiles Ligeros, medios y pesados en llanta

Análisis Elemental / SEM-EDAX

- Composición elemental e identificación de compuestos en polvo de llantas y caucho

Bomba Adiabática

- Poder calorífico de polvo de llantas
- Poder calorífico de Negro de humo

Termodinámica (TGA)

- Cambio de Energía Libre, Entropía y Entalpía del proceso de pirólisis de llantas.

Termoquímica

- Calorimetría Diferencial de Barrido
- Termoquímica de reacción: Exotérmica o Endotérmica
- Requerimientos Energéticos Globales y por etapas de Reacción

Etapa 2: Cinética de Pirólisis de Llantas

Termogravimetría

Curvas TG / DTG, velocidad de degradación y peso residual
Rendimiento Sólido-Volátiles y cuantificación de cenizas
Identificación y Cuantificación de componentes de polvo de llantas

Espectro Infrarrojo (FTIR – ATR)

Identificación de elastómeros en polvo de llantas (NR-SBR-BR)

ETAPA 3: Pirólisis Escala Banco, Balances de Materia y Energía

Sistema de reacción semi-continuo

Perfil de calentamiento Horno-Reactor del sistema semi-continuo
Rendimiento de productos Sólido-Líquido-Gas
Cuantificación de Carbón pirolítico y malla metálica residual
Eficiencia térmica del tren de condensación
Temperatura inicial y final del proceso de pirólisis de llantas

Calorimetría Diferencial de Barrido

Requerimiento energético para la degradación de componentes
Requerimiento energético para la volatilización de productos
Capacidad calorífica de polvo de llantas, residuo y líquido combustible

Termogravimetría

Rendimientos fraccionales (Sólido / Líquido / Gas)
Temperaturas de degradación de llantas
Tasa de volatilización de productos de degradación de llantas

Bomba Adiabática

Poder calorífico de llantas, líquido combustible y Carbón Pirolítico

ETAPA 4: Caracterización de Productos

Composición de productos y Propiedades físicas

Bomba Calorimétrica
Poder calorífico del líquido combustible y sólido residual

Absorción de Nitrógeno (Método BET)

Área Superficial de Carbón Pirolítico y polvo de llanta

Análisis Elemental / SEM-EDAX

Composición elemental de carbón pirolítico, sólido residual y líquido combustible. Identificación de compuestos en CBP por SEM-EDAX

FTIR-ATR, Cromatografía de gases

Identificación de grupos funcionales en líquido pirolítico
Identificación y cuantificación de compuestos en líquido combustible

5.1 Materiales

Los materiales utilizados durante la investigación fueron: Polvo del piso de la llanta de tres diferentes marcas para automóvil de pasajeros (Goodyear-Euzkadi-Firestone) y estándares de Caucho Natural, Estireno-butadieno y Poli-butadieno.

La nomenclatura utilizada en el presente capítulo se describe a continuación:

- ✚ PGDY: Llanta para Automóvil de Pasajeros Marca Goodyear
- ✚ PEZK: Llanta para Automóvil de Pasajeros Marca Euzkadi
- ✚ PFRS: Llanta para Automóvil de Pasajeros Marca Firestone
- ✚ STD-NR: Estándar de Caucho Natural
- ✚ STD-SBR: Estándar de Estireno-butadieno
- ✚ STD-BR: Estándar de Poli-butadieno

Se utilizaron llantas provistas por empresas vulcanizadoras del Municipio de Monterrey, Nuevo León. Además, se consiguieron estándares de Caucho (Natural NR, Estireno-Butadieno SBR y Poli-butadieno BR) provistos por una empresa fabricante de piezas industriales de caucho en la localidad.

Se realizaron experimentos de termogravimetría y análisis elemental de polvo de las tres marcas de llantas y se determinó que su composición era aproximadamente la misma y solo difería en el contenido de plastificantes y cenizas, posiblemente debido a que estuvieron sometidas a la intemperie en pilas de almacenamiento y tuvieron un tiempo de vida útil diferente; además de variaciones en la composición de fabrica.

Posteriores referencias a polvo de llantas, indican polvo del piso de llanta (Goodyear), al cual le fue retirado el hilo de nylon y la malla metálica, recordando que además del caucho la llanta está compuesta por metal, nylon y otros aditivos. Solo la experimentación escala laboratorio en el sistema semi-

continuo fue realizada utilizando el piso de llanta completo, sin retirar la malla ni el nylon.

5.2 Preparación y tratamiento de muestras

Las técnicas termoanalíticas requieren de la utilización de polvos con diámetro de partícula suficientemente pequeño para lograr una eficiente degradación del material y limitar procesos de transporte de calor y masa. Fue necesaria la pulverización de los materiales utilizados en el presente trabajo.

La muestra de polvo de llanta fue tomada cortando trozos del piso de la llanta usada, después ésta fue pulverizada mediante fricción con un utensilio de acero inoxidable. Este proceso es lento y tedioso, ya que como vimos en el anterior capítulo la llanta está compuesta por elastómeros con alta resistencia a la tensión. Anteriormente, se intentó pulverizar los trozos de llanta utilizando nitrógeno líquido con el fin de alcanzar la temperatura vítrea del material y facilitar su molienda. Dichos intentos fueron en vano, ya que al tratar de moler la muestra pre-tratada con nitrógeno líquido ésta no experimentó ningún cambio y no se pulverizó.

Después de la molienda se realizó una homogenización del tamaño de partícula de la muestra, utilizando mallas de tamizado con diámetro de poro entre 0.250 y 0.850 mm. La muestra pulverizada y homogenizada, fue colocada en un recipiente desecador aislado de la humedad y químicos presentes en el ambiente del laboratorio.

5.3 Técnicas analíticas

Se utilizaron diferentes técnicas analíticas para la determinación de propiedades físicas y caracterización de polvo de llantas y productos de

Metodología
degradación entre los cuales destacan: TGA, DSC, FTIR/ATR, GC, BA, AE, SEM-EDAX y BET.

Mediante la técnica de termogravimetría se determinó la cinética de degradación térmica de llantas, influencia de variables de operación, estequiometría de reacción y el análisis aproximado de volátiles y cenizas. Los análisis de calorimetría diferencial de barrido arrojaron como principales resultados los requerimientos energéticos del proceso de degradación de llantas.

Técnicas de caracterización como: Análisis elemental, Bomba adiabática, FTIR-ATR, BET y GC fueron de utilidad para la caracterización de reactivos y productos, determinación de poder calorífico, área superficial, composición elemental e identificación de compuestos y grupos funcionales. La Tabla 5.1 presenta un resumen de las condiciones de operación de los equipos utilizados para los diferentes análisis y el tipo de muestra que se analizó.

Tabla 5.1: Condiciones de operación de equipos analíticos utilizados

Características de la Muestra	Tipo de Análisis	Condiciones de operación del equipo
Termogravimetría		
Polvo de llantas homogéneo DP < 0.25 mm	1. Volátiles Ligeros, Medios y Pesados	HR = Constante (20°C/min) W ₀ = 5 mg, FGA = 100 mL/min Gas Acarreador: Nitrógeno
	1. Identificación y cuantificación de componentes de llanta	HR = Cuasi-isotérmico (1.0 - 0.1 %p/min) ^a W ₀ = 5 mg, FGA = 100 mL/min Gas Acarreador: Nitrógeno
	1. Cuantificación de cenizas	HR = Constante (20°C/min) W ₀ = 5 mg, FGA = 100 mL/min Gas Acarreador: Oxígeno y Aire
	1. Cinética de Pirólisis de polvo de llantas	HR = Constante (1, 5, 10, 20 y 40 °C/min) 5 experimentos a diferentes velocidades de calentamiento W ₀ = 5 mg, FGA = 100 mL/min Gas Acarreador: Nitrógeno
Polvo y Trozos de llanta	1. Influencia de Variables de Operación	Ver: Tabla 6.2
Caucho NR-SBR-BR en trozos	1. Identificación de componentes (Calentamiento constante)	HR = Constante (20°C/min) W ₀ = 5 mg, FGA = 100 mL/min Gas Acarreador: Nitrógeno
Caucho NR-SBR-BR en trozos	1. Identificación de componentes (Cuasi-isotérmico)	HR = Cuasi-isotérmico (1.0 - 0.1 %p/min) ^a W ₀ = 5 mg, FGA = 100 mL/min Gas Acarreador: Nitrógeno

Calorimetría Diferencial de Barrido		
Polvo de llantas Aceites pirolíticos	1. Calor de degradación	HR = Constante (10°C/min) W ₀ = 7.5 mg, FGA = 50 mL/min Gas Acarreador: Nitrógeno
Cromatografía de gases		
Aceites Pirolíticos	1. Identificación y cuantificación de componentes en producto líquido	Columna RTX5 35 a 250°C a 7°C/min Detector FID, Flujo 20 mL/min Tinyector = 250°C
Bomba Adiabática		
Polvo de llantas Aceites Pirolíticos Carbón Pirolítico	1. Poder calorífico o Calor de combustión	De acuerdo al Método Estándar de la ASTM para la determinación de calores de combustión de hidrocarburos (D 240-76)
Análisis Elemental		
Polvo de llantas Caucho NR-SBR-BR Aceites Pirolíticos	1. Composición Elemental	Estándar Cistina Equipo: Perkin Elmer Analizador Elemental (Analyzer 2400) Autobalanza (AD-4)
Microscopía Electrónica de Barrido Patrón de dispersión de Electrones		
Polvo de llantas Carbón Pirolítico	1. Detección de compuestos en llanta y en sólido pirolítico residual (CBP)	Microscopio Electrónico de Barrido Top-Con SM-510 de electrones secundarios. Voltaje = 15 kV, Angulo = 30°, distancia de trabajo = 7 mm.

Análisis de Área superficial		
Polvo de Llantas Carbón Pirolítico	1. Determinación del área superficial de CBP	Absorción de Nitrógeno Método BET
Reactor horizontal semi-continuo		
Piso de llanta GDY (Con metal y nylon)	1. Determinación de rendimientos fraccionales SLG e intervalo temperatura del proceso	Temperatura nominal = 700 °C, Flujo de nitrógeno = 0 mL/min, Peso inicial de muestra: 247 g, Trampa 1 = -75 °C, Trampa 2 = -75 °C, Trampa 3 = -210 °C

HR = Velocidad o modo de calentamiento: W_0 = Peso inicial de muestra: FGA = Flujo de gas Acarreador: DP = Diámetro de partícula

^a Los números entre paréntesis son parámetros del método, entrar a isoterma cuando %p/min >1 y salir de isoterma cuando %p/min < 0.1.

5.4 Caracterización Térmica

González y col. (2001) definen tres variables de operación principales que influyen los procesos de degradación térmica de materiales, estas son: Peso inicial de Muestra, Diámetros de Partícula y Flujo de Gas Acarreador. Los procesos de Transporte de Calor y Masa toman lugar cuando las condiciones de operación no son controladas correctamente. Se estudio la cinética de degradación térmica de llantas en ambiente de N_2 , por Termogravimetría para medir la variación del peso de muestra y sus cambios con respecto a la temperatura, en condiciones controladas. Ver: Capítulo 2.- Marco Teórico “Condiciones de operación óptimas”.

A partir de datos TG / DTG se determinaron los parámetros cinéticos por el Método de Friedman (Friedman, 1965; Miranda y col. 2001) y se establecieron diferentes modelos de degradación. De este modo se estimaron las constantes cinéticas y los parámetros estequiométricos (Yang, 1993). La cuantificación de componentes del polvo de llantas se realizó de manera eficiente mediante el uso del Algoritmo de cuasi-isotermas y el modo de calentamiento dinámico de alta resolución del equipo de Termogravimetría.

La técnica de calorimetría diferencial de barrido, DSC, es de esencial importancia en la determinación de calores de degradación de polvo de llantas y calores de volatilización de productos, necesarios para la realización de los balances de energía del proceso. La comparación de las curvas TG/DTG-DSC permitirá la asignación de energías para cada etapa de degradación de polvo de llantas.

Los requerimientos energéticos de degradación obtenidos por DSC servirán como base para los cálculos de Balances de Energía en el reactor

escala banco. Además mediante esta técnica se conocerán las propiedades térmicas de los materiales involucrados en el proceso.

5.5 Caracterización por Termogravimetría

Es necesario seguir un método de estudio estandarizado por la Sociedad Americana de Prueba de Materiales, ASTM, por lo que se utilizaron dos estándares para la caracterización del polvo de llantas por TGA: ASTM E1131-03 para la determinación de composición por TGA y el ASTM E 1641-04 para la determinación de cinéticas de descomposición por termogravimetría.

Para la realización del estudio cinético se utilizó un Termogravímetro, modelo TGA-Q500, provisto de horno cerámico vertical con control de temperatura, calentador de resistencia eléctrica, intercambiador de calor, chaqueta de enfriamiento, válvulas de flujos de purga y ambiente inerte, tanques de gas acarreador y gas de enfriamiento, termopar interno, microbalanza de alta precisión, charolas de platino, ductos de purga de gas y ordenador con interfaz Analizador-CPU para almacén de datos experimentales.

Se realizaron análisis dinámicos y cuasi-isotérmicos de alta resolución, para determinar con exactitud las etapas de descomposición del polvo de llantas. Los experimentos a velocidad de calentamiento constante se realizaron calentando la muestra a una velocidad constante (1-40°C/min) desde temperatura ambiente hasta 800°C, se sabe de experimentos anteriores que el proceso de degradación termina antes de 550°C, por lo que la temperatura de 800°C es suficiente.

Los experimentos cuasi-isotérmicos se realizaron a velocidades de calentamiento entre 10 y 20 °C/min por ser relativamente rápidas y con buena resolución. Para este tipo de experimentos se define el parámetro E/S que indica la entrada y salida de modo isotérmico, como se explica a continuación.

El calentamiento es constante (20°C/min) hasta que la velocidad de pérdida de peso es mayor al 1.0 %p/min (inicio de la reacción), en este momento el experimento se mantiene en estado isotérmico hasta que la velocidad de pérdida de peso es menor al 0.1 %p/min (fin de la reacción) después se sigue calentando (20°C/min de nuevo) para continuar con la descomposición de la muestra, este procedimiento se repite tantas veces como etapas de degradación se presentan en el proceso hasta alcanzar los 1000°C, límite máximo de temperatura del equipo de termogravimetría. La llanta se degrada a temperaturas hasta 600 °C por lo que no es necesario calentar hasta 1000°C.

5.6 Pirólisis escala banco

La pirólisis escala banco fue llevada a cabo en un reactor semi-continuo con tren de condensación a la salida, para la recuperación de los gases mediante el enfriamiento del tren utilizando Limoneno (-70°C) previamente enfriado con CO₂ sólido y Nitrógeno líquido (-200°C).

Inicialmente el reactor fue pesado, cargado con la muestra y sellado con brida y tuercas, se utilizó el piso de llanta completo. La temperatura de reacción utilizada fue determinada por termogravimetría, esta temperatura se fijó a 700°C debido a que teóricamente a estas condiciones el proceso logra el mayor rendimiento de productos. El reactor fue purgado inicialmente para evitar la presencia de aire ambiente en el interior del sistema de reacción.

El reactor semi-continuo cuenta con un controlador de temperatura del horno y termopares para la lectura de la temperatura en el interior del reactor. Se toman las temperaturas del horno y del reactor, así como de las trampas y los contenedores, para verificar la eficiencia térmica del sistema. Se registran las conversiones de reactivos a productos y se cuantifican las fracciones SLG obtenidas durante el proceso. El pesaje inicial y final permitió la cuantificación de volátiles. Por diferencia con el %peso residual y el %peso de líquido se

determinó el %peso de gases formados. La figura 5.1 muestra una fotografía del sistema de reacción utilizado para la obtención de los productos pirolíticos. Este conformado por el reactor cilíndrico, el sistema de condensación y la recolección de gases no-condensables.

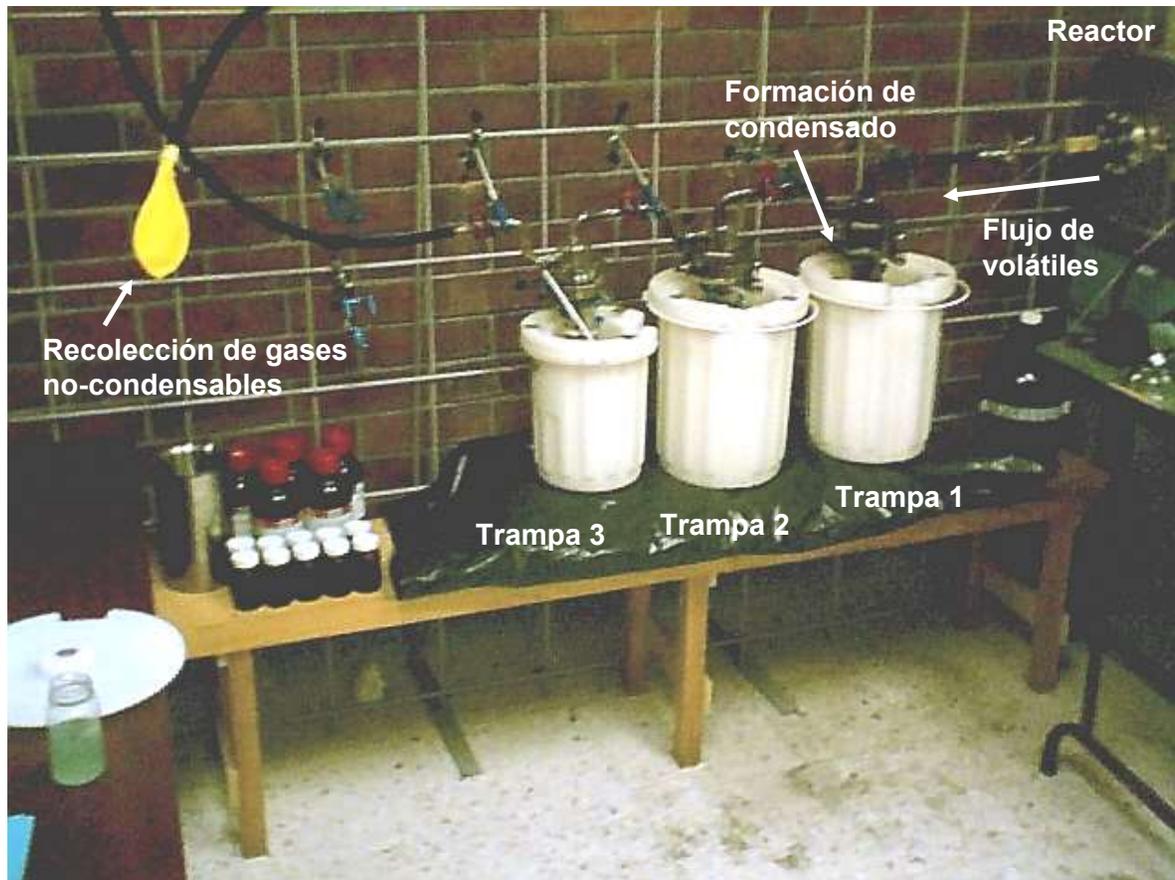


Fig. 5.1: Sistema de reacción, trampas de condensación y sistema de recolección de gases.

La etapa de pirólisis escala banco incluye la cuantificación de fracciones, eficiencia térmica de las trampas, perfiles de temperatura del reactor y del horno y balances globales de materia y energía globales. La Figura 5.2 muestra el diagrama del sistema de pirólisis escala banco con tren de condensación.

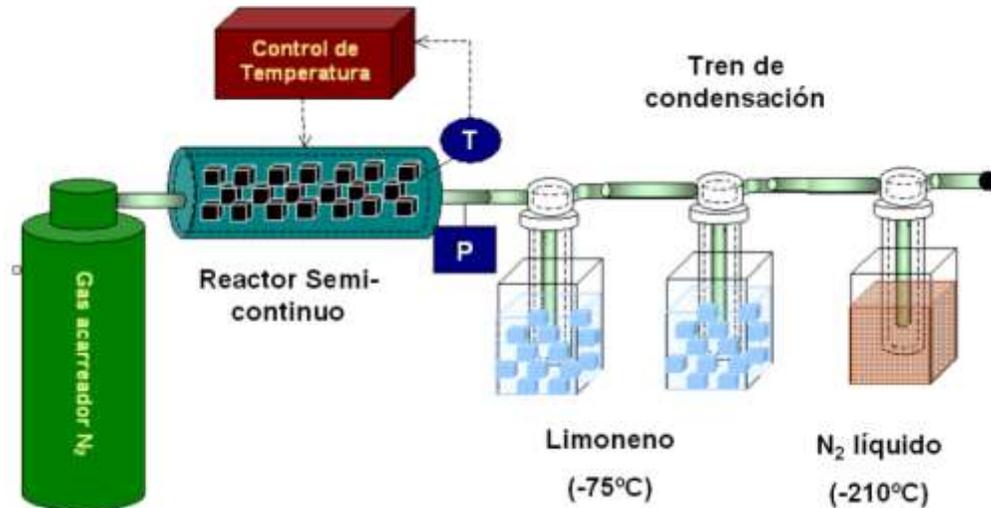


Fig. 5.2: Sistema de Reacción Semi-continuo para la pirólisis escala banco

5.7 Caracterización de productos

Al terminar la etapa de pirólisis escala banco se tomaron muestras de los aceites pirolíticos de cada trampa (Trampa 1, 2 y 3) para ser analizados por Infrarrojo, Cromatografía, análisis elemental DSC y poder calorífico. Además se muestreo el sólido pirolítico residual para poder llevar a cabo la caracterización de los productos, se separó la malla metálica del sólido residual y se recuperó el carbón pirolítico para su caracterización por: BET, Análisis elemental, Poder calorífico y SEM-EDAX. El carbón pirolítico fue pulverizado antes de proceder con el análisis de área superficial y el análisis elemental.

Cada trampa de condensación contiene productos con diferente composición, conteniendo la Trampa 1 los productos líquidos pesados y las Trampas 2 y 3 productos líquidos medios y ligeros, respectivamente. Los productos muy ligeros no fueron condensados, y estos fueron cuantificados como la fracción gaseosa producida. Para identificar y cuantificar los productos en la fracción líquida se utilizaron estándares adecuados y representativos de los productos, y se recurrió al uso de la técnica de Cromatografía de gases.

Además se midió el contenido energético de los líquidos combustibles de cada trampa usando la bomba adiabática.

La fracción líquida es el producto principal y más importante por lo que es necesario maximizar el poder calorífico de este para que el proceso tenga éxito, el poder calorífico se determinó mediante Bomba Calorimétrica y el calor de volatilización por DSC. La fracción sólida es el residuo final del proceso, posee un alto contenido de carbón y un bajo contenido de cenizas, por lo que puede ser utilizado como carbón activado, e inclusive como fuente de energía al ser incinerado. El análisis de área superficial del Carbón pirolítico se realizó por la técnica BET y el poder calorífico, mediante Bomba Adiabática.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se caracterizó el polvo de llantas para conocer las propiedades del material antes de ser procesado. Después se llevó a cabo la Pirólisis de llantas en un reactor semi-continuo para la obtención de los líquidos combustibles y el Carbón Pirolítico residual, para su posterior caracterización mediante diversas técnicas analíticas. En la presente sección se muestran una serie de resultados que se dividen en 5 etapas, las cuales son:

Caracterización de Llantas: Análisis Elemental-Patrón de dispersión de electrones (AE-EDAX), Poder Calorífico, Análisis Aproximado, Cuantificación de Componentes por Termogravimetría, Calorimetría Diferencial de Barrido

Termogravimetría: Velocidad Calentamiento Constante, Velocidad Calentamiento Modulada, Cuasi-Isotermas (Stepwise) e Influencia de Variables de Operación

Cinética de Pirólisis de Llantas: Obtención de Parámetros Cinéticos, Mecanismos y Modelos de Degradación, Simulación y Modelamiento Matemático, Optimización de Parámetros de Modelo

Pirólisis Escala Banco: Rendimiento de Productos, Balances de Materia, Balances de Energía

Caracterización de Productos: Análisis Elemental-Patrón de dispersión de electrones, Poder Calorífico, Área Superficial, Calorimetría Diferencial de Barrido, Infrarrojo, Cromatografía, Potencial de hidrógeno y Termogravimetría Diferencial.

6.1 Caracterización de Llantas

Sabemos que la llanta está compuesta principalmente de Caucho Natural, Caucho Sintético y Negro de Humo, además de algunos aditivos y plastificantes que se añaden durante el proceso de fabricación como son: el Óxido de Zinc, Silicio, Azufre, etcétera. La composición aproximada del polvo de llanta, se determinó mediante Termogravimetría, Análisis Elemental y el Patrón de dispersión de electrones del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

6.1.1 Análisis Elemental y Poder Calorífico

La Tabla 6.1 muestra los resultados del análisis elemental realizado a los principales componentes de la llanta y el polvo de llantas. Las muestras NR (Caucho Natural), SBR (Caucho de Estireno Butadieno) y BR (Caucho de Poli-butadieno) son estándares de caucho (Componente principal de la llanta), caucho natural y sintético. Las muestras PGDY (Polvo de Llanta Goodyear), PEZK (Polvo de Llanta Euzkadi) y PFRS (Polvo de Llanta Firestone) son tres diferentes marcas de llantas para automóvil de pasajeros, analizadas con fines comparativos. PGDY-CBP (Carbón Pirolítico de Llanta Goodyear) y PFRS-CBP (Carbón Pirolítico de Llanta Firestone) productos de la Pirólisis de polvo llantas de cada marca. Cualquier referencia a polvo de llantas en el presente y posteriores capítulos indica el uso de polvo de caucho del piso de llanta marca Goodyear, a menos que se indique explícitamente que es otra marca.

Se observa una variación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y aditivos. Se puede observar que el contenido de carbono e hidrógeno y aditivos, juega un papel muy importante sobre la magnitud del poder calorífico de la llanta. Por ejemplo, el caucho sin vulcanizar, con un alto contenido de hidrógeno y un bajo contenido de aditivos posee un poder calorífico de 44 MJ/kg, en contraste, la mezcla de negro de humo y aditivos (Negro de humo pirolítico) posee el más bajo contenido energético (33 MJ/kg) debido a su contenido elevado de otros componentes inertes. Durante el proceso de fabricación de llantas, el caucho se introduce en un mezclador tipo Banbury, se

añade negro de humo y aditivos, lo cual disminuye el poder calorífico y el costo del producto final.

Tabla 6.1: Análisis Elemental y Poder Calorífico de Llantas y caucho

MUESTRA	C	H	N	S	Otros	GHV, MJ/kg
ESTÁNDARES						
NR	86.7	15.9	0.292	2.05	0.0	44.2
SBR	88.1	13.9	0.141	1.92	0.0	43.6
BR	88.8	15.1	0.077	2.03	0.0	44.8
POLVO DE LLANTA						
PGDY	84.3	8.77	0.663	2.33	3.91	37.6
PEZK	77.4	8.10	0.581	2.25	11.6	-
PFRS	84.8	7.51	0.610	-	7.10	-
NEGRO DE HUMO PIROLÍTICO (CBP)						
PGDY-CBP	75.7	8.34	0.32	2.02	13.6	34.1
PFRS-CBP	88.66	0.00	0.34	-	11.00	-

C = Carbono, H = Hidrógeno, N = Nitrógeno, S = Azufre, GHV = Poder calorífico en Bruto: CBP = Carbón Piroclítico

Diversos autores han reportado datos que concuerdan con los resultados obtenidos para poder calorífico y Análisis Elemental de polvo de llantas, reportados en el presente trabajo. Chen y col. (2001) encontraron un valor de poder calorífico de polvo de llantas de aproximadamente 33 MJ/kg, Huang y col. (2003) encontraron un valor de 37.3 MJ/kg para este mismo residuo, este último muy aproximado al valor obtenido en el presente trabajo (37.6 MJ/kg). Trabajos anteriores reportan bajos niveles de azufre (menores 2%p), alto contenido de carbono (77 a 85%p), un contenido de hidrógeno entre 6 y 9%p y cantidades traza de otros componentes (González y col., 2001; Senneca y col., 1999; Williams y col., 2003).

6.1.2 Patrón de dispersión de electrones SEM-EDAX de Polvo de llantas

Se realizaron mediciones del patrón de dispersión de electrones usando el Microscopio electrónico de Barrido (SEM). Los análisis confirman la presencia de Silicio, Azufre, Zinc, Oxígeno y Carbono, con señales más pronunciadas para el Carbono, Azufre Silicio y Zinc. El oxígeno presente en la muestra se atribuye al contenido de Óxidos de Silicio y Zinc utilizados como aceleradores

de vulcanización y agentes estabilizadores. La figura 6.1 muestra el patrón de dispersión de electrones para el polvo de llantas (PGDY.- Llanta para automovil de pasajeros marca Goodyear). No se ha reportado en literatura, estudios de dispersión de electrones (EDAX-SEM) para la identificación de elementos en llantas usadas.

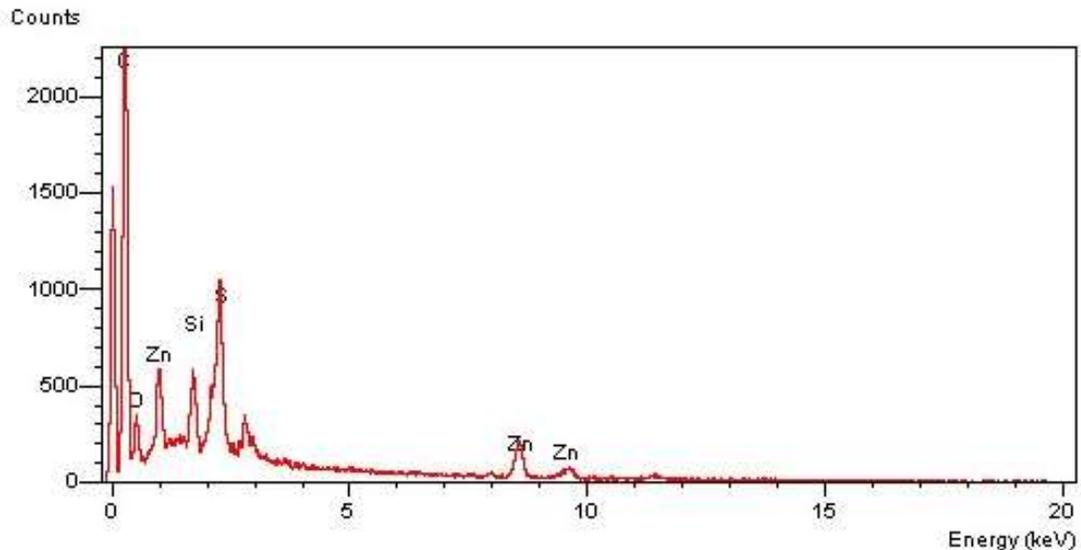


Fig. 6.1: Patrón de dispersión de electrones por SEM de polvo de llantas PGDY

6.1.3 Análisis Aproximado de Polvo de llantas

Se utilizó el equipo de termogravimetría para realizar un análisis de composición, con el fin de determinar el contenido de volátiles totales, volátiles medios y volátiles ligeros, material combustible y contenido de cenizas. Se utilizó el estándar ASTM E 1131-03 para el Análisis de Composición por Termogravimetría. El análisis fue realizado bajo las siguientes condiciones de operación: flujo de gas nitrógeno de 100 mL/min, velocidad de calentamiento constante de 20°C/min y un peso inicial de muestra de 5.5 mg de polvo de llanta. Los resultados del análisis son mostrados en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Análisis de composición aproximada por TGA (ASTM E 1131-03)

Fracción	Contenido (%peso)	Tinicial (°C)	Tfinal (°C)
Volátiles ligeros (MVL)	12.79	33.59	325.2
Volátiles pesados (MVP)	53.04	325.2	550.2
Material Combustible (CBP)	29.79	550.2	709.9
Cenizas (CZS)	4.37	709.9 ^a	994.9

Tfinal - Tinicial = Intervalo de temperatura analizado para evaluar el cambio de peso del material
^a Temperatura de cambio de gas Nitrógeno a Oxígeno, para cuantificar cenizas por combustión del carbón pirolítico residual.

Leung y Wang (1998) realizaron un análisis aproximado de caucho de llantas, presentando un contenido de material volátil de 64.2%p, 27.8%p de Material combustible, 7%p de Cenizas y 1%p de humedad. El análisis próximo obtenido en el presente trabajo indica un menor contenido de cenizas y un mayor contenido de volátiles 65.8%p (MVP+MVL, ver tabla 6.2). Los resultados son similares, pero el contenido de cenizas es menor por lo que el procesamiento del material utilizado en el presente trabajo obtendrá un producto más puro.

6.1.4 Identificación y Cuantificación de Componentes de llanta por TGA

Se realizaron experimentos de Termogravimetría en modo dinámico (Rampas) y en modo Cuasi-isotérmico (TG/DTG-SW) para la identificación y cuantificación de componentes. Se utilizaron estándares de caucho NR-SBR-BR para la identificación de picos de degradación. En termogravimetría cada pico de degradación corresponde a una etapa de volatilización y cada uno se manifiesta a una temperatura característica de la reacción. Las curvas TG/DTG para la pirólisis de llantas por el método de Rampas se muestran en la Figura 6.2. Los resultados de termogravimetría para el polvo de llantas y estándares a una velocidad de calentamiento de 20°C/min flujo de gas acarreador (N₂) de 100 mL/min y peso de muestra se presentan en la Tabla 6.3.

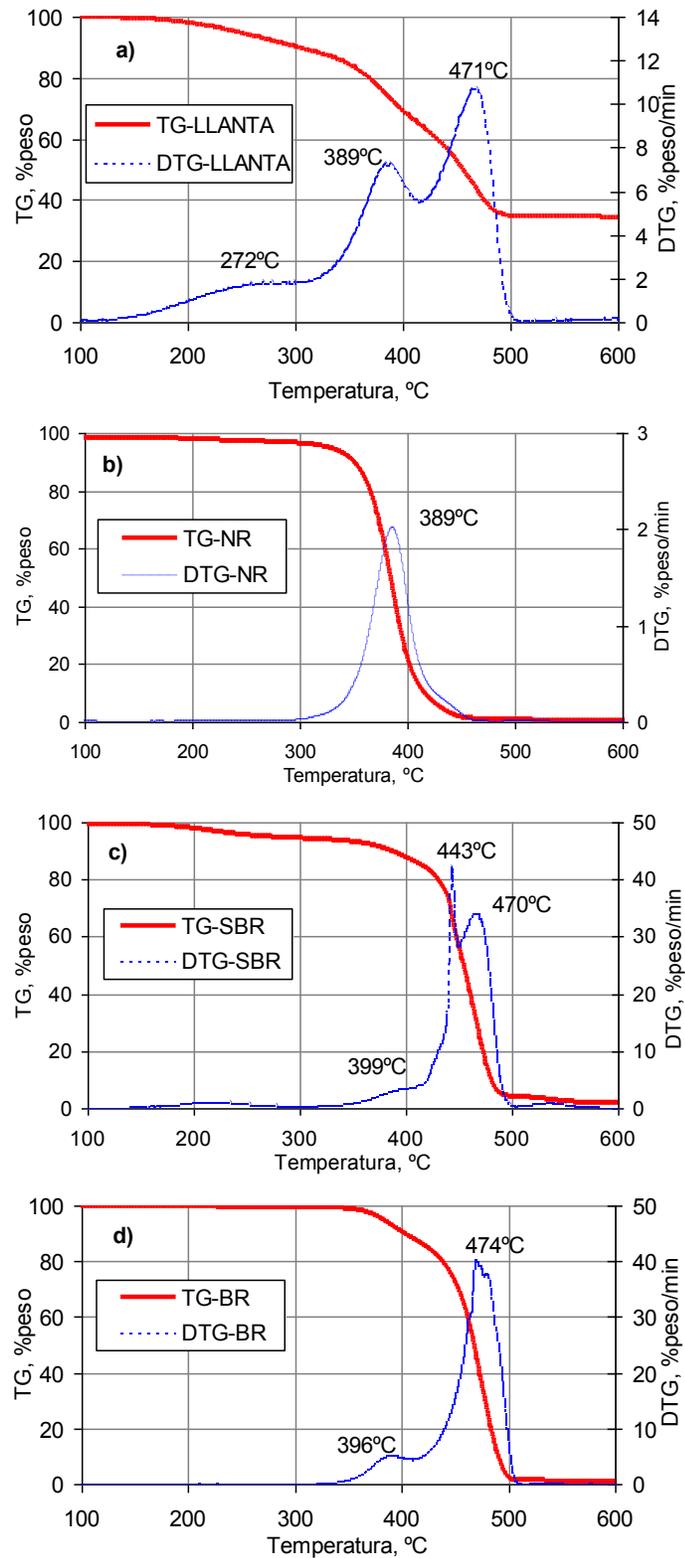


Fig. 6.2: Curvas TG-DTG para la Pirólisis de a) Llantas, b) NR, c) SBR y d) BR a 20 °C/min, flujo de gas acarreador N₂ a 100 mL/min.

Tabla 6.3: Temperaturas de pico máximo para la Pirólisis de llantas TGA, presente trabajo

Compuesto	TPK1	TPK2	TPK3
Llanta-PGDY	272 ^a	389 ^b	471
NR-STD	-	389	-
SBR-STD	-	399	443 ^d / 470
BR-STD	-	396	474

TPKi = Temperatura de pico para la etapa i-ésima en correspondencia con los picos de degradación del polvo de llantas, °C

^a Volatilización de Plastificantes. ^b Degradación de NR. ^c Mezcla de componentes ^d Este pico no se observa en la curva DTG-Llanta

Se observa un pico en la curva DTG de llanta a 272°C asignado a la volatilización de plastificantes, el segundo pico a 389°C se presenta principalmente debido a la degradación del NR, pero existen pequeñas contribuciones del BR a 396°C y el SBR a 399°C. No se puede asignar claramente el último pico de degradación a algún componente, aunque queda descartado el NR por no presentar más picos de degradación, por lo tanto este pico se asigna a la degradación de una mezcla de dos componentes: SBR-BR.

Sin embargo, se puede observar un pico pronunciado a 443°C para el SBR que no se presenta en la curva DTG del BR. Jin y col. (2003) reportan 430°C para la temperatura pico de la degradación de Poli-estireno a 10°C/min y mencionan que la mayor fracción de productos líquidos a esta temperatura es el monómero: estireno. De estos resultados se concluye que el pico de degradación presente a 443°C para la degradación del SBR corresponde con la producción de estireno.

Leung y Wang (1998) analizaron polvo de llantas por termogravimetría utilizando condiciones similares a las del presente trabajo y obtuvieron una señal pico a 381 °C similar al pico a 380°C obtenido en el presente trabajo, sin embargo, los autores observaron un tercer pico de degradación a 450°C que se diferencia significativamente de la señal presente a 460°C. La diferencia en esta señal puede ser debido a la diferencia en el contenido de caucho sintético (SBR/BR).

Tabla 6.4: Temperaturas de pico máximo para la Pirólisis de llantas TGA, literatura

Referencia	Material	Diámetro de partícula	Peso de muestra	HR	TPK1	TPK2	TPK3
Trabajo Actual, 2005	Polvo de llanta	0.250 mm	5-6 mg	10	256	380	460
Leung y Wang, 1998	Polvo de llanta	0.35-0.42 mm	8 mg	10	-	381	450
Yang y col., 1993	NR	-	4-8 mg	10	245	376	-
	SBR				267	-	450
	BR				245	379	465
Yang y col., 1993	NR/SBR (50/50)	-	4-8 mg	10	252	383	441
	NR/BR (50/50)				247	376	454
	BR/SBR (50/50)				280	-	464
Yang y col., 1993	Aceite/NR/SBR/BR (22/31/22/25)	-	4-8 mg	10	269	381	454
Chen y col., 1997	SBR	-	8-10 mg	10	-	-	483
Lin y col., 1996	BR	-	-	7	-	387	467

TPK_i = Temperatura de pico para la etapa i-ésima, °C : HR = Velocidad de Calentamiento, °C/min. NR = Caucho Natural, SBR = Estireno-Butadieno, BR = Poli-Butadieno.

Se analizó la muestra de polvo de llantas en modo cuasi-isotérmico a 20°C/min y con parámetros de entrada y salida de modo isotérmico E/S=1.0/0.01, en ambiente de Nitrógeno con un flujo de gas acarreador de 100 mL/min. Ver 5.5.- Caracterización por Termogravimetría. Las curvas TG/DTG obtenidas en modo Cuasi-isotérmico (TG/DTG-SW) exhiben 6 picos de degradación principales para la pirólisis de polvo de llantas, que coinciden con el modelo de 6 reacciones presentado por Leung y Wang (1999). Los picos de degradación de polvo de llanta corresponden a la volatilización de plastificantes (pico 1 y 2), degradación del caucho natural NR (pico 3 y 4) y degradación de caucho sintético y natural BR-NR-SBR (pico 5 y 6). Sus curvas TG y DTG para polvo de llantas y estándares son mostradas en la Figura 6.3.

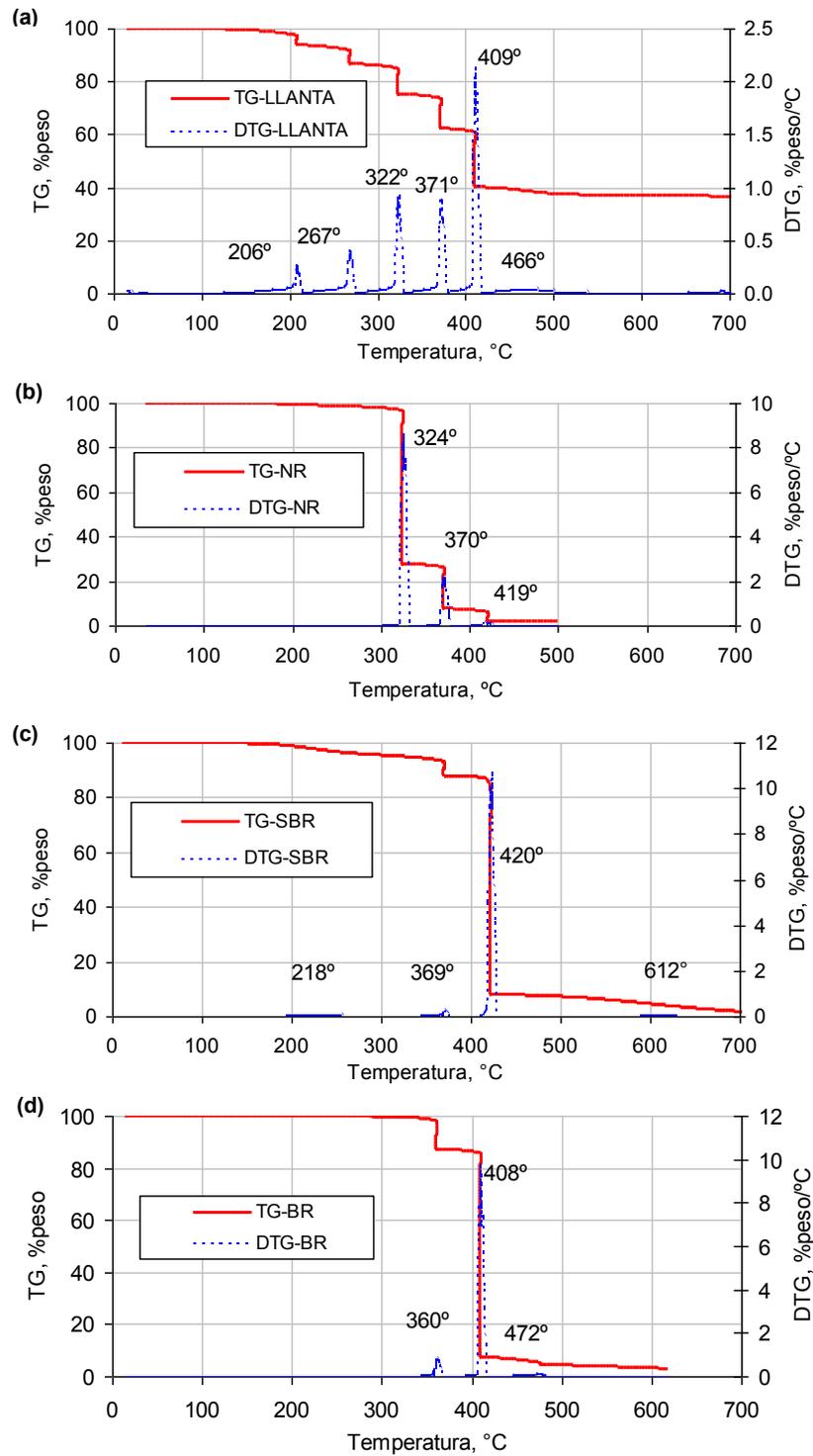


Fig. 6.3: Curvas TG/DTG-SW para la Pirólisis de a) Llantas, b) NR, c) SBR y d) BR a 20°C/min, N₂ con parámetro E/S = 1.0/0.01

La Tabla 6.5 resume las temperaturas de degradación en modo cuasi-isotérmico para la pirólisis de llantas, caucho natural, estireno butadieno y poli-butadieno.

Tabla 6.5: Identificación de temperaturas pico en pirólisis de llantas por DTG/SW

Compuesto	T _{PK,1}	T _{PK,2}	T _{PK,3}	T _{PK,4}	T _{PK,5}	T _{PK,6}	T _{PK,7}
Llanta-PGDY	206 ^a	267 ^a	322 ^b	371 ^e	409 ^c	466 ^d	^e
NR-STD	-	-	324	370	419	-	-
SBR-STD	-	-	-	369	420	-	612
BR-STD	-	-	-	360	408	472	-

T_{PK,i} = Temperatura de pico para la etapa i-ésima, °C ^a Volatilización de Plastificantes. ^b Degradación de NR. ^c Degradación de BR ^d Mezcla de componentes ^e No se detectó el pico de degradación a 612 °C en la muestra de llanta, pero existe una pequeña pérdida de peso en esta zona, que podría corresponder a una pequeña fracción de este compuesto.

En ella se observa, primero, la ausencia de los primeros dos picos (206 y 267°C) para el NR, SBR y BR, esto debido a que las muestras presentan un contenido nulo de plastificantes y aditivos, son elastómeros puros. En seguida, se presenta un pico a 324°C para el NR que corresponde con el tercer pico de degradación de la llanta (322°C Curva DTG-Llanta). El cuarto pico de llanta (371°C) es asignado a la descomposición del NR (370°C), pero el SBR (369°C) se encuentra muy cercano, por lo que no puede ser descartado. El quinto pico de llanta (409°C) es asignado a la mezcla SBR-BR (408°C). Por último, el sexto pico de llanta (466°C) es asignado a la degradación del BR (472°C), ya que el NR no presenta picos por encima de 410°C y el SBR presenta un pequeño pico a temperaturas mayores a 600°C.

Partiendo de los resultados anteriores, podemos observar en la Figura 6.4, dos primeros picos con una pérdida de 6 y 7 %peso (Plastificantes). El tercer pico con un 9 %peso corresponde al NR y el cuarto pico coincide con la degradación de una mezcla de los tres componentes 13 %peso (NR-SBR-BR). El quinto pico, con un 22 %peso corresponde principalmente a la mezcla NR-SBR con una fracción de BR. La caída de peso final del 2 % corresponde a la

degradación del BR. El residuo final 35 %peso, corresponde a carbón fijo con un contenido de cenizas del 6 %peso, determinado por termogravimetría en ambiente oxidante.

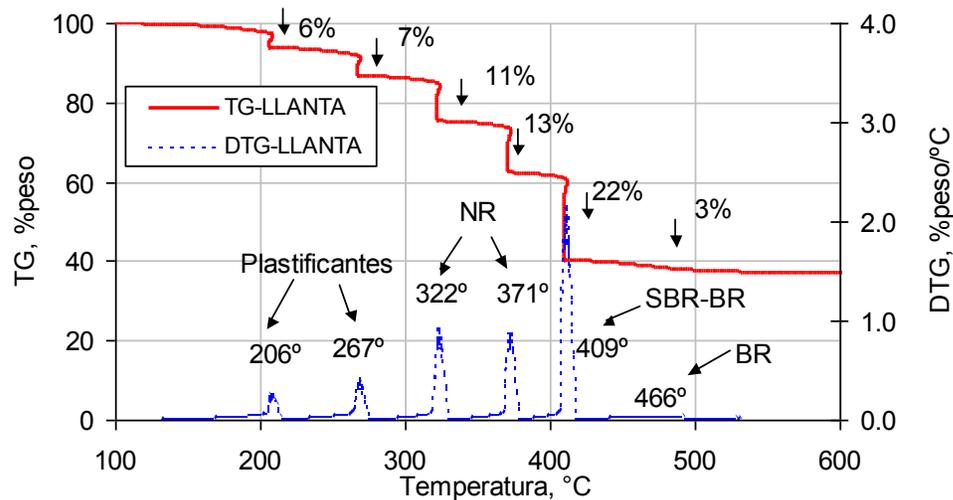


Fig. 6.4: Identificación y cuantificación final por método de cuasi-isotermas

Cabe señalar que el estudio termogravimétrico en modo cuasi-isotérmico (Step Wise™) fue de gran utilidad para la selección de un modelo cinético final. Este método de calentamiento no ha sido reportado por otros investigadores y fue de gran utilidad para la selección de un modelo cinético adecuado para la degradación de materiales, el uso de este es una aportación importante del presente trabajo.

6.1.5 FTIR/ATR de Polvo de llantas

Se analizaron análisis Infrarrojo de dos diferentes muestras de llanta en polvo (PGDY y PEZK) y se concluyó que las dos muestras son iguales, ya que las señales son las mismas en ambos casos (Tabla 6.5). Se decidió que la experimentación se realizara en gran parte solo con polvo de llanta Goodyear, con el fin de disminuir el número de pruebas experimentales a realizar y que de realizarse arrojarían los mismos resultados sin diferencia significativa. La Tabla

6.5 muestra las principales señales detectadas por el equipo de infrarrojo en el intervalo de longitud de onda de 600 a 4000 cm^{-1} .

Tabla 6.6: Identificación de señales detectadas por FTIR-ATR para polvo de llantas

Compuesto	Longitud de onda													
BR-Aldrich	3070	2916	2840	-	1640	-	1437	-	967	911	-	-	724	679
NR-Aldrich	3025	2961	2850	-	1664	-	1449	1376	-	-	888	836	-	572
SBR-Aldrich	3020	2921	2850	1710	-	1602	1452	-	967	911	-	-	759	699
Llanta-PGDY	3022	2925	2856	1708	1642	1601	1456	1376	966	908	-	814	751	698
Llanta-PEZK	-	2924	2859	1710	1643	1603	1454	1375	966	-	886	816	751	699

* Los picos principales de caucho NR-SBR-BR han sido resaltados mostrando la identificación de los picos en las muestras Llanta-PGDY y Llanta-PEZK

Con el fin de comprobar la presencia del SBR en la muestra de polvo de llanta se realizaron análisis FTIR/ATR de las muestras PGDY y PEZK para después ser comparados con estándares de Infrarrojo de Aldrich. En las muestras PGDY y PEZK se presentan 13 y 14 picos principales, respectivamente. Estos picos corresponden con los diferentes tipos de caucho. Al observar el pico de 1708-1710 cm^{-1} se muestra que el único elastómero que presenta esta señal es el SBR (1710 cm^{-1}) lo mismo sucede con el pico 1601-1603 cm^{-1} (SBR = 1602 cm^{-1}).

Por otro lado se muestra que el pico 1642-1643 cm^{-1} para polvo de llantas coincide con el pico del BR a 1640 cm^{-1} y el pico de la muestra de Llanta-PEZK a 886 cm^{-1} es muy parecido al de 888 cm^{-1} para el NR. La mayoría de las señales de polvo de llantas puede ser asignada a uno o más picos presentados para los estándares. Los espectros de infrarrojo de polvo de llantas de dos diferentes marcas (PEZK-Euzkadi y PGDY-Goodyear) muestran que no existe diferencia significativa entre las señales identificadas.

La figura 6.5 muestra el espectro infrarrojo de polvo de llantas de dos marcas PEZK (Euzkadi) y PGDY (Goodyear). Se observa las mismas señales en ambas curvas (PGDY vs. PEZK), éstas corresponden a grupos metilo, alquenos y aminas, estas últimas utilizadas como agentes antioxidantes y aceleradores de vulcanización. La llanta es una mezcla de hidrocarburos bien definida, cuyos grupos funcionales pueden ser observados en el espectro infrarrojo. En el análisis infrarrojo fueron identificados dobles enlaces, grupos metilo y aminas. Esto debido a que el compuesto llanta está formado por butadieno, estireno e isopreno y algunos otros compuestos menores como aminas, amidas y otros agentes vulcanizantes.

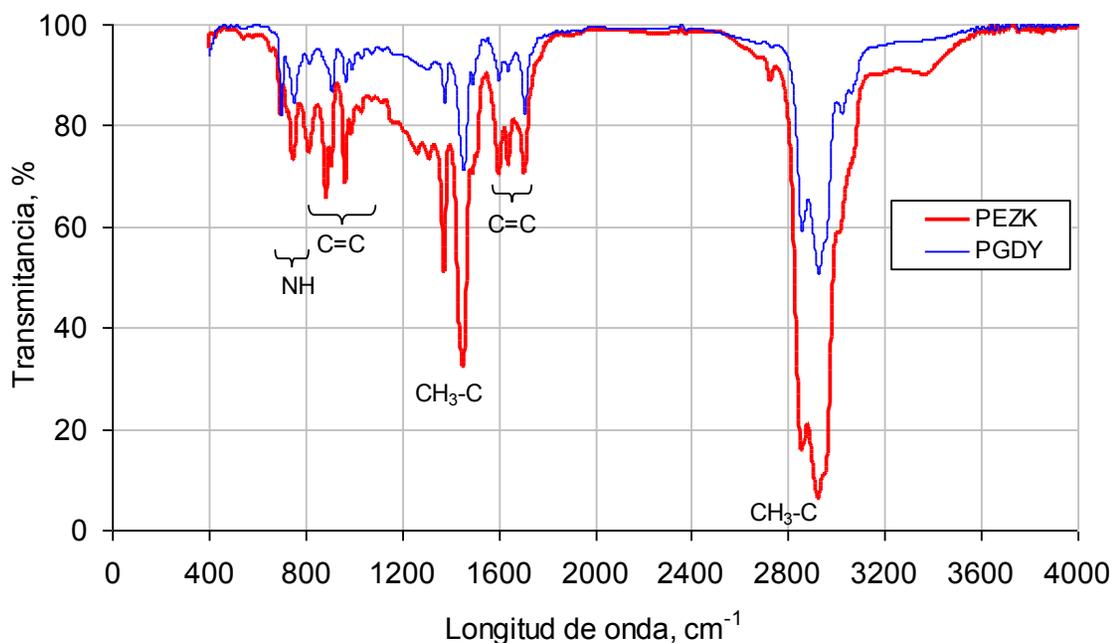


Fig. 6.5: Espectro FTIR de polvo de llantas. Muestras: PGDY y PEZK

6.1.6 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido de llantas

La técnica de calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis térmico que mide los cambios de flujo energético ganado o perdido por un material sometido a un programa de temperatura en un ambiente controlado. Un pico endotérmico se manifiesta como una señal de cambio negativa y un

pico exotérmico se manifiesta como una señal de cambio positiva en la curva DSC (Flujo calorífico vs. Temperatura). Se realizaron mediciones experimentales por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) a 10°C/min, flujo de nitrógeno a 50mL/min y peso inicial de 6.7 mg.

Las curvas DTG (%peso/min vs. Temperatura) y DSC (Flujo Calorífico vs. Temperatura) son mostradas en la figura 6.6. Se puede observar un pico endotérmico a 259°C en la curva DSC, este pico es asignado a la volatilización de plastificantes y aditivos embebidos en el seno del caucho, como se puede observar en la curva DTG. Por encima de 250°C se aprecia un pico exotérmico en la curva DSC posiblemente debido al desprendimiento de gases calientes producto del proceso de volatilización y su salida del equipo DSC hacia el exterior del horno.

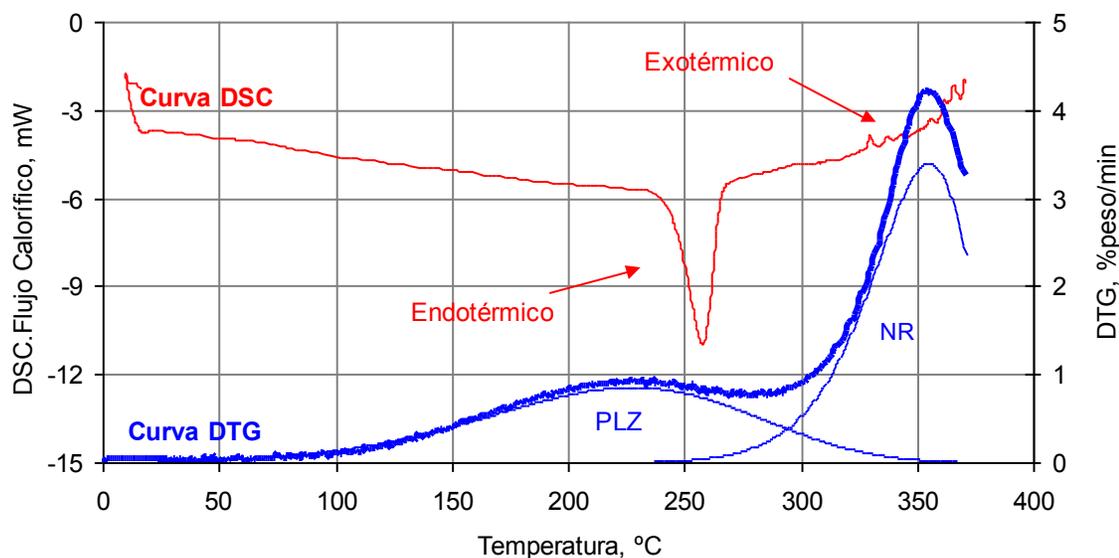


Fig. 6.6: Curvas DTG-DSC para la pirólisis de polvo de llantas en ambiente N₂ a 10 °C/min

De la integración numérica del pico endotérmico en la curva DSC, por el método de trapecio, se obtiene el calor de vaporización de plastificantes y aditivos a 250°C (Etapa 1). Debido a limitaciones técnicas del equipo DSC, la muestra solamente se analizó en el intervalo de 0 a 370°C.

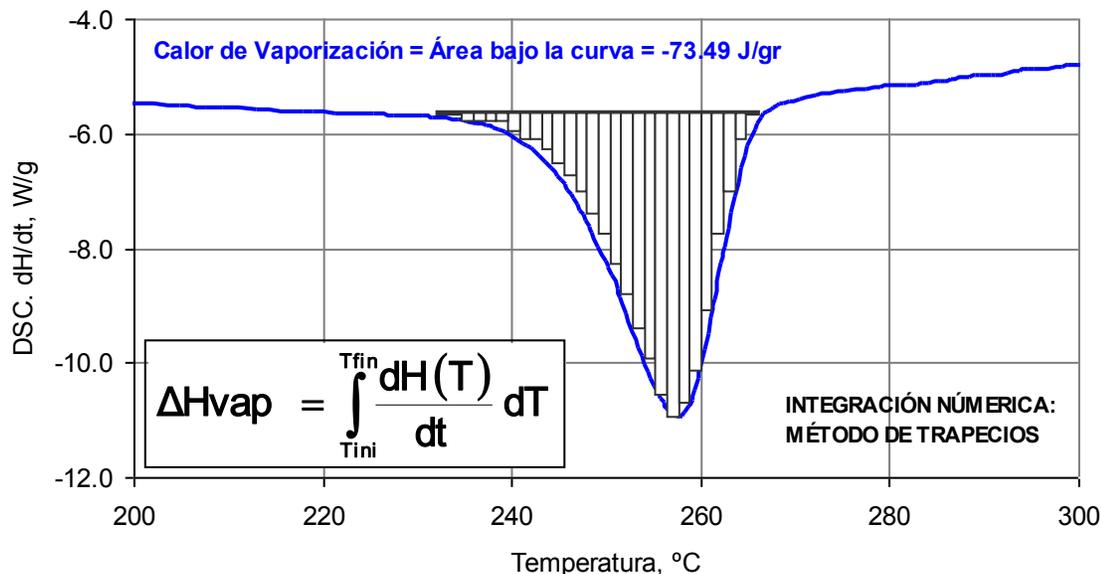


Fig. 6.7: Integración de curva DSC estimar la Entalpía de vaporización a 10°C/min en N₂

Los datos de Capacidad calorífica y entalpía de reacción por encima 370°C fueron tomados de literatura, para realizar el balance de energía final (como se indica en la sección 6.4.3, “Balances de energía”).

6.2 Termogravimetría-Termogravimetría Diferencial (TG-DTG)

La muestra de polvo de llanta fue analizada por termogravimetría en diferentes modos de calentamiento para conocer los perfiles de degradación, el contenido de cada componente de la muestra y la influencia de variables de operación sobre el proceso de degradación térmica de llantas. Se utilizaron los diferentes modos de calentamiento del equipo TGA para analizar el efecto del uso de cada método sobre las curvas TG-DTG.

6.2.1 Método: Velocidad de Calentamiento Constante

Las curvas de pérdida de peso TG/DTG fueron grabadas en función de la temperatura. La Figura 6.8 presenta las curvas TG a diferentes velocidades de

calentamiento, en ella se puede observar el desplazamiento de las curvas hacia mayores temperaturas con el aumento en la velocidad de calentamiento, esto puede interpretarse como efectos negativos de transferencia de calor sobre el proceso de degradación y mayores temperaturas para obtener el mismo grado de conversión.

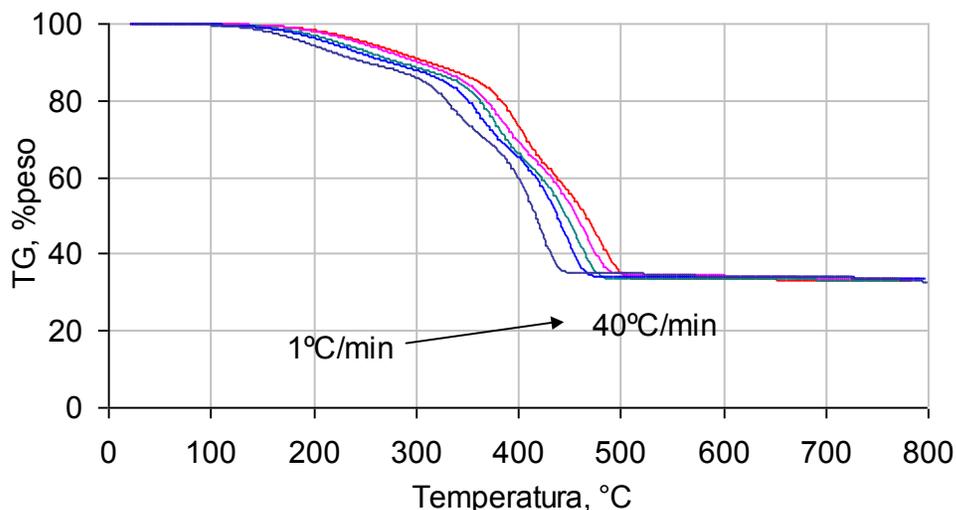


Fig. 6.8: Curvas TG para la pirólisis de llantas a diferentes velocidades de calentamiento (1,5,10,20 y 40°C/min) en ambiente de nitrógeno, flujo de gas 100 mL/min, peso 5.5 mg

Las curvas TG se muestran de izquierda a derecha de menor a mayor velocidad de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40 °C/min). Las temperaturas iniciales y finales, así como las temperaturas de máxima velocidad de descomposición para diferentes velocidades de calentamiento, se muestran en la Tabla 6.7. La temperatura inicial se encuentra en el rango de 120 a 152°C y la temperatura final entre 455 y 520°C, estos parámetros tienen una variación importante con la velocidad de calentamiento.

Tabla 6.7: Resultados TGA de pirólisis de llantas a diferentes velocidades de calentamiento

HR	TP ₁	TP ₂	TP ₃	W _R	T _I	T _F
1	205	339	425	33	120	455
5	235	368	449	33	124	486
10	256	380	460	33	125	495
20	268	392	471	33	150	500
40	288	404	481	33	152	520

HR = Velocidad de Calentamiento, °C/min; TP₁, TP₂ y TP₃ son las Temperaturas pico en las etapas 1, 2 y 3 respectivamente en °C; T_I es la Temperatura de inicio del proceso, en °C; T_F es la Temperatura final del proceso en °C y W_R es el peso de Residuo final, en %peso.

La descomposición de llantas exhibe tres etapas principales de degradación (Figura 6.9), las cuales se definen por sus picos máximos de degradación. Estos resultados coinciden con los de múltiples investigadores que han estudiado el proceso de pirólisis escala laboratorio (Termogravimetría) los cuáles presentan tres etapas de degradación en modo de termogravimetría dinámica (Chen y col., 2001, Conesa y col., 1997).

La primera etapa se presenta entre 120 y 320°C con un pico máximo a 256°C. La segunda etapa ocurre entre 280 y 440°C con un pico máximo a 380°C. La tercera etapa se encuentra entre 400 y 520°C con un pico a 460°C. Los resultados son similares a los reportados por otros autores (Leung y Wang, 1999; Yang y col., 1993). La Pirólisis de llantas a presión atmosférica da como resultado la formación de 67 %peso de volátiles y 33 %peso de sólido residual.

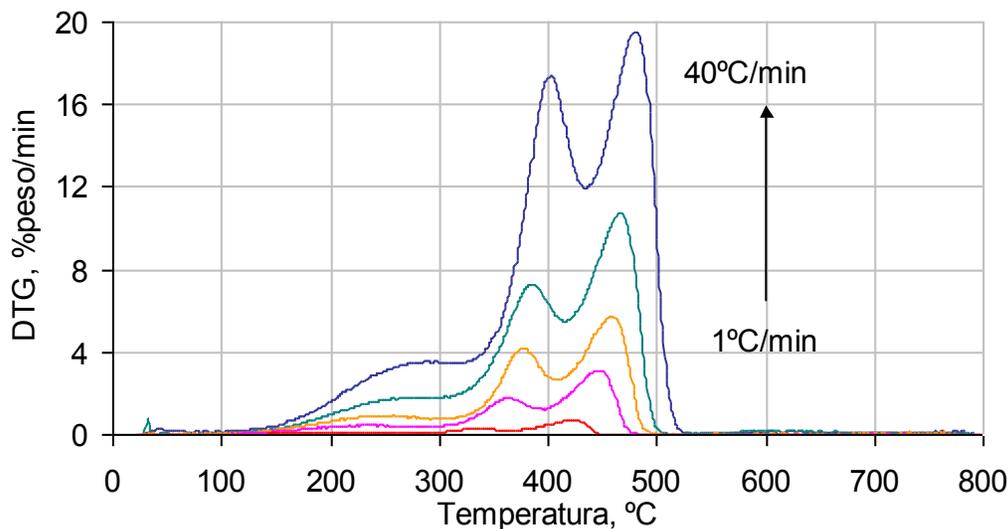


Fig. 6.9: Curvas DTG para la pirólisis de llantas a diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40°C/min) en ambiente N₂, flujo de gas 100 mL/min, peso 5.5 mg

En la figura 6.9 se puede observar la influencia de la velocidad de calentamiento sobre las curvas DTG. La velocidad de degradación de polvo de llantas aumenta proporcionalmente con la velocidad de calentamiento, ya que el tiempo de residencia dentro del reactor disminuye. Por lo anterior es un parámetro de operación muy importante que hay que tomar en cuenta.

Las curvas DTG se muestran de arriba a abajo de menor a mayor velocidad de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40 °C/min). Con este método podemos identificar la volatilización de aditivos y plastificantes, además de la degradación de caucho natural y caucho sintético (SR: SBR+BR), pero no podemos diferenciar entre el caucho de poli-butadieno (BR) y el caucho de estireno-butadieno (SBR).

Por lo anterior, es necesaria la utilización del método de Cuasi-isotermas. Una de las principales contribuciones del presente trabajo es la identificación y cuantificación de los componentes BR y SBR mediante este método, así como la separación de componentes principales en llanta.

6.2.2 Método: Cuasi-Isotermas o StepWise

Se midió el contenido en peso de cada componente en la muestra, utilizando el método de Cuasi-Isotermas (StepWise, SW) a una velocidad de calentamiento máxima de 20°C/min en ambiente de N₂, con parámetros de entrada/salida de isoterma = 1.0/0.01 obteniendo una buena definición de picos de degradación para el polvo de llantas.

Los resultados en modo Cuasi-isotérmico se muestran en la figura 6.10. La pérdida de peso entre 100 y 700°C es asignada al proceso de pirólisis de la muestra y la pérdida entre 700 y 800°C es por combustión del residuo pirolítico en ambiente oxidante (O₂).

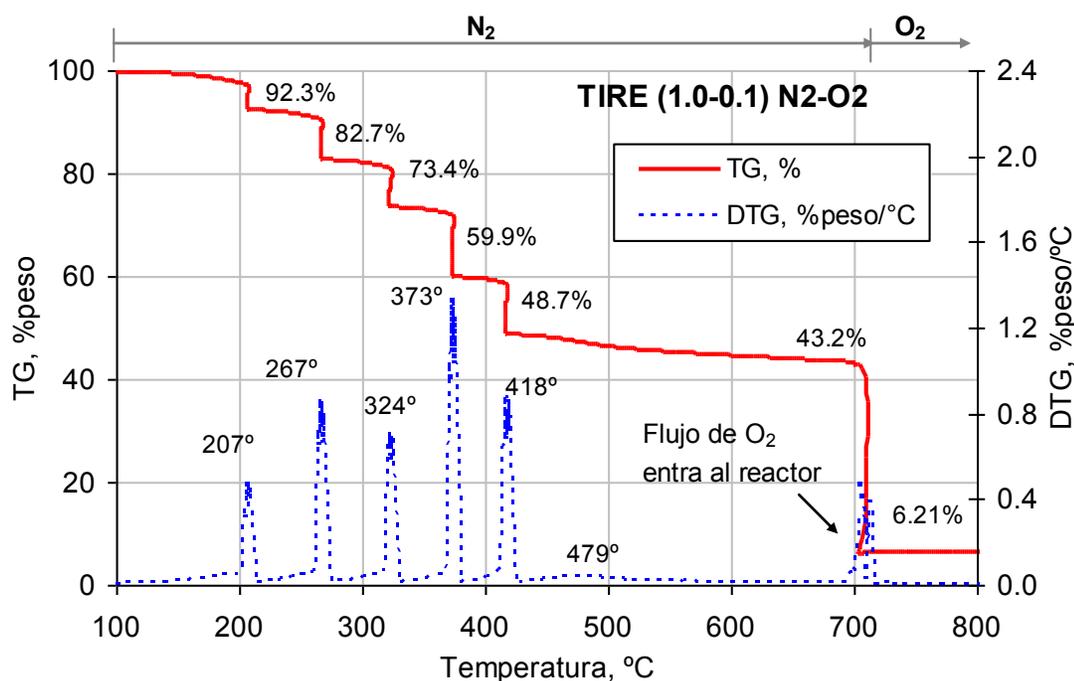


Fig. 6.10: Curvas TG-DTG para polvo de llantas por el Método de Cuasi-Isotermas

En este análisis se pueden observar 6 etapas de degradación pirolítica entre 100 y 600°C debido a la volatilización de plastificantes y aditivos, y a la degradación del material de caucho (NR, SBR y BR). En esta prueba en particular se introdujo un flujo de oxígeno al horno para cuantificar el contenido

de material combustible y cenizas, como lo indica el estándar ASTM para análisis de composición por termogravimetría.

Yang y col. (1993) explican que el aceite utilizado como plastificante para los diferentes tipos de caucho no es el mismo, sino que cambia dependiendo del material. Proponen la presencia de solo dos tipos diferentes de plastificantes, nafténico para el NR-BR y aromático para el SBR. Los autores indican una composición aproximada de 22/31/22/25 para los componentes Aceite/NR/SBR/BR. Del gráfico anterior podemos distribuir cada pico de la siguiente manera 17/14/16/10/37 (Aceite/NR/SBR/BR/CBP). Si sustraemos el Negro de humo (CBP) de la base total de la llanta, la distribución resulta en: 30/24/28/18, aproximada al resultado obtenido por Yang y col. La diferencia en resultados radica en el método de cuantificación.

Cabe señalar que la pérdida de peso de la cuarta etapa fue distribuida entre los tres componentes (NR/SBR/BR), ya que no existe una total separación de este pico. Lo anterior puede ser debido a que las familias de compuestos producidas de la degradación de cada caucho son muy similares, aunque provienen de compuestos diferentes (NR: Poli-isopreno, SBR: Estireno-Butadieno, BR: Poli-butadieno).

Yang y col. utilizaron la simulación de las curvas DTG suponiendo la composición de la llanta y simulando la curva DTG real, en cambio el presente trabajo utilizó directamente el método de cuasi-isotermas que resultó en una muy buena exactitud que debería ser explotada en la búsqueda de mecanismos de degradación y la determinación del contenido de diferentes componentes de residuos sólidos.

6.2.3 Influencia de Variables de Operación del equipo TGA

Existen tres variables principales que influyen sobre la velocidad de degradación de un material, las cuales son: peso de muestra, tamaño de

partícula y flujo de gas acarreador. Se analizaron estas tres variables, encontrando los resultados que se muestran a continuación.

Peso de muestra: Las pruebas de pirólisis de llanta para analizar la influencia del tamaño de partícula fueron realizadas bajo las siguientes condiciones de operación:

Prueba	W₀	D_p	F_G	HR
1.- 1 mg	1.108 mg	0.250 mm	100 mL/min	20 °C/min
2.- 20 mg	20.187 mg	0.250 mm	100 mL/min	20 °C/min

El abatimiento de la velocidad de degradación es debido al impedimento de las capas superiores de caucho al libre Flux de plastificantes hacia el exterior de la fase sólida. La Figura 6.11a muestra el efecto del peso inicial de muestra sobre la velocidad de volatilización de plastificantes, se puede observar claramente que la primera etapa de degradación del material es desplazada hacia mayores temperaturas debido a un aumento en el peso inicial de muestra.

Tamaño de partícula: Las pruebas de pirólisis de llanta para analizar la influencia del tamaño de partícula fueron realizadas bajo las siguientes condiciones de operación:

Prueba	W₀	D_p	F_G	HR
1.- Polvo	20.187 mg	0.250 mm	100 mL/min	20 °C/min
2.- Trozo cúbico	22.759 mg	10 mm	100 mL/min	20 °C/min

Existe un efecto marcado del tamaño de partícula sobre el proceso de degradación. La curva DTG muestra un desplazamiento significativo de la temperatura inicial y final ~30°C, como se puede observar en la Figura 6.11b. Es posible observar claramente un incremento en la velocidad de degradación de las etapas 2 y 3. Cabe señalar que este aumento en la velocidad de

degradación por encima de los 360°C, se debe a que es cuando el caucho comienza su proceso de degradación, cuando los plastificantes son desprendidos del seno de la fase sólida.

Flujo de gas Acarreador: Las pruebas de pirólisis de llanta para analizar la influencia del flujo de gas acarreador fueron realizadas bajo las siguientes condiciones de operación:

Prueba	W₀	D_p	F_G	HR
1.- 80 mL/min	5.068 mg	0.250 mm	80 mL/min	20 °C/min
2.- 200 mL/min	5.018 mg	0.250 mm	200 mL/min	20 °C/min

El efecto causado por el flujo de gas acarreador puede ser observado en la Figura 6.11c. El aumento en el flujo de gas acarreador mejora la separación entre etapas de degradación de cada componente y un mayor rendimiento final de volátiles.

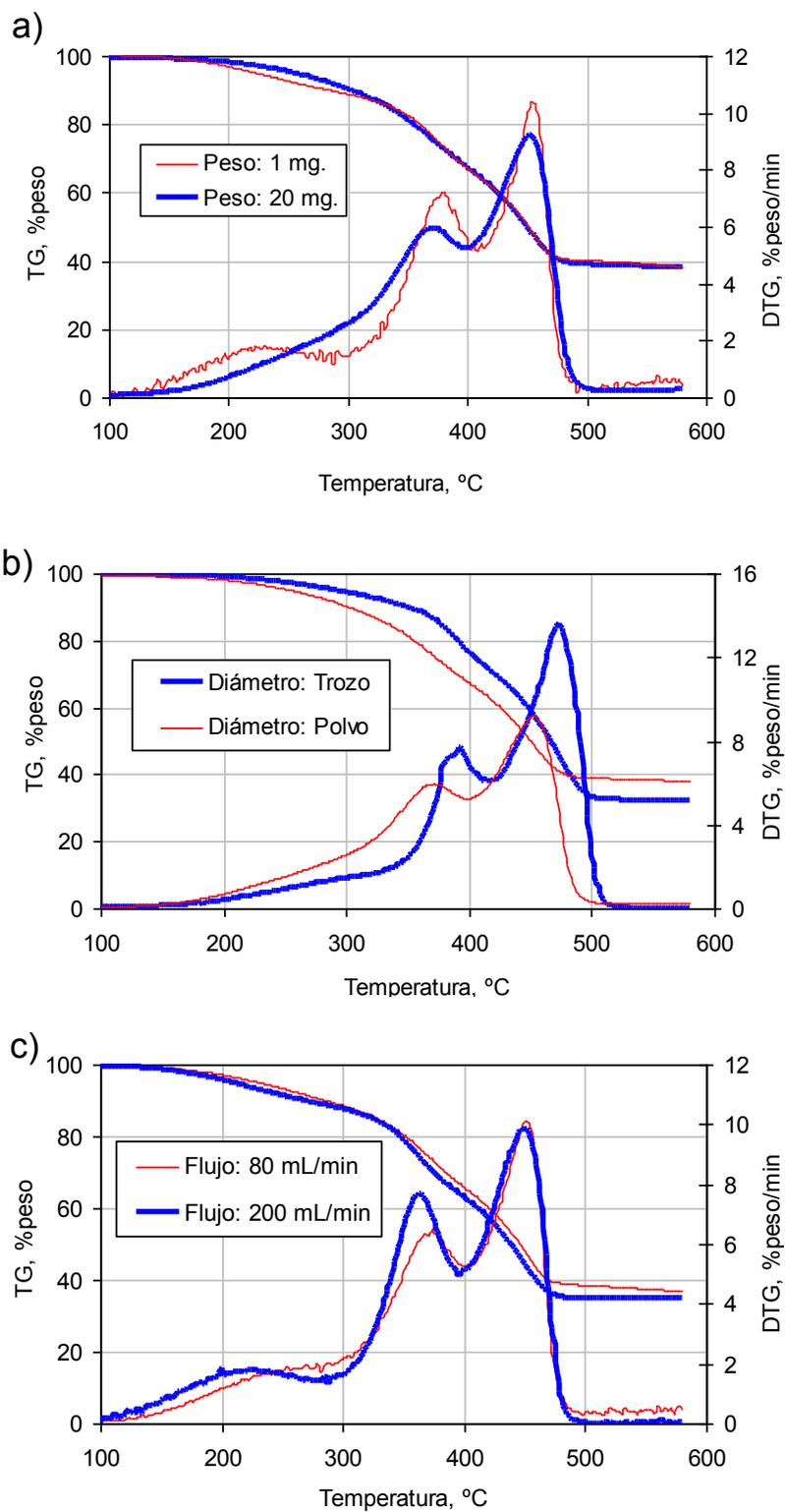


Fig. 6.11: Efecto del a) peso de muestra, b) tamaño de partícula y c) flujo de gas acarreador sobre las curvas TG-DTG para la pirólisis de llantas

Además de analizar el efecto de cada una de las variables se estudio el efecto simultáneo de las tres variables de operación del equipo, sobre las curvas DTG de llantas y se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 6.12

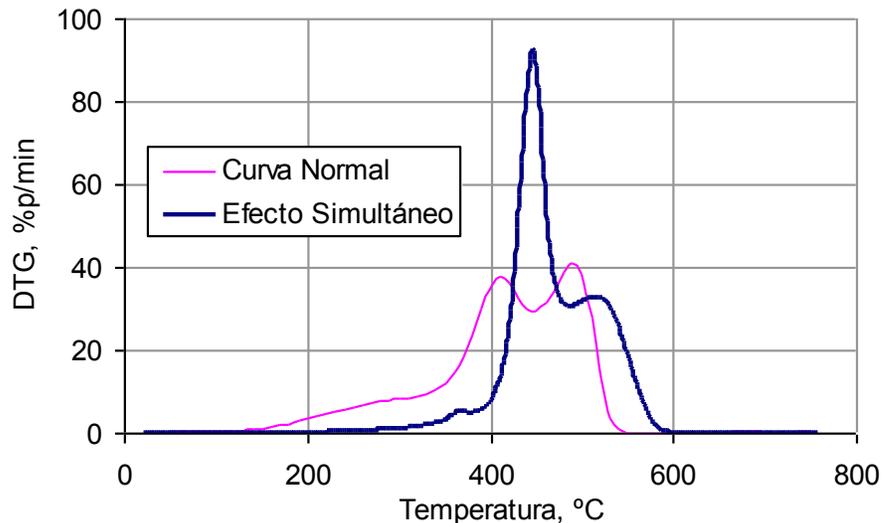


Fig. 6.12: Efecto simultáneo de las variables de operación del equipo TGA

Las pruebas se realizaron bajo las condiciones más extremas que puede manejar el equipo de termogravimetría (altas velocidades de calentamiento, peso de muestra elevado, diámetro de partícula grande, flujo de gas acarreador moderado), lo anterior con el fin de ilustrar el efecto de las principales variables de operación sobre el proceso de pirólisis. Bajo estas condiciones existe un dominio de la velocidad de transferencia de calor y masa, sobre la cinética de degradación, esto mismo sucederá si se escala la pirólisis de llantas a escala banco. Las condiciones utilizadas para realizar dicha experimentación fueron:

Prueba	W_0	D_p	F_G	HR
1.- Curva Normal	5.5950 mg	0.250 mm	100 mL/min	100 °C/min
2.- Efecto Simultáneo	168.45 mg	10 mm	100 mL/min	100 °C/min

Como puede ser observado en la figura 6.11 el diámetro de partícula es la variable más importante, seguida del peso de muestra y por último el flujo de gas acarreador. Lo anterior concuerda con las observaciones escala banco, realizadas por González y col. (2001), quienes determinaron la influencia del flujo de gas acarreador, peso de muestra, tiempo de residencia, temperatura y velocidad de calentamiento sobre el proceso de pirólisis de llantas usadas en un reactor cilíndrico de acero inoxidable.

Los autores encontraron una influencia nula del flujo de gas acarreador, un efecto significativo del peso de muestra (54 a 62% de rendimiento de productos), observaron mayores velocidades de degradación a temperatura mayores a 500°C y observaron un efecto importante de la velocidad de calentamiento. En particular los autores investigaron el efecto de la temperatura sobre el poder calorífico del gas producido y encontraron mayores valores de poder calorífico a mayores temperaturas de reacción. Estos investigadores encontraron que el poder calorífico de los gases producidos aumenta con la temperatura, y que el poder calorífico del producto sólido disminuye al aumentar la temperatura.

6.2.4 Análisis Factorial 2³

Se realizaron 8 pruebas para el diseño factorial completo 2³. Se midió como variable de respuesta el promedio de la diferencia de cuadrados de la curva DTG de cada prueba con respecto a la curva estandar DTG. Esta última a 20°C/min, 100 mL/min de Nitrógeno, peso de 5.5 mg de polvo de llantas (Dp < 0.250 mm). Se utilizó la ecuación 6.1 para obtener las diferencias cuadradas del error, y se tomó la media de estas como la variable respuesta.

$$ERROR(i, k) = DTG(i, k)^2 - DTG^{STD}(i)^2 \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Donde:

$Error(i, k)$ es la diferencia de cuadrados para el dato i -ésimo (de un total de 590 datos para cada prueba).

i = número de dato, k = número de prueba ($1 \leq k \leq 8$)

$DTG(i, k)$ es el dato i -ésimo para la prueba k -ésima

$DTG^{STD}(i)$ es el dato i -ésimo de la curva estándar (Curva base, esta se trabajó a las condiciones estándar de operación del equipo y fue comparada con las curvas DTG para cada prueba)

En la figura 6.13 se muestran los resultados del análisis factorial para la degradación térmica de polvo de llantas por termogravimetría.

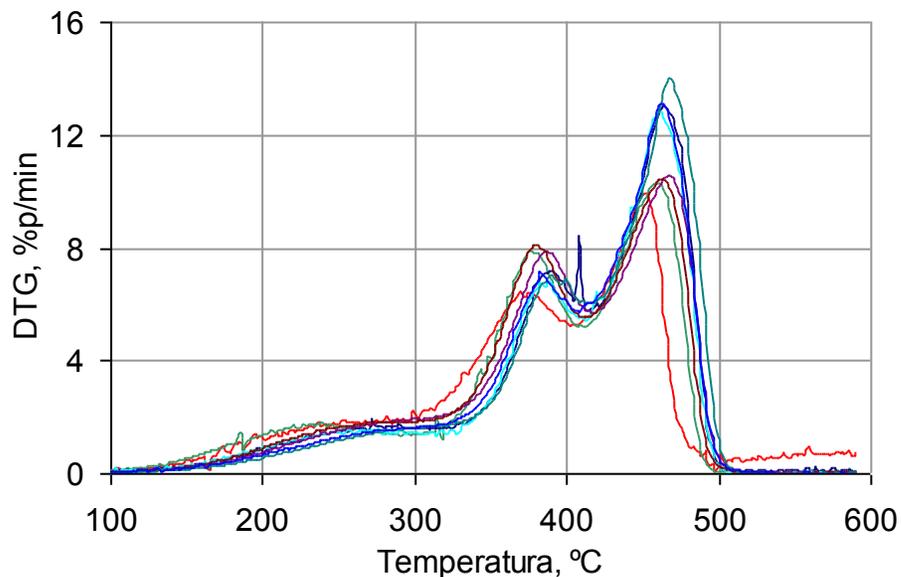


Fig. 6.13: Resultados de diseño factorial 2^3 de llantas usadas, pruebas 1 a la 8.

Se puede observar que existe una influencia marcada de las variables de operación, al realizar las 8 pruebas del diseño factorial. Es necesario comprobar estadísticamente la influencia de dichas variables, con el fin de observar cuáles poseen un mayor efecto.

Para realizar el análisis de Varianza se utilizó el Software Estadístico: Statgraphics ®. La figura 6.14 muestra el gráfico de distribución de probabilidad

normal de los cuadrados de las diferencias medias del error. Este muestra que los datos se distribuyen normalmente con una tendencia lineal. Por lo cual podemos realizar el análisis de varianza sin aplicar ninguna fórmula de linearización.

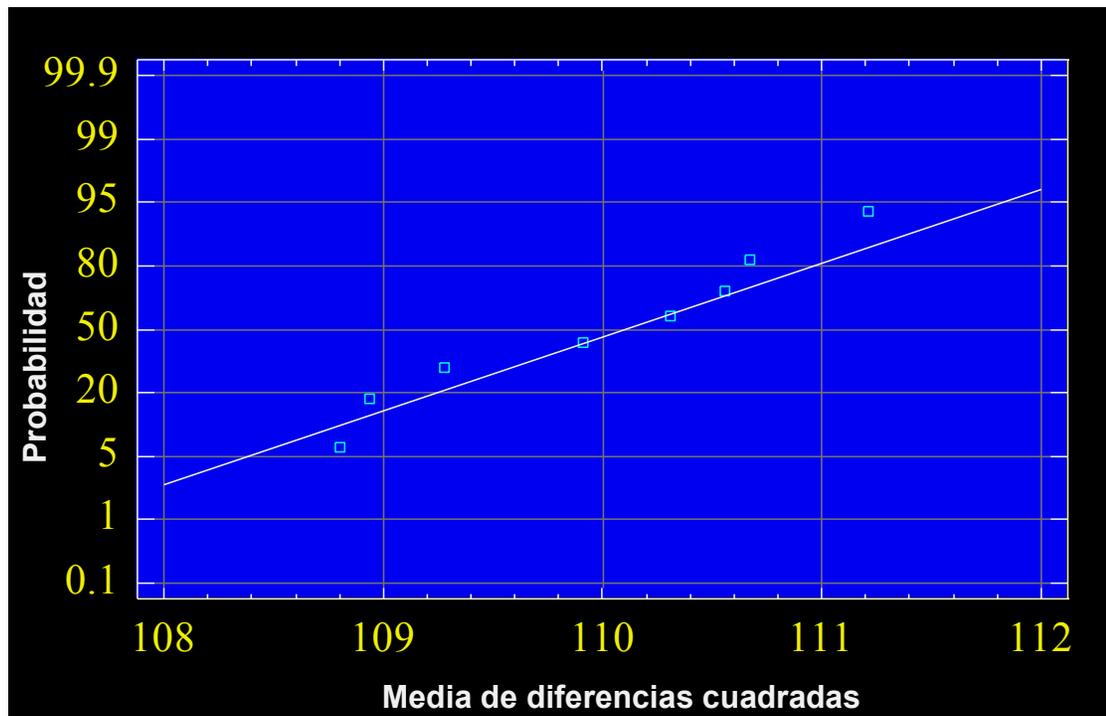


Fig. 6.14: Gráfico de probabilidad Normal de la media de diferencias cuadradas

La figura 6.15 muestra los resultados numéricos del análisis de varianza. Con un 95% de confianza se puede decir que el diámetro de partícula y el peso de muestra (principalmente el peso de muestra), tienen un efecto significativo sobre la pirólisis de llantas usadas y que el flujo de gas acarreador tiene un efecto poco significativo sobre el proceso.

Analysis of Variance for Diferencia - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Diametro	0.75645	1	0.75645	11.25	0.0285
B:Flujo	0.14045	1	0.14045	2.09	0.2220
C:Peso	4.23405	1	4.23405	62.95	0.0014
RESIDUAL	0.26905	4	0.0672625		
TOTAL (CORRECTED)	5.4	7			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

The StatAdvisor

The ANOVA table decomposes the variability of Diferencia into contributions due to various factors. Since Type III sums of squares (the default) have been chosen, the contribution of each factor is measured having removed the effects of all other factors. The P-values test the statistical significance of each of the factors. Since 2 P-values are less than 0.05, these factors have a statistically significant effect on Diferencia at the 95.0% confidence level.

Fig. 6.15: Resultados del análisis de varianza utilizando el software Statgraphics

6.3 Cinética de Pirólisis de Llantas

6.3.1 Parámetros Cinéticos

Para la estimación de parámetros cinéticos aproximados se utilizaron dos diferentes métodos:

- ✚ El método de Friedman
- ✚ Termogravimetría Modulada

FRIEDMAN: El método de Friedman es reportado por: Friedman (1965), Miranda y col. (1999) y Miranda y col. (2001). Este método es uno de los métodos isoconversionales más conocidos, para la obtención de parámetros de degradación de sólidos.

Se llama método isoconversional, ya que se basa en la medición de la velocidad de degradación y temperatura a la cual se logra un mismo nivel de conversión a diferentes velocidades de calentamiento. La ecuación que se utiliza para realizar los cálculos de energía de activación con el método de Friedman es la siguiente:

$$\ln(DTG) = K + \left(-\frac{Ea}{R}\right)\frac{R}{T} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

En este método se toma la conversión como un valor constante (isoconversional) y dicha constante está involucrada en el valor de K en la ecuación anterior. Para estimar el valor de la energía de activación es necesario determinar la velocidad de degradación (DTG) y la temperatura (T) para la cual se logra una cierta conversión y para ese nivel de conversión, utilizando valores a diferentes velocidades de calentamiento se determina por regresión lineal el valor de la Energía de activación, multiplicando el negativo de la pendiente de la línea recta por el valor de la constante universal de los gases. La figura 6.16 muestra el gráfico de logaritmo de la velocidad de pérdida de peso vs. inverso de la temperatura para el cálculo del perfil de la energía de activación.

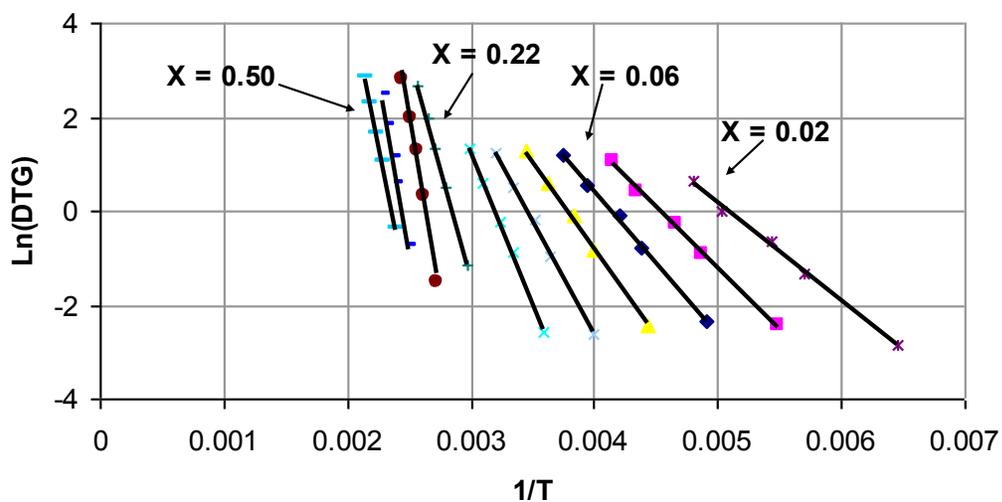


Fig. 6.16: Gráfico de Friedman para la obtención del perfil de energía de activación

Se obtienen los valores de energía de activación para cada valor de conversión y se grafica Conversión vs. Energía de activación (Fig. 6.17), es necesario tomar un valor promedio en el intervalo que corresponde a cada etapa de conversión. $E_{A1} = 70 \text{ kJ/mol}$, $E_{A2} = 150 \text{ kJ/mol}$, $E_{A3} = 105 \text{ kJ/mol}$.

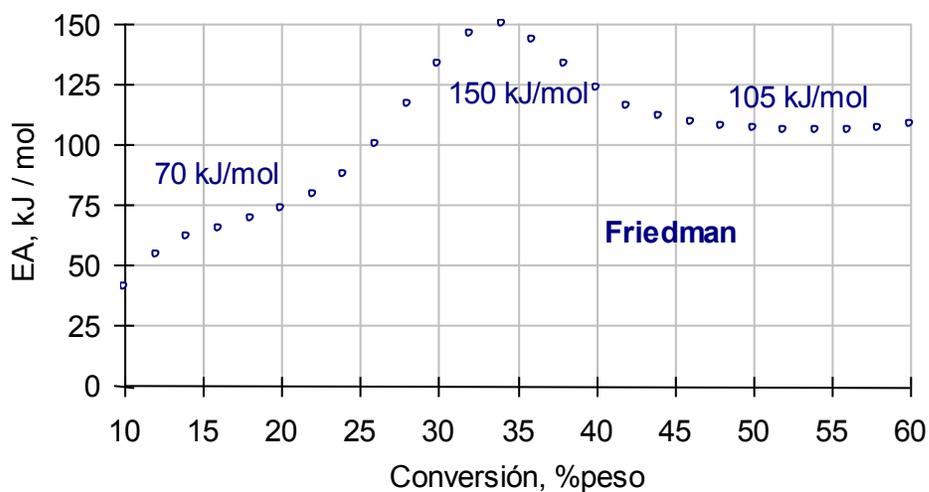


Fig. 6.17: Perfil de energía de activación por el método de Friedman.

Termogravimetría Modulada: Los perfiles de Factor pre-exponencial y Energía de Activación, en función de la Temperatura pueden ser obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento, mediante Termogravimetría modulada. Este método asume que las etapas de degradación presentes durante el proceso, son de primer orden y en base a esto, calcula los valores de Factor pre-exponencial y Energía de activación. La figura 6.18 muestra el perfil de logaritmo de factor pre-exponencial, con una disminución al aumentar la temperatura. El perfil de energía de activación (Fig. 6.19) muestra un aumento de los valores al aumentar la temperatura. Se tomó el valor promedio de la energía de activación y el factor pre-exponencial para cada etapa (3 etapas principales) usando los resultados obtenidos para diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40°C/min).

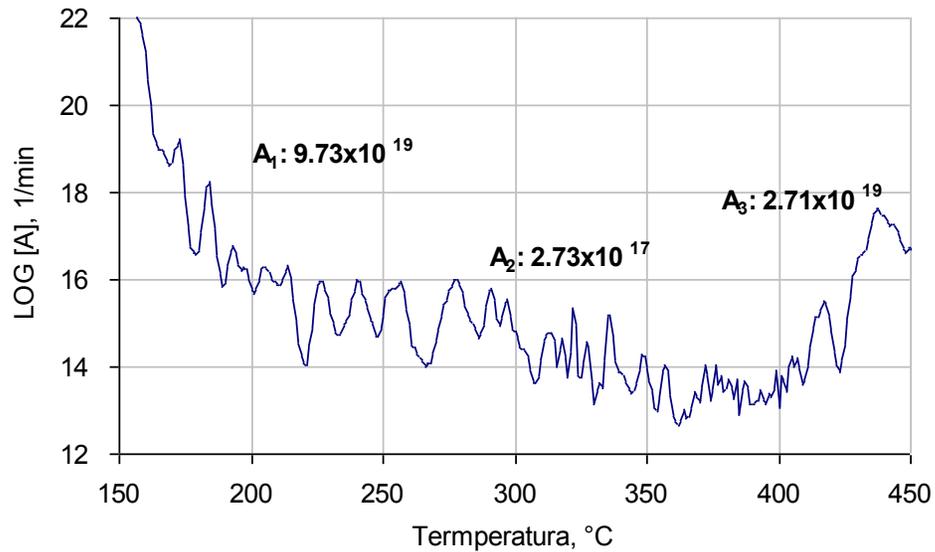


Fig. 6.18: Función Factor Pre-Exponencial, por método de Calentamiento Modulado

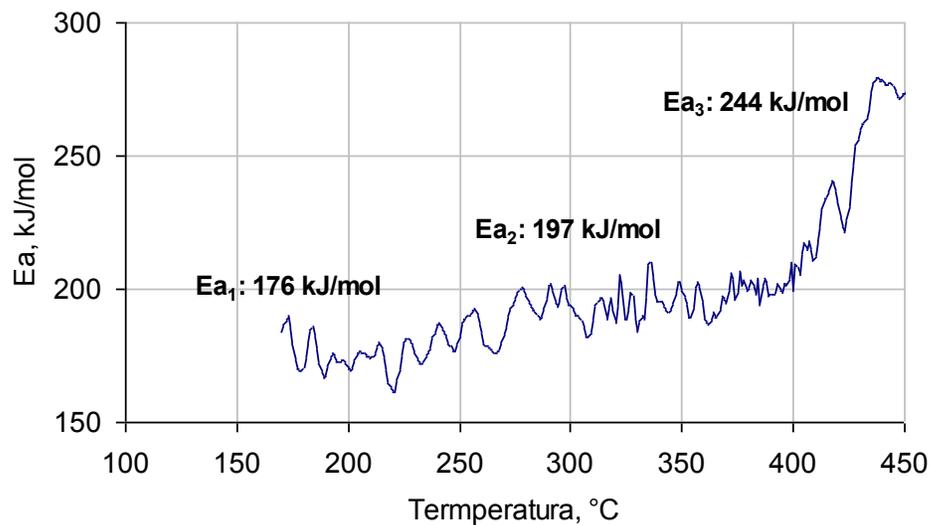


Fig. 6.19: Función Energía de Activación, por método de calentamiento modulado

La tabla 6.8 presenta un resumen de los resultados del análisis de polvo de llantas por termogravimetría modulada a diferentes velocidades de calentamiento y se toma un promedio de la energía de activación y factor pre-exponencial aparente promedio, usando las diferentes velocidades de calentamiento, valores que pueden ser utilizados para la simulación de la cinética de degradación global.

Tabla 6.8: Parámetros Cinéticos obtenidos por Termogravimetría Modulada.

HR, °C/min	Ea ₁	Ea ₂	Ea ₃	A ₁	A ₂	A ₃
1	211	238	302	4.86x10 ²⁰	1.37x10 ¹⁸	1.36x10 ²⁰
5	177	194	235	2.17x10 ¹⁷	2.26x10 ¹⁴	1.17x10 ¹⁵
10	176	186	236	2.16x10 ¹⁷	5.47x10 ¹³	1.84x10 ¹⁵
20	174	189	227	1.91x10 ¹⁷	1.43x10 ¹⁴	5.74x10 ¹⁴
40	141	177	217	1.59x10 ¹³	1.19x10 ¹³	1.20x10 ¹⁴
Promedio	176	197	244	9.73x10¹⁹	2.73x10¹⁷	2.71x10¹⁹

HR = Velocidad de Calentamiento: Ea_i = Energía de Activación de la etapa i-ésima, kJ/mol

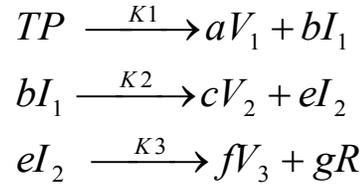
A_i = Factor Pre-exponencial de la etapa i-ésima, min⁻¹

6.3.2 Mecanismos de degradación y Modelos cinéticos

Se utilizaron modelos cinéticos de 3, 4 y 6 etapas, basados en los picos de degradación presentes en las curvas DTG y DTG-SW. Los modelos consideran que cada etapa de pérdida de peso en la curva TG corresponde a una reacción aparente, ya sea de degradación o de volatilización. Una reacción aparente se refiere a una etapa de pérdida de peso que ocurre en cierto intervalo de temperatura y que está constituida por varias reacciones competitivas (paralelo) y/o consecutivas (serie). Basados en el trabajo de Leung y Wang (1999), se presentan dos modelos, el modelo de 3 reacciones en serie (M3RS) y el de 3 reacciones en paralelo (M3RP). Además se propone un modelo de 4 reacciones en paralelo (M4RP) y un modelo de 6 reacciones en paralelo (M6RP).

6.3.3 Modelo de Reacción en serie: M3RS

Este modelo supone tres reacciones consecutivas y asume que el material de llanta en polvo se degrada formando volátiles e intermediarios y que estos intermediarios se degradan formando más volátiles y residuo. El mecanismo de degradación propuesto es presentado a continuación.



En donde TP es llanta en polvo, V es la formación de volátiles, I representa la formación de un intermediario, R indica el residuo y a, b, c, e, f y g son los coeficientes estequiométricos de cada reacción aparente. La nomenclatura permanece sin cambio, solo se especificarán variables nuevas. Las ecuaciones diferenciales a resolver de manera simultánea se presentan a continuación:

$$\frac{dTP}{dt} = -K_1 TP^{n_1} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

$$\frac{dI_1}{dt} = b(K_1 TP^{n_1} - K_2 I_1^{n_2}) \quad (\text{Ec. 6.4})$$

$$\frac{dI_2}{dt} = e(K_2 I_1^{n_2} - K_3 I_2^{n_3}) \quad (\text{Ec. 6.5})$$

$$\frac{dR}{dt} = g(K_3 I_2^{n_3}) \quad (\text{Ec. 6.6})$$

La constante de velocidad K_i está definida en función de la temperatura, por el modelo de Arrhenius (Ec. 6.5).

$$K_i = A_i \exp[-E_{ai} / RT] \quad (\text{Ec. 6.7})$$

Donde: i es el número de reacción, K_i es la constante de velocidad, A_i es el factor pre-exponencial y E_{ai} es la energía de activación. La solución de ecuaciones diferenciales se realizó utilizando el algoritmo de Runge Kutta de

cuarto orden y el método de optimización Simplex para minimizar la función objetivo de error definida por la ecuación (6.6)

$$error = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{dTG}{dt} \right)_i^{EXP} - \left(\frac{dTG}{dt} \right)_i^{SIM} \right]^2 \quad (\text{Ec. 6.8})$$

Donde: $\left(\frac{dTG}{dt} \right)^{EXP}$ y $\left(\frac{dTG}{dt} \right)^{SIM}$ son la velocidad total de descomposición experimental y simulada para el i-ésimo dato experimental. Las curvas simuladas y experimentales son mostradas en la Fig. 6.20.

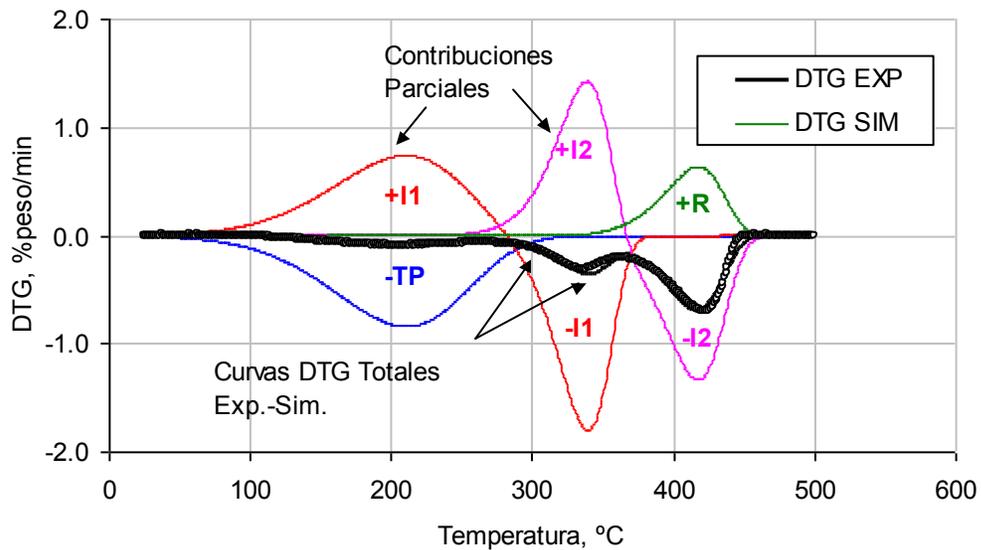
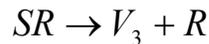
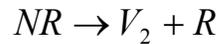
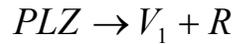


Fig. 6.20: Curvas DTG Simulada vs. Experimental. Modelo M3RS, 1°C/min.

Podemos observar los perfiles de velocidad de reacción (DTG). Las curvas hacia abajo (-) indican el consumo de reactivos y las curvas hacia arriba (+) indican la formación de productos. El polvo de llantas se consume, forma intermediarios, estos se consumen y forman residuo.

6.3.4 Modelo de Reacción en paralelo: M3RP

Este modelo considera que cada componente se degrada independientemente, además supone una no-interacción entre los productos de reacción, ya que estos son extraídos rápidamente del reactor por el flujo de gas acarreador, evitando así reacciones secundarias. Cada reacción presentada en el esquema siguiente forma productos volátiles y carbón residual.



Las ecuaciones cinéticas que representan el mecanismo de reacción en paralelo se presentan a continuación:

$$\frac{dTP}{dt} = \alpha_1 \frac{dPLZ}{dt} + \alpha_2 \frac{dNR}{dt} + \alpha_3 \frac{dSR}{dt} \quad (\text{Ec. 6.9})$$

$$\frac{dPLZ}{dt} = -K_1 PLZ^{n_1} \quad (\text{Ec. 6.10})$$

$$\frac{dNR}{dt} = -K_2 NR^{n_2} \quad (\text{Ec. 6.11})$$

$$\frac{dSR}{dt} = -K_3 SR^{n_3} \quad (\text{Ec. 6.12})$$

En donde α representa el coeficiente de contribución de cada componente de la muestra. La Figura 6.21 muestra las curvas de velocidad de pérdida de peso debido a la degradación de cada uno de los componentes de la muestra y la volatilización de los productos de reacción. La velocidad de degradación global es la suma de las velocidades parciales de degradación.

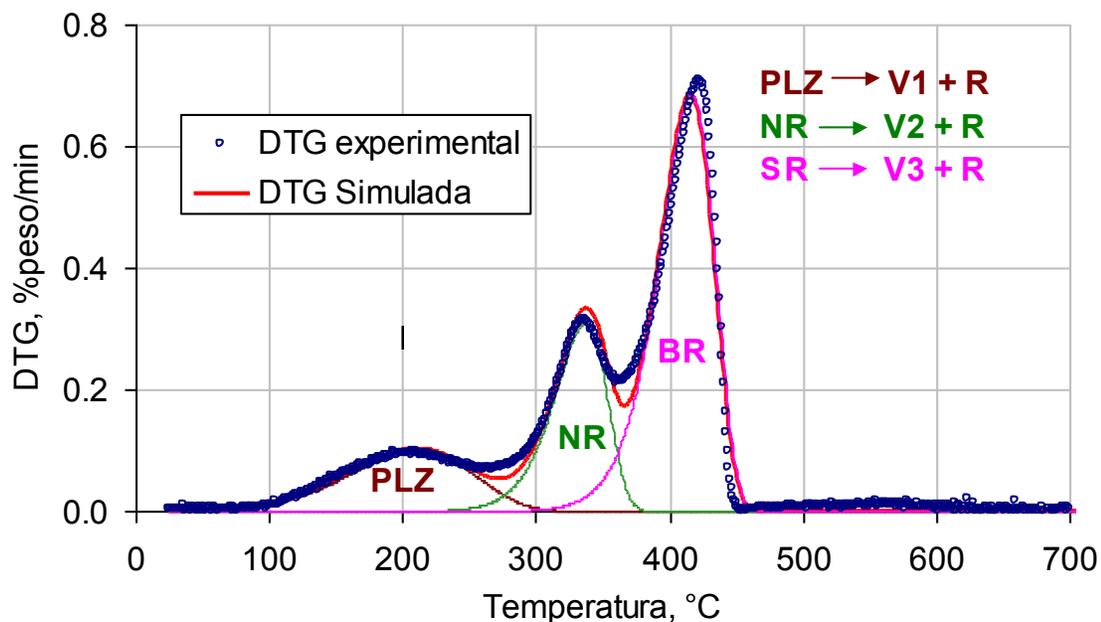


Fig. 6.21: Curvas DTG Simulada vs. Experimental. Modelo M3RP, a 1°C/min.

Se puede observar en la Tabla 6.9 que los parámetros del modelo en serie y el modelo en paralelo son similares. Los parámetros cinéticos obtenidos, son similares a los reportados por Leung y Wang (1999).

Tabla 6.9: Parámetros cinéticos. Simulación de Curvas TG-DTG a 1°C/min (M3RS-M3RP)

MODELO: TRES REACCIONES EN SERIE				
Componente	A min ⁻¹	Ea kJ/mol	n	alfa
TP	220	37.5	1	0.12
I1	4.0x10 ¹²	162	1	0.16
I2	9.5x10 ¹²	187	1	0.38
RESIDUO	_b	_b	_b	0.34
ERROR				290
MODELO: TRES REACCIONES EN PARALELO				
Componente	A min ⁻¹	Ea kJ/mol	n	alfa
PLZ	352	39.3	1	0.12
NR	8.0x10 ¹¹	154	1	0.16
SR	8.5x10 ¹²	188	1	0.37
RESIDUO	_b	_b	_b	0.35
ERROR				34.3

^b Componente no-volátil, alfa = fracción en peso de cada componente

Además, los valores para el factor pre-exponencial y energía de activación de la primera etapa son pequeños, comparados con los de la segunda y tercera etapas, debido a que los plastificantes no se degradan durante el proceso, solo se volatilizan y salen del horno sin cambios en su estructura química. Se puede observar un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo de tres reacciones en paralelo, reflejado en un error más grande para el modelo de reacciones en serie. Por lo anterior podemos decir que el modelo de reacciones en paralelo es un modelo más adecuado para el proceso.

El método de deconvolución, fue utilizado para separar las señales sobrepuestas, con el fin de comparar las curvas simuladas por el modelo M3RP. Las curvas para cada componente fueron simuladas satisfactoriamente, encontrando una pequeña variación en la posición de cada pico, debido a que la curva DTG total es la suma de las tres curvas que se encuentran sobrepuestas en el rango de temperatura estudiado (Fig. 6.22).

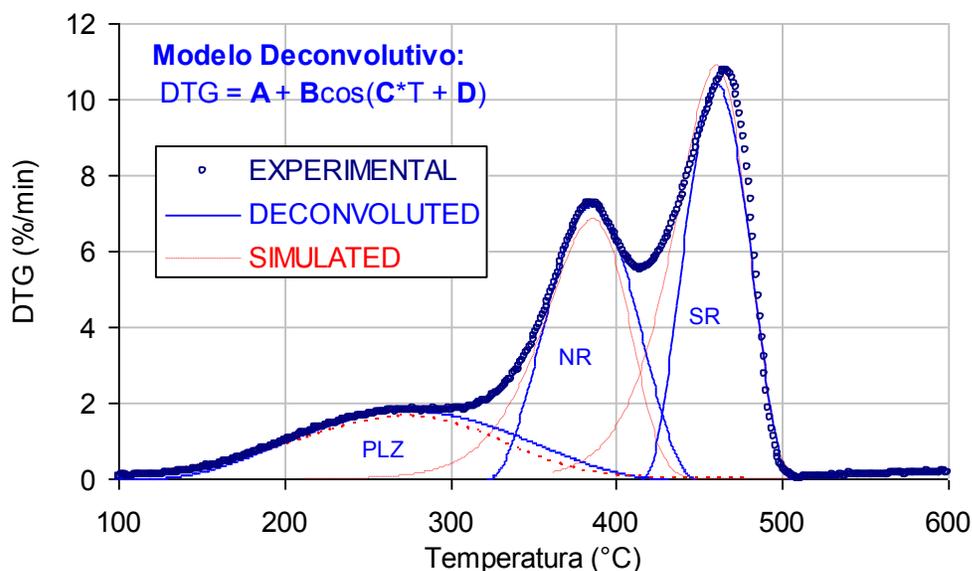


Fig. 6.22: Comparación de Curvas DTG M3RP, deconvolutivo y experimental

6.3.5 Optimización de Parámetros de Modelo M3RP

Se utilizaron como punto de partida para la simulación de las curvas TG-DTG los parámetros obtenidos por el método de Friedman y el Software del equipo TGA-Q500, además de algunos parámetros de literatura reportados por otros autores (Figura 6.23). La optimización se llevó a cabo utilizando el software Matlab ® 6.0 y la herramienta Solver de Microsoft Office Excel ®.

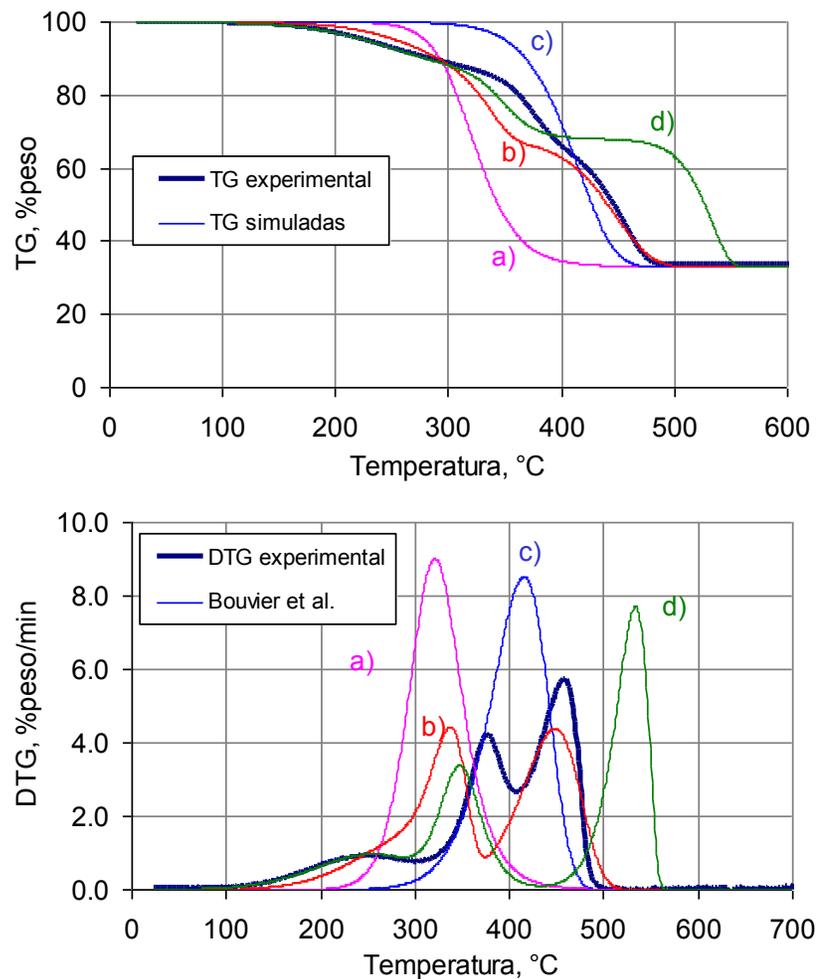


Fig. 6.23: Curvas TG (Superior) / DTG (Inferior) Simuladas con Parámetros de Literatura

Mediante la construcción de un simulador en hoja de Cálculo de Excel ® y la herramienta SOLVER ® se lograron optimizar los parámetros de modelo que minimizan el criterio de error establecido por la sumatoria de cuadrados del

error entre la DTG simulada y experimental. Los resultados para los parámetros óptimos del modelo de tres reacciones en paralelo se muestran en la Tabla 6.10. Cabe señalar que el mismo procedimiento utilizado para la optimización de los parámetros del modelo cinético, fue utilizado para la optimización de los parámetros de otros modelos. Dicho procedimiento se plantea a continuación:

1. Planteamiento de modelo
2. Estimación de parámetros cinéticos (Friedman y Literatura)
3. Cálculo de Curvas TG/DTG usando los parámetros sin optimizar
4. Definición de la Suma de cuadrados del error
5. Optimización de parámetros de modelo propuesto (Modificando Manualmente para disminuir el error al mínimo)
6. Depuración de parámetros óptimos utilizadno la herramienta Solver de Excel.
7. Terminar (Resultados: Parámetros óptimos)

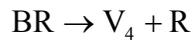
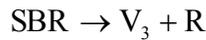
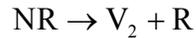
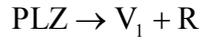
Además de los modelos de M3RS y M3RP se propusieron dos modelos más realísticos que toman el número de componentes de la muestra de polvo de llanta y no solo el número de etapas mostrado en las curvas DTG. Sabemos que la llanta está compuesta por plastificantes y aditivos, NR, SBR y BR. Por lo anterior se propueso el modelo de 4 reacciones en paralelo (M4RP), el cual se considerada.

Tabla 6.10: Resultados de la optimización de Parámetros cinéticos usando Solver de Excel

PARÁMETROS SIN OPTIMIZAR					
HR °C/min	Componente	A min ⁻¹	Ea J/mol	N Adim.	Fracción Xpeso
1	Aceites	352	39299	1.0	0.116
	NR	4.00x10 ¹²	162133	1.0	0.169
	SR	9.50x10 ¹²	189328	1.0	0.373
5	Aceites	7.08x10 ²	38286	1.0	0.123
	NR	1.00x10 ¹²	154004	1.0	0.184
	SR	5.00x10 ¹²	182734	1.0	0.353
10	Aceites	460	34400	1.0	0.123
	NR	5.00x10 ¹³	173000	1.0	0.185
	SR	5.00x10 ¹²	179900	1.0	0.357
20	Aceites	4485	42770	1.0	0.126
	NR	9.00x10 ¹³	174819	1.0	0.174
	SR	5.00x10 ¹¹	165772	1.0	0.358
40	Aceites	4370	40432	1.0	0.127
	NR	3.00x10 ¹⁴	181682	1.0	0.169
	SR	2.50x10 ¹⁰	146082	1.0	0.370
PROMEDIO	Aceites	2075	39037	1.0	0.123
	NR	8.90x10¹³	169128	1.0	0.176
	SR	4.01x10¹²	172763	1.0	0.362
PARÁMETROS ÓPTIMOS					
HR °C/min	Componente	A min ⁻¹	Ea J/mol	N	Fracción Xpeso
1	Aceites	352	39299	1.00	0.118
	NR	8.00x10 ¹¹	156000	1.20	0.158
	SR	8.50x10 ¹²	184500	0.80	0.371
5	Aceites	704	38104	1.00	0.120
	NR	6.00x10 ¹⁰	142919	1.28	0.175
	SR	1.00x10 ¹⁰	142093	0.73	0.365
10	Aceites	1259	38840	1.00	0.128
	NR	5.00x10 ¹⁴	188118	1.25	0.160
	SR	1.00x10 ¹⁰	140273	0.75	0.383
20	Aceites	2183	40014	1.00	0.128
	NR	5.00x10 ¹²	162220	1.20	0.164
	SR	1.00x10 ¹⁰	138994	0.80	0.363
40	Aceites	2883	38927	1.00	0.130
	NR	1.00x10 ¹⁴	179423	1.20	0.190
	SR	3.00x10 ¹⁰	144136	0.80	0.350
PROMEDIO	Aceites	1476	39037	1.00	0.125
	NR	1.21x10¹⁴	165736	1.23	0.169
	SR	1.71x10¹²	149999	0.78	0.366

6.3.6 Modelo de reacción en paralelo: M4RP

Este modelo de reacciones en paralelo, supone la presencia de 4 componentes principales: Aditivos, NR, SBR y BR los cuales degradan en diferentes etapas del proceso global. El mecanismo de degradación propuesto se muestra a continuación:



Las ecuaciones son análogas a las del modelo de tres reacciones en paralelo, solo que en el Modelo M4RP se utilizan 4 etapas de degradación.

$$\frac{dTP}{dt} = \alpha_1 \frac{dPLZ}{dt} + \alpha_2 \frac{dNR}{dt} + \alpha_3 \frac{dSBR}{dt} + \alpha_4 \frac{dBR}{dt} \quad (\text{Ec. 6.13})$$

$$\frac{dPLZ}{dt} = -K_1 PLZ^{N1} \quad (\text{Ec. 6.14})$$

$$\frac{dNR}{dt} = -K_2 NR^{N2} \quad (\text{Ec. 6.15})$$

$$\frac{dSBR}{dt} = -K_3 SBR^{N3} \quad (\text{Ec. 6.16})$$

$$\frac{dBR}{dt} = -K_4 BR^{N4} \quad (\text{Ec. 6.17})$$

La Figura 6.24 muestra la curva de velocidad de pérdida de peso simulada y experimental. Existe una correspondencia entre los picos de degradación de cada componente y curva de velocidad de pérdida de peso total, debido a que la curva total está constituida por la suma de la pérdida de

peso de cada componente individual. Se observa un buen ajuste del modelo matemático con respecto a los datos experimentales.

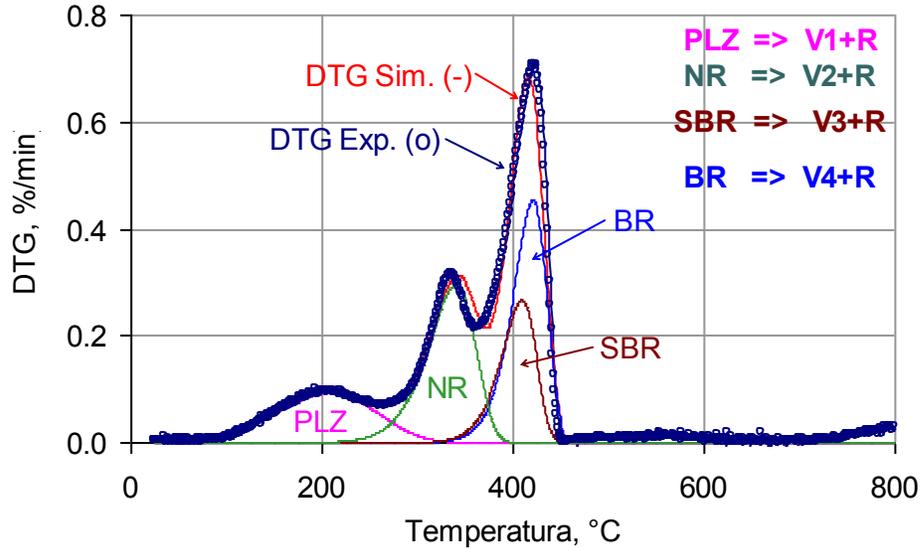


Fig. 6.24: Curvas DTG simuladas vs. Experimental, Modelo M4RP a 1°C/min.

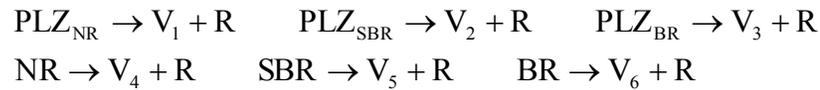
Los parámetros cinéticos óptimos para este modelo se muestran en la tabla 6.11, se puede observar que la energía de activación de plastificantes es menor que la de los tres componentes de caucho. Esto indica menores niveles de energía requerida para su volatilización. Recordando que los procesos de degradación requieren mayores niveles de energía que los procesos de vaporización, estos resultados son congruentes con la teoría. La energía de activación involucra la energía global mínima requerida para que se lleve a cabo un proceso. Razón por la cual los niveles de energía de activación para la degradación de caucho son mucho mayores.

Tabla 6.11: Parámetros cinéticos. Simulación de Curvas TG-DTG a 1°C/min (M4RP)

Componente	A min ⁻¹	Ea J/mol	N Adimen.	Fracción Xpeso
PLZ	50	32000	1	0.1252
NR	1E+09	122000	1	0.1896
SBR	8E+14	211000	1	0.1261
BR	5E+15	225000	1	0.2090

6.3.7 Modelo de reacción en paralelo: M6RP

Este modelo de reacciones en paralelo, supone que existe un cierto nivel de interacción entre los aditivos y plastificantes presentes en la llanta con los diferentes tipos de caucho. Es decir, el NR, SBR y el BR tienen una diferente afinidad con los aditivos, por lo que requieren de diferentes niveles de energía para su volatilización de cada tipo caucho. El mecanismo de degradación propuesto se muestra a continuación:



Las ecuaciones son análogas a las del modelo de tres reacciones en paralelo, solo que en el Modelo M4RP se utilizan 4 etapas de degradación.

$$\frac{dTP}{dt} = \alpha_1 \frac{d\text{PLZ}_{\text{NR}}}{dt} + \alpha_2 \frac{d\text{PLZ}_{\text{SBR}}}{dt} + \alpha_3 \frac{d\text{PLZ}_{\text{BR}}}{dt} + \alpha_4 \frac{d\text{NR}}{dt} + \alpha_5 \frac{d\text{SBR}}{dt} + \alpha_6 \frac{d\text{BR}}{dt} \quad (\text{Ec. 6.18})$$

$$\frac{d\text{PLZ}_{\text{NR}}}{dt} = -K_2 \text{PLZ}_{\text{NR}}^{N1} \quad (\text{Ec. 6.19})$$

$$\frac{d\text{PLZ}_{\text{SBR}}}{dt} = -K_2 \text{PLZ}_{\text{SBR}}^{N2} \quad (\text{Ec. 6.20})$$

$$\frac{d\text{PLZ}_{\text{BR}}}{dt} = -K_3 \text{PLZ}_{\text{BR}}^{N3} \quad (\text{Ec. 6.21})$$

$$\frac{d\text{NR}}{dt} = -K_4 \text{NR}^{N4} \quad (\text{Ec. 6.22})$$

$$\frac{d\text{SBR}}{dt} = -K_5 \text{SBR}^{N5} \quad (\text{Ec. 6.23})$$

$$\frac{dBR}{dt} = -K_6 BR^{N_6} \quad (\text{Ec. 6.24})$$

La Figura 6.25 muestra la curva de velocidad de pérdida de peso simulada y experimental.

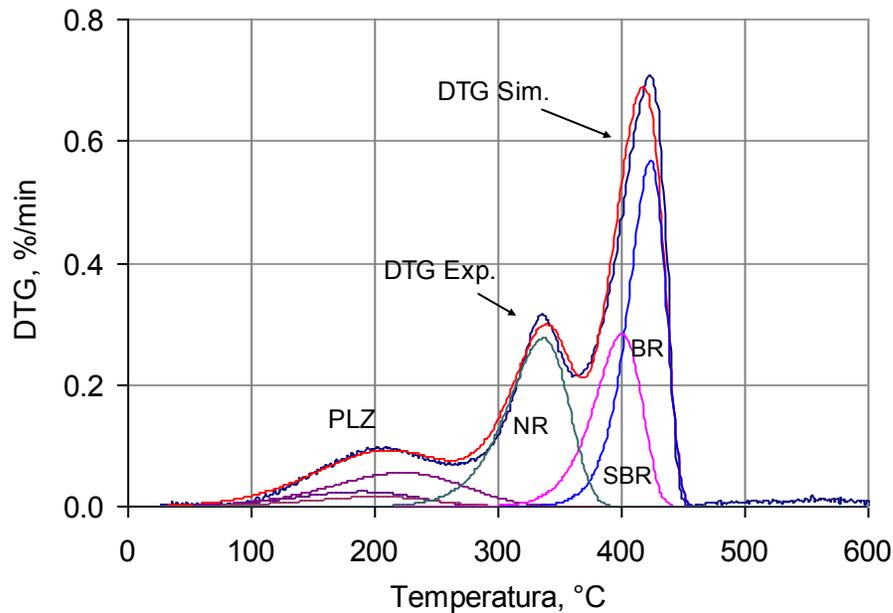


Fig. 6.25: Curvas DTG Simulada vs. Experimental. Modelo M6RS, 1°C/min.

Los parámetros cinéticos óptimos para este modelo de reacciones en paralelo se muestran en la tabla 6.12.

Tabla 6.12: Parámetros cinéticos. Simulación de Curvas TG-DTG a 1°C/min (M6RP).

Componente	A min ⁻¹	Ea J/mol	N Adim.	Fracción Xpeso
PLZ _{NR}	100	33000	1	0.032
PLZ _{SBR}	100	34000	1	0.033
PLZ _{BR}	100	35000	1	0.045
NR	1.00E+09	122000	1	0.18
SBR	1.00E+14	198000	1	0.14
BR	1.00E+19	269000	1	0.23

6.3.8 Simulador de pirólisis de Materiales

Con los parámetros óptimos para diferentes modelos de degradación y a diferentes velocidades de calentamiento se procedió a la construcción de un Simulador de Pirólisis de Materiales en lenguaje Visual Basic 6.0. La Figura 6.21 muestra la interfaz de usuario de este simulador, el cual tiene la capacidad de simular desde 1 hasta 6 reacciones de degradación en paralelo a diferentes velocidades de calentamiento.

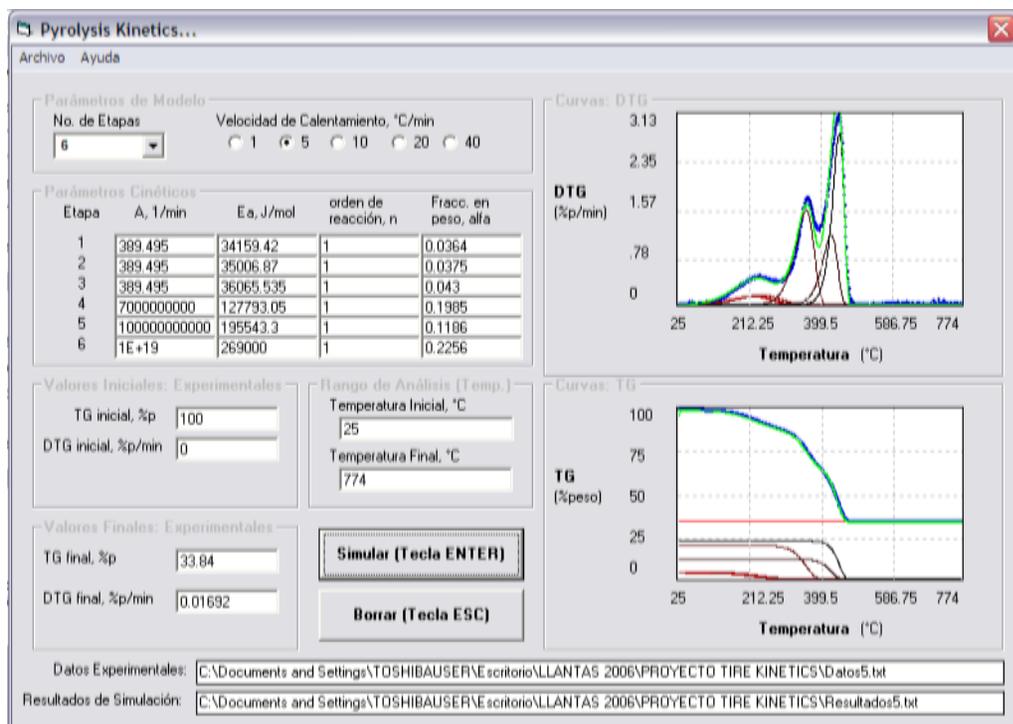


Fig. 6.26: Software Pyrolysis Kinetics para cinéticas de degradación térmica.

Utilizando el software de análisis estadístico, STATGRAPHICS ® se determinó que el modelo de reacciones en paralelo representa bien el comportamiento de las curvas a velocidades de calentamiento bajas, ya que al aumentar la velocidad de calentamiento la desviación del modelo con respecto a las curvas DTG experimentales también se incrementa. Esto es debido a que el modelo desprecia efectos de transferencia de calor y masa, que se presentan al someter un sólido a altas velocidades de calentamiento (Tabla 6.13).

Tabla 6.13: Efecto de la Velocidad de calentamiento sobre el error de Modelo cinético

Velocidad de Calentamiento	DTGexp-DTGsim Media	DTGexp-DTGsim Desviación Std.
1	-0.003	0.022
5	-0.051	0.155
10	-0.083	0.303
20	-0.198	0.632
40	-0.248	1.012

6.4 Pirólisis Escala Banco

Se estudió la pirólisis de llantas usadas en un reactor semi-continuo y se cuantificaron las fracciones Sólido/Líquido/Gas para la realización de los balances de materia y energía del proceso. Se registro el régimen de calentamiento del reactor, y la temperatura del horno y del reactor. El proceso se llevó a cabo con una rampa de calentamiento rápida de 25 a 700°C en 40 minutos con una velocidad de calentamiento aproximada de 16°C/min y se mantuvo en estado isotérmico durante 2 horas y 20 minutos, después se dejó reposar el reactor para enfriar y poder retirar las muestras de líquidos combustible y sólido residual.

La figura 6.27 muestra el perfil de calentamiento del horno y del reactor. Se puede observar que el horno se calienta rápidamente hasta alcanzar una temperatura de 800°C y el reactor más lentamente hasta alcanzar una temperatura en estado estable de aproximadamente 700°C (Temperatura Nominal de Pirólisis).

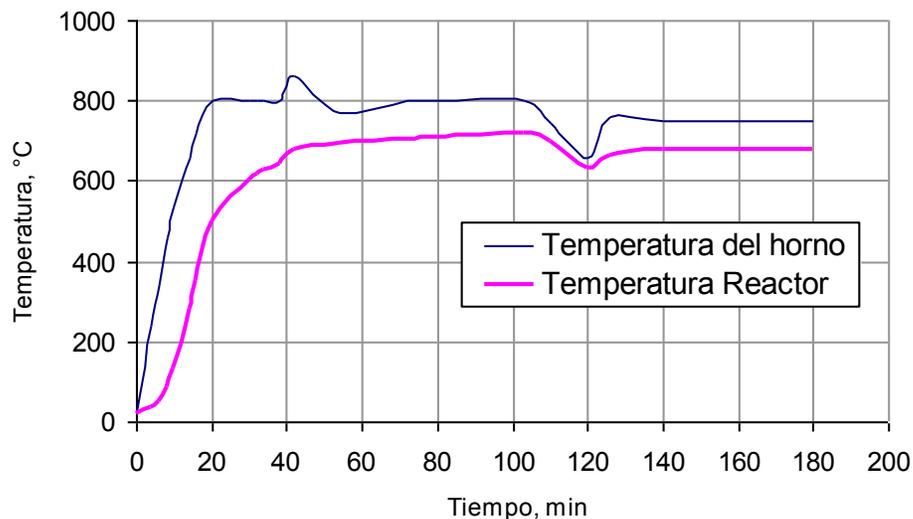


Fig. 6.27: Perfil de calentamiento del sistema de reacción. Horno-Reactor

6.4.1 Rendimiento de productos - Balances de Materia

Los experimentos realizados para la Pirólisis de llantas en el reactor semi-continuo arrojaron rendimientos cercanos a los esperados de la caracterización por termogravimetría. Los rendimientos de productos se muestran en la Tabla 6.14. Se logra un rendimiento total del 65%p base libre de metal, que corresponde al material volátil (caucho y plastificantes).

6.4.2 Balance de Materia

El proceso de degradación se llevó a cabo en modo semi-continuo, con flujo de productos a la salida del reactor al aumentar la temperatura por encima de 240°C. Se considera que todo el material volátil que se encontraba en el trozo de llanta se desprendió para formar parte de los productos de degradación. Este material volátil incluye los plastificantes y los productos de degradación del caucho natural y sintético. El material Inerte (negro de humo, aditivos y metal) se mantiene sin cambio alguno durante la reacción. El material volátil inicial, se transforma en volátiles condensados y no condensables.

Tabla 6.14: Rendimientos de Productos de la pirólisis de llantas usadas

Producto	Peso gramos	Rendimiento %peso
Condensado Pesado (Trampa 1)	96.1	38.88
Condensado Medio (Trampa 2)	20.1	8.13
Condensado Ligero (Trampa 3)	3.4	1.38
Metal (Malla de Acero)	26.9	10.88
Carbón Pirofítico	80.7	32.65
Gases no Condensables	20.0	8.09

El reactor fue cargado inicialmente con hojas de piso de llanta con un espesor aproximado de 10 mm. y un peso de 247 gramos. El reactor fue calentado y durante el proceso de calentamiento se tomaron las temperaturas inicial y final de salida de gases del reactor para conocer un aproximado de la cinética de reacción a escala banco. Se midieron los rendimientos de producto líquido y sólido, y por diferencia se estimó el rendimiento de la fracción gaseosa.

Se obtuvo un rendimiento aproximado de líquido del 56%, que supera a los rendimientos obtenidos por otros investigadores (ver Tabla 3.2), quizás la diferencia más importante es el uso de limoneno y nitrógeno líquido como medio de enfriamiento para lograr una buena condensación de los productos gaseosos. Además se utilizó un flujo de Nitrógeno nulo durante la prueba para aumentar el tiempo de residencia de volátiles y mejorar la eficiencia de condensación, el tren de condensación fue sellado para evitar la entrada de aire al sistema de reacción.

Observaciones Experimentales: El material volátil producido fue continuamente condensado, utilizando trampas de condensación en serie. Cuando las trampa 1 comenzaba a llenarse de líquido combustible, los gases debían fluir a través de este líquido, por lo que una fracción de estos era disuelta, esto aumento la eficiencia de condensación y por consiguiente el rendimiento de la fracción líquida. El rendimiento total de líquido se recupero a lo largo del tren de condensación con un 75% de recuperación en la trampa 1,

un 19% en la trampa 2 y solo un 6% en la trampa 3. González y col. (2001) y Roy y col. (1999) obtuvieron un rendimiento de producto líquido del aproximadamente 55%, similar al rendimiento obtenido en el presente trabajo (56% de producto líquido). Cabe señalar que, tanto el reactor como el tren de condensación fueron purgados con nitrógeno durante 10 minutos, para asegurar la ausencia total de aire en el interior del reactor. La figura 6.28 muestra los rendimientos en peso de cada fracción SLG al final de la etapa de degradación y la composición aproximada al inicio y al final de la reacción. El material inerte fue cuantificado al final de la reacción, además del material volátil, condensado y no-condensado.

Planteando una base de cálculo de 1 ton/día, se tendría un producto aproximado de 484 kg/día de líquido combustible, 435 kg/día de sólido residual y 80kg/día de gases no condensables. Las opciones para el aprovechamiento de cada uno de estos productos se muestran a continuación:

1. El producto **líquido** (48.4%peso) puede ser purificado y procesado para su venta como combustible líquido (35 MJ/kg). Otra opción es la separación de componentes para su venta como productos químicos.
2. El producto **gaseoso** (8.09 %peso) puede ser recolectado e incinerado *in-situ* para proveer de energía al proceso. Otra alternativa puede ser la recuperación de hidrógeno e hidrocarburos ligeros presentes en el producto gaseoso para su venta.
3. El **sólido** residual (43.5 %peso) contiene metal, negro de humo y aditivos, una alternativa es incinerar el material residual, para recuperar el metal para su venta, además de recuperar una cantidad importante de energía por la combustión del Negro de humo (34.1 MJ/kg).

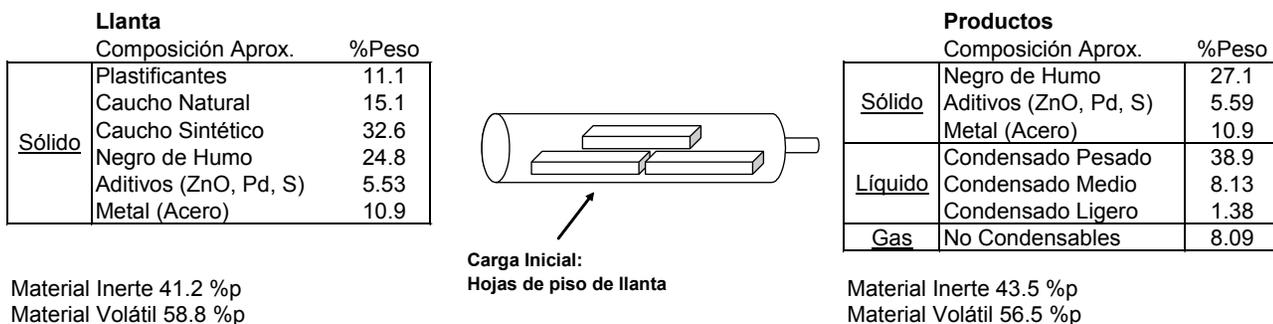


Fig. 6.28: Esquema del proceso, composición aproximada de reactivos y productos

6.4.3 Balances de Energía

Se planteó un balance de energía para conocer la energía requerida para el procesamiento de 1 tonelada de llanta. Además se calculó la energía contenida en los productos líquidos y sólidos de la reacción, para conocer de antemano la factibilidad de producir líquidos combustibles utilizando el proceso de pirólisis. Es necesario que la energía total contenida en los productos supere al total de energía requerida del proceso, en caso de no cumplirse este punto será necesario minimizar los costos energéticos derivados.

Se realizó un balance de energía, utilizando algunas propiedades físicas reportadas en literatura por diferentes autores, tomando como base de cálculo 1000 kg de llanta para su procesamiento en un reactor semi-continuo.

Datos:

$C_{P\text{ LLANTA}} = 0.4421 \text{ cal/kg } ^\circ\text{C}$	Calor específico promedio de llantas
$H^{\text{VAP}} = 956023 \text{ cal/kg}$	Calor de vaporización
$T_I = 25^\circ\text{C}$	Temperatura inicial
$T_F = 700^\circ\text{C}$	Temperatura final
$m = 1000 \text{ kg}$	Masa inicial de llanta (Base de cálculo)
$X_L = 0.484$	Fracción de producto Líquido
$X_S = 0.326$	Fracción de producto Sólido

Calor requerido:

$$Q_R^{TOTAL} = Q_{SENSIBLE}^{SOL} + Q_{LATENTE}^{VAP} \quad \text{Calor total requerido}$$

$$Q_R^{TOTAL} = m C_{P\ LLANTA} (T_F - T_I) + m H^{vap}$$

$$Q^{TOTAL} \text{ (REQUERIDO)} = 1.26 \times 10^6 \text{ calorías}$$

Contenido Energético de productos:

$$m_L = m X_L \quad \text{Masa de producto líquido}$$

$$m_S = m X_S \quad \text{Masa de producto sólido}$$

$$Q_P^{TOTAL} = m_L HV_L + m_S HV_S \quad \text{Contenido energético Producido}$$

$$Q^{TOTAL} \text{ (PRODUCIDO)} = 6.71 \times 10^6 \text{ calorías}$$

Energía ganada

$$E_G = Q_P^{TOTAL} - Q_R^{TOTAL} \quad \text{Ganancia energética}$$

$$E_G \text{ (GANADA)} = 5.46 \times 10^6 \text{ calorías}$$

Se tiene una ganancia de 5.46×10^6 calorías, por lo que se justifica el uso de energía para la obtención de líquido y sólido como material combustible, partiendo de llantas usadas como materia prima, con un valor comercial muy bajo, ya que este es considerado un residuo inservible.

6.5 Caracterización de productos

La caracterización de productos es la última etapa del presente trabajo, y su objetivo es dar a conocer la composición y propiedades de los productos del proceso. Se utilizaron diferentes técnicas analíticas, tales como: Cromatografía de gases (GC), Análisis Elemental (AE), Bomba Adiabática (HV), Área superficial (BET), Patrón de dispersión de Rayos X (EDAX) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

6.5.1 Cromatografía de gases (GC)

Los líquidos pirolíticos fueron caracterizados por Cromatografía de gases para conocer su composición aproximada. Los experimentos se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases con detector FID y una columna RTX5 se utilizaron estándares para identificar y cuantificar las señales registradas por el cromatógrafo.

Se identificaron compuestos desde C_6 hasta C_{28} , en su mayor parte aromáticos y de cadena lineal como el hexano, octano, naftaleno, xileno, benceno, tolueno y compuestos C_{12} a C_{28} . La figura 6.29 muestra la identificación de compuestos por cromatografía de gases. Las señales mostradas en el cromatograma se repiten para los aceites pesados, medios y ligeros, pero con diferente área y diferente contenido de cada componente. El contenido de naftaleno, octano, dodecano y decano difieren entre los tres aceites.

6.5.2 Espectro Infrarrojo de líquido

Se obtuvieron los espectros FTIR de las muestras líquidas obtenidas de la trampa 1 (TDF-TRMP1) y de la trampa 2 (TDF-TRMP2) y se compararon con la muestra de polvo de llanta original. Los resultados se muestran en la figura 6.30. Se puede observar una similitud total en las señales obtenidas para las tres diferentes muestras y únicamente una diferencia en el tamaño de las señales, indicando un menor nivel de transmitancia para el polvo de llantas y un mayor nivel de transmitancia para el líquido de la trampa 1 (TDF-TRMP1). El hecho de que las señales sean las mismas indica que las muestras poseen estructuras similares, pertenecientes a grupos metilo, dobles enlaces y grupos amina.

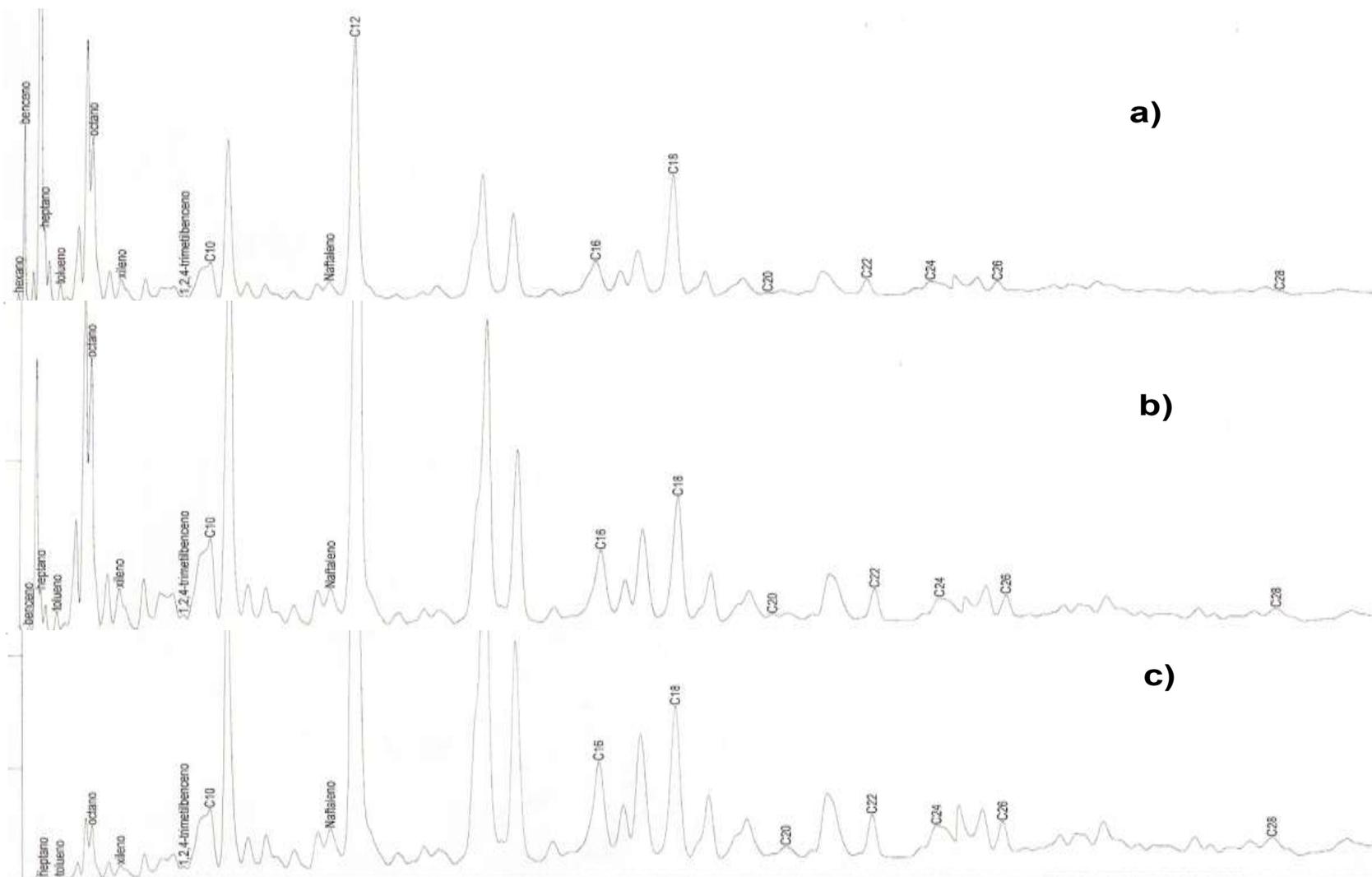


Fig. 6.29: Cromatogramas de aceites pirólíticos a) pesados, b) medios y c) ligeros.

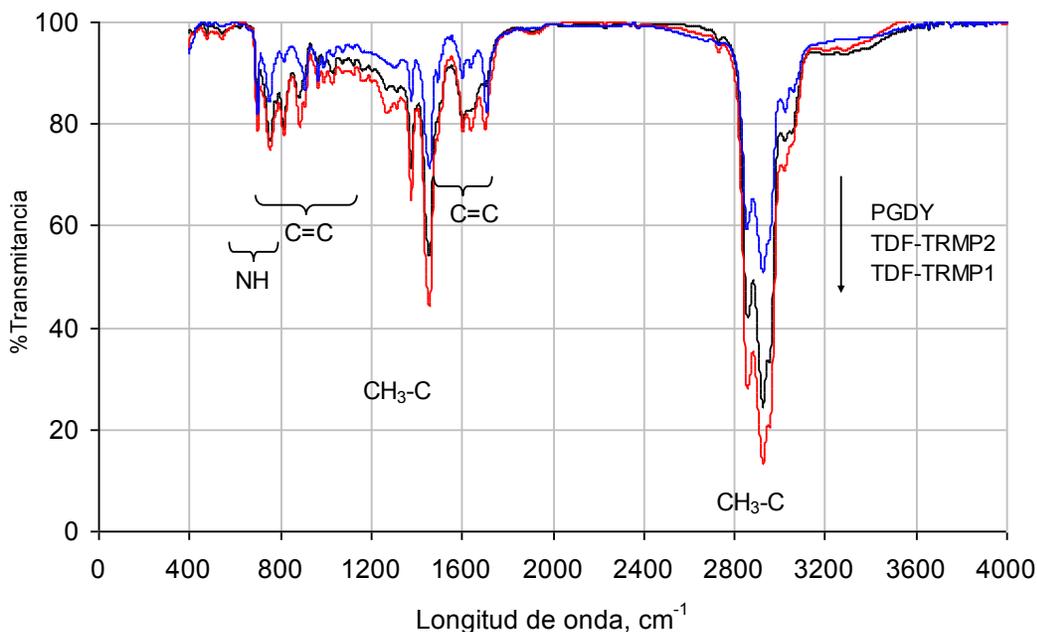


Fig. 6.30: Espectro Infrarrojo de aceites pirolíticos. PGDY, TDF-TRMP1, TDF-TRMP2 (ordenados de menor a mayor % de transmitancia, de arriba a abajo)

6.5.3 Bomba Adiabática: Poder Calorífico de Productos

Se utilizó la bomba adiabática para determinar el poder calorífico del polvo de llantas (Llanta GDY), los aceites pirolíticos (TDF) y el sólido residual (CBP-GDY). Los resultados se muestran en la figura 6.31. Se puede observar que el contenido energético de los aceites pirolíticos de la trampa 2 y 3 supera al de la llanta y el carbón pirolítico, el menor contenido energético con 33.5 MJ/kg se obtuvo para el aceite pirolítico de la trampa 1. Posiblemente debido a la diferencia en la composición, como se mostró en los cromatogramas de la figura 6.29.

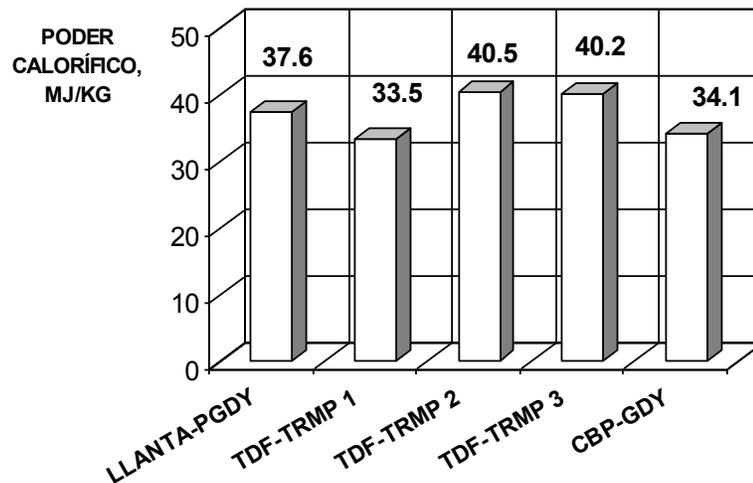


Fig. 6.31: Poder calorífico de llanta y sus productos Sólido-Líquido

Fletcher y Wilson (1981) trabajan a escala laboratorio a 600 °C utilizando una llanta completa y obtuvieron un 50%p de producto líquido con un poder calorífico de 42 MJ/kg. El presente trabajo consiguió un rendimiento de producto líquido (Trampa 1) de aproximadamente 39%p, con un poder calorífico de 33.5 MJ/kg y un 10%p de producto líquido (Trampa 2) con 40.5 MJ/kg, además se obtuvo un 44% de CBP (Carbón Piroclítico) con un contenido energético de 34.1 MJ/kg; estas diferencias tan marcadas pueden ser debidas a la diferencia en las condiciones de operación del equipo.

6.5.4 Análisis Elemental de reactivos y productos

Se realizó el estudio de la composición elemental de reactivos y productos pirolíticos para conocer un aproximado del contenido de Carbono, Hidrógeno, Azufre, Nitrógeno y Otros (Aditivos+Oxígeno). El contenido de otros componentes fue determinado por diferencia con los otros elementos.

Tabla 6.15: Análisis elemental de reactivos y productos

MUESTRA		C	H	N	S	Otros	HV, MJ/kg
LLANTA	GDY	84.33	8.77	0.66	2.33	3.91	37.6
ACEITES	TRMP 1	76.80	11.18	2.06	1.63	8.34	33.5
	TRMP 2	81.11	9.86	3.29	1.16	4.58	40.5
RESIDUO	CBP	75.69	8.34	0.32	2.02	13.6	34.1

A partir de los resultados de análisis elemental de reactivos y productos se observa la presencia de un mayor contenido de otros componentes (Aditivos+Oxígeno) en los aceites de la trampa 1, por lo que el contenido energético de este aceite es menor que el de la trampa 2. El contenido de azufre es mayor en la llanta (Reactivo) que en el producto líquido (TRMP1 y TRMP2), pero es similar al contenido de azufre del residuo pirolítico (CBP), por lo que se puede deducir que la mayor parte del azufre presente inicialmente en la llanta se queda en el carbón pirolítico residual y que además forma productos pirolíticos gaseosos (H_2S , ácido sulfhídrico Tebullición = $-60^{\circ}C$). El contenido de hidrógeno disminuye desde un 8.77%p para la llanta hasta un 8.34%p en el residuo final, el producto líquido posee un mayor contenido de hidrógeno (9 al 11%), lo cual indica una disminución de hidrocarburos insaturados (compuestos con dobles enlaces). El nitrógeno probablemente formó aminas con el hidrógeno y estas se depositaron en la fase líquida. El mayor contenido energético se consiguió para el aceite de la trampa 2 (40.5 MJ/kg) con un alto contenido de carbono, alto contenido de hidrógeno y menores cantidades de otros componentes (aditivos+oxígeno).

6.5.5 Análisis Aproximado de Producto Líquido por TGA

Se realizaron análisis de termogravimetría para determinar el contenido de material volátil e inertes y el intervalo de volatilización de los aceites pirolíticos obtenidos, con el fin de conocer las temperaturas aproximadas de ebullición de los aceites pirolíticos.

La figura 6.32 muestra las etapas de volatilización del Material volátil ligero (MVL) y Material volátil pesado (MVP) desprendidos durante la pirólisis de los aceites pirolíticos de llanta (TDF). Se pueden observar dos zonas principales bien definidas que corresponden a familias de componentes particulares. La primera etapa es asignada a hidrocarburos de bajo peso molecular que se volatilizan rápidamente, inclusive a temperatura ambiente, y que son producto de la pirólisis de llantas. También se aprecia una segunda etapa que corresponde a la volatilización de aditivos y plastificantes, así como hidrocarburos de peso molecular elevado.

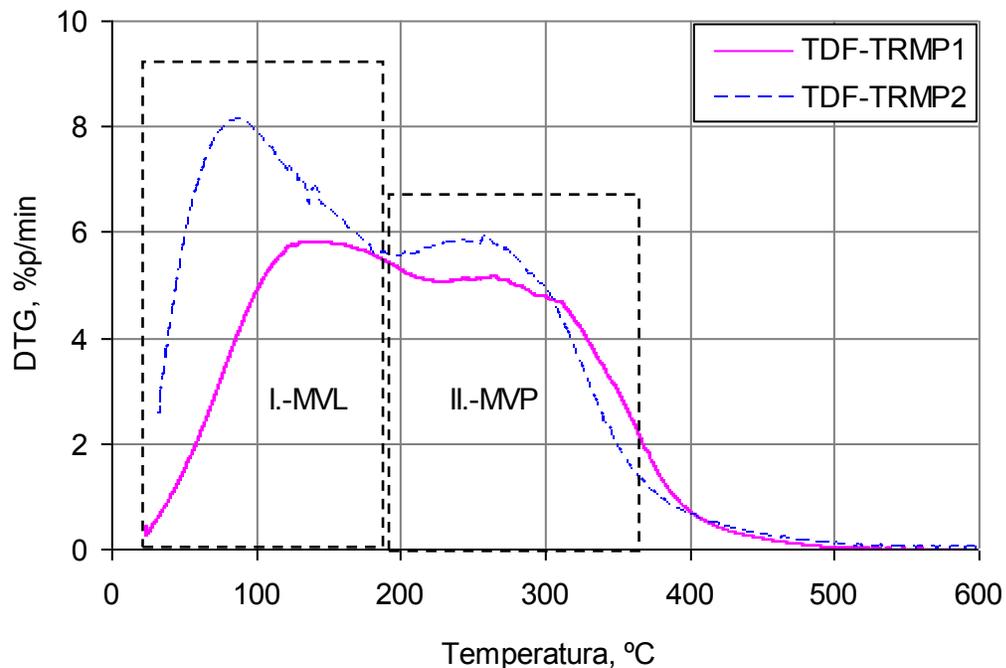


Fig. 6.32: Análisis DTG de aceites pirolíticos de llanta. (I) M.V. Ligera, (II) M.V. Pesada

Se encontraron mayores niveles de material inerte en los aceites pirolíticos atrapados en la trampa 1 (TDF-TRMP1) comparados con los de la trampa 2 (TDF-TRMP2), razón por la cual disminuye el poder calorífico del líquido. Se puede observar en la curva DTG de los aceites pirolíticos trampa 1 y 2, que son semejantes en su intervalo de degradación térmica, que además de

coincidir en sus temperaturas de inicio y final, coinciden aproximadamente en sus temperaturas de pico máximo.

Las alturas de pico difieren entre sí, por lo que se puede decir que los porcentajes en peso de los principales componentes cambian entre las diferentes trampas, pero de una manera poco significativa. La temperatura de degradación del segundo pico de los dos aceites, TDF-TRMP1 y TDF-TRMP2, coincide con la temperatura de volatilización de aditivos y plastificantes de la llanta (Llanta-PGDY).

La tabla 6.16 resume los resultados del análisis termogravimétrico realizado para las muestras de aceite pirolítico de llantas de ambas trampas. Observe como en ambos casos el contenido de Material Volátil Pesado (MVP) es mayor al contenido de Material Volátil Ligero (MVL), es decir los compuestos tienen elevados puntos de ebullición y altos pesos moleculares característicos de hidrocarburos aromáticos y de cadena larga.

Tabla 6.16: Resultados de Termogravimetría de TDF-TRMP1 y TDF-TRMP2

Muestra	Tini / Tfin	TPK ₁	TPK ₂	%MVL	% MVP	Residuo
TDF-TRMP1	20 / 471	130	264 ^a	46	34	20
TDF-TRMP2	20 / 520	86	260 ^a	56	42	2

^a Existe una coincidencia muy marcada entre el segundo pico de las dos muestras lo cual indica un grupo de familias de compuestos significativamente similares.

Se observa una diferencia significativa entre las temperaturas de pico de la etapa 1 para las dos muestras, indicando un mayor peso molecular de los compuestos volátiles de la trampa 1. Las temperaturas a las cuales termina el proceso de degradación de las dos muestras es elevada (471-520°C) e indica un elevado peso molecular de los aceites pirolíticos, en especial de la trampa 2. El contenido de volátiles ligeros varía entre 46 y 56 %peso y el de volátiles pesados entre 34 y 42 %peso. Se observó, una disminución significativa del

material residual (inertes) en la trampa 2, por lo cuál se puede decir que el líquido pirolítico, TDF-TRMP2, es más puro. Lo anterior explica el aumento en el poder calorífico del líquido en la trampa 2.

El contenido calorífico de hidrocarburos está directamente relacionado con el número de dobles enlaces y con la presencia o ausencia de hidrocarburos aromáticos. Un mayor contenido de hidrocarburos con dobles enlaces aumenta el poder calorífico del líquido, el aumento en el contenido de hidrocarburos aromáticos también aumenta el poder calorífico. La temperatura final del líquido de la trampa 2 es mayor a la temperatura final de la trampa 1, por lo cual se puede concluir que en el aceite pirolítico de la trampa 2 existe un mayor contenido de hidrocarburos con alto peso molecular, que como se mencionó anteriormente está directamente ligado con el contenido de compuestos aromáticos y de cadena larga. Como se observó por cromatografía de gases el producto líquido posee un alto contenido de hidrocarburos aromáticos y de cadena larga (mayores a 6 carbonos y hasta 28 carbonos), lo cuál concuerda con el resultado obtenido por termogravimetría.

6.5.6 Área superficial de Carbón Pirolítico

Se determinó el área superficial de Polvo de llantas y Carbón pirolítico (CBP) utilizadno el método BET a partir de curvas de adsorción de nitrógeno. Se obtuvo un valor de área superficial de $61.39 \text{ m}^2/\text{g}$, para el CBP comprado contra $4.589 \text{ m}^2/\text{g}$ para el polvo de llantas. Lo anterior indica un claro aumento del área superficial del compuesto, debido a su procesamiento pirolítico, el cuál disminuye el contenido de material volátil al mínimo logrando un índice de saturación muy bajo para obtener Negro de humo casi en estado puro.

Teng y col. (1995) obtuvieron áreas superficiales entre 40 y $100 \text{ m}^2/\text{g}$ sometiendo el polvo de llanta a Temperaturas entre 500 y 700°C en ambiente de Helio. Los autores indican que un aumento en la temperatura de pirólisis aumenta el área superficial del CBP, trabajando a 500°C obtuvieron un área

superficial de 41 m²/g y a 700°C obtuvieron un área superficial de 69 m²/g en ambiente de Helio. El presente trabajo obtuvo un valor de 61.39 m²/g a 700°C, valor que coincide con el que presentan Teng y col. (1995).

6.5.7 Patrón de dispersión de electrones SEM-EDAX de Carbón Pirofítico

Se realizaron mediciones del patrón de dispersión de electrones usando el Microscopio electrónico de Barrido. Los análisis muestran la presencia de Silicio, Azufre, Zinc, Oxígeno y Carbono, con señales más pronunciadas para el Carbono, Azufre, Silicio y Zinc. Los agentes vulcanizantes (ZnO, SiO) son inertes al proceso de pirólisis por lo cual las señales para el Zn y Si son más pronunciadas con respecto a las señales Si y Zn obtenidas para el Análisis de polvo de llantas (Ver: Fig. 6.1). Además se puede observar que las señales Zn y Si alcanzan aproximadamente el mismo nivel de conteo que la señal de C para el análisis de CBP lo cual indica una disminución en el contenido de Carbono.

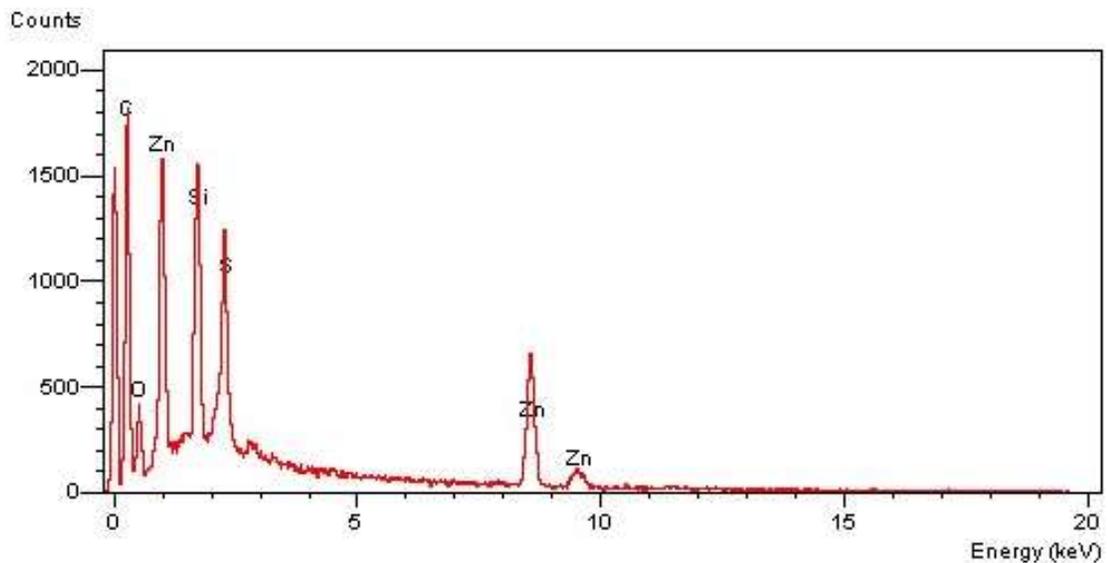


Fig. 6.33: Patrón de dispersión de electrones por SEM de Carbón Pirofítico.

6.5.8 Potencial de Hidrógeno de Líquido

Se determinó el PH de los productos líquidos de la trampa 1 y 2 con el fin de conocer los niveles de acidez. Se encontró que el líquido de la trampa 1 posee un PH neutro (7.22) y se determinó un PH de 9.34 para la muestra líquida de la trampa 2. Lo anterior indica una composición ácida nula, por lo cual podemos decir que los líquidos no contienen Ácido sulfhídrico. Es importante señalar que la temperatura de ebullición del compuesto es de -60 °C a presión atmosférica por lo que el ácido producido durante la degradación pirolítica de llantas no se presenta en la fase líquida sino en la fase gaseosa.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

7.- CONCLUSIONES

7.1 Caracterización térmica

Las curvas DTG de llantas presenta tres zonas de descomposición, situadas entre: 100-300°C (Etapa I), 280-400°C (Etapa II) y 370-450°C (Etapa III). Comparando las rampas de calentamiento del presente trabajo con las rampas obtenidas por Yang y col. 1993 para estándares de caucho Natural (NR, Poli-Isopreno), de Estireno-Butadieno (SBR) y de Poli-Butadieno (BR), podemos decir que la muestra de llanta está compuesta por diferentes fracciones de los tres componentes.

Algunos autores asignan el primer pico presente en las curvas DTG a la volatilización de aceites plastificantes. Ésta es una aseveración correcta, demostrada con el uso de StepWise (SW). Este algoritmo de trabajo arrojó muy buenos resultados y se logró la separación de los principales componentes. Basándonos en los resultados obtenidos por Yang et al (1993) el primer y segundo picos son aceites plastificantes, el primero es de NR y BR, siendo el segundo de SBR; el tercer pico pertenece a la zona de descomposición del NR, el cuarto al SBR y el quinto al BR.

De acuerdo a los resultados de TG a diferentes velocidades de calentamiento, se observa una pérdida de peso total de 64 % dejando un sólido residual del 36 % (base seca), el cual corresponde a carbón fijo. El porcentaje de residuo final no varía con la velocidad de calentamiento.

Los resultados del análisis StepWise muestran 6 picos de descomposición, de los cuales los primeros 3 con una pérdida de 20 % en peso corresponden a la evaporación de aceites ligeros. El cuarto pico con 9 % en

peso se adjudica a la descomposición del NR. El quinto y sexto con 13 y 22 % en peso, representan al SBR y BR, respectivamente.

Se demostró mediante el uso de la técnica de termogravimetría la influencia de variables de operación sobre el proceso de pirólisis de llantas. Después se comprobó mediante la experimentación en un reactor semi-continuo, que la temperatura de inicio de pirólisis aumentó, comparado con el ideal (Termogravimetría) lo cual indica efectos negativos de los procesos de transferencia de calor y masa, como se había predicho.

7.2 Cinética de Pirólisis de Llantas

Los modelos de degradación propuestos en el presente trabajo mostraron un buen ajuste a los datos experimentales en especial los modelos de tres y seis reacciones en paralelo. Se comprobó el número de etapas de degradación, utilizando termogravimetría, la cual indicó entre cinco y seis etapas de degradación. El modelo de reacciones en serie mostró desventajas de ajuste de datos, comparado contra el modelo de reacciones en paralelo, por lo que se concluye que el modelo de reacciones en paralelo es el modelo más adecuado para la simulación cinética de la pirólisis de llantas usadas.

7.3 Caracterización de Llanta y productos de degradación

El contenido de Carbono del polvo de llantas es alto, encontrando valores del 85% en contenido de carbono. Por lo anterior podemos decir que el poder calorífico de los líquidos obtenidos será alto. El contenido de Azufre se encuentra en niveles bajos, pero debería disminuirse el contenido de azufre, mediante algún proceso de desulfuración para evitar la formación de compuestos sulfurados indeseables.

Los resultados del poder calorífico afianzan nuestra hipótesis acerca de los líquidos pirolíticos, demostrando que el poder calorífico de los líquidos obtenidos aumenta, pudiendo ser considerados como líquidos combustibles con un alto poder calorífico.

El poder calorífico de los líquidos combustibles obtenidos mediante el proceso de pirólisis de llantas es mayor al poder calorífico de las llantas, por lo que es razonable el introducir energía al proceso para aumentar el poder calorífico aproximadamente un 10%.

Los resultados de Análisis elemental por SEM, muestran que el contenido de Carbono en el polvo (llanta) disminuye considerablemente durante el proceso de pirólisis. Mediante esta técnica se pudieron identificar elementos como el Zinc, Silicio, Oxígeno, Azufre y Carbono.

7.4 Pirólisis Escala Banco

La pirólisis escala banco logró rendimientos de combustible líquido de aproximadamente 56%, seguido de un 28% de carbón pirolítico residual, un 9% de metal y un 6% de gases no condensables

Los gases obtenidos mediante el proceso, al igual que el residuo carbonoso puede ser empleado como fuente de combustible para el calentamiento del reactor

La operación del reactor de pirólisis deberá ser aquella con la cual se consiga un poder de combustión máximo y un mínimo de producción de compuestos indeseables

Capítulo 8

RECOMENDACIONES

8.- RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se realizaron una serie de análisis de caracterización de polvo de llantas y productos pirolíticos. Encontrando excelentes resultados de poder calorífico para el aceite pirolítico obtenido de la degradación térmica de llantas, con aproximadamente 41 MJ/kg. También se logró obtener un rendimiento elevado, con respecto a otros autores utilizando una configuración del sistema de reacción y el tren de condensación sencilla, pero efectiva y con buenos resultados.

Podemos destacar que la configuración de sistema utilizada y las condiciones de operación del reactor semi-continuo permitieron obtener un alto rendimiento de producto líquido y un poder calorífico importante en comparación con otros autores.

Es importante trabajar con la configuración del sistema para poder conseguir un proceso óptimo con alto potencial para ser llevado a escala piloto y después a escala industrial. Como trabajo futuro se pueden realizar diseños de experimentos para optimizar el poder calorífico del líquido pirolítico, minimizar el consumo de energía del proceso o maximizar los rendimientos de la fracción líquida.

El área de mecanismos de reacción para la pirólisis de llantas usadas necesita desarrollo, mediante el uso de herramientas acopladas como FTIR/GC-MS, TG-GC/MS y PyGC/MS los mecanismos de degradación de llantas pueden ser estudiados para elucidar los mecanismos de reacción. Además puede ser investigado el uso de catalizadores en el proceso, la introducción de reactores de equilibrio y nuevas configuraciones de sistema que mejoren los procesos de conversión de residuos a energía.

BIBLIOGRAFÍA

Askeland D.R. “Ciencia e Ingeniería de los materiales”. Tercera Edición. Editorial Thomson. Págs. 638 – 639, 493 – 504. (1998)

ASTM, 1976. Método: D240-76. *Heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter.*

ASTM, 2003. Método: E1131-03. *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.*

ASTM, 2004. Método: E1641-04. *Decomposition kinetics by thermogravimetry.*

Bridgestone, 2002. Componentes de una llanta (F-570).

<http://firestone.com.mx/>

Glynn Henry J., Gary W. Heinke. “Ingeniería Ambiental”. Segundo Edición. Editorial Prentice Hall. Pag. 567 - 580, 590 - 596 (1999)

Goodyear. “The Charles Goodyear Story. The Strange Story Of Rubber”. Reprinted From The January 1958 Issue Of Reader's Digest. ©1957 The Reader's Digest Association, Inc

<http://www.goodyear.com/corporate/history>

Hall D.O. and R. P. Overend. Biomass, Ed. John Wiley and Sons (1987)

IUPAC, *Temperature control modes in thermal analysis.* Takeo Ozawa. Pure Appl. Chem.: 72 (11), 2083–2099 (2000). IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. <http://www.iupac.org>

JATMA, 2003. “The Japan Automobile Tire Manufacturers Association. I. Brief History of the Japanese Tire Industry”

www.jatma.or.jp/04_d/tire_industry_2003.pdf

Maxxis, 2005. “Maxxis Tire Production Flow Chart”

www.maxxis.com/media/services/flowchart.pdf

RMA, 2003. “U.S. Scrap Tire Markets” http://www.rma.org/scrap_tires/

SEMARNAT, 1994. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.

“Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles”. NOM-086-ECOL-1994. www.semarnat.com.mx

SEMARNAT, 2004. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales.

“Aspectos Ambientales del Coprocesamiento Energético de Llantas de Desecho”. www.semarnat.com.mx

UNEP-ONU. “Programa Ambiental de las Naciones Unidas”. Organización de

las Naciones Unidas. Basel Convention on the control of transboundary movements on hazardous wastes and their disposal. Basel, Switzerland (1999). <http://www.unep.org/>

USEPA, “State Scrap Tire Programs”. A Quick Reference Guide. (1999).

<http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/tires>

Wade L.G. “Química Orgánica”. Segunda Edición. Editorial Prentice Hall. (1993)

Wikipedia, 2006. “Vulcanización: Wikipedia, la enciclopedia libre”.

<http://es.wikipedia.org/wiki>

REFERENCIAS

- Bouvier**, J.M. and M. Gelus. *Pyrolysis of Rubber Wastes in Heavy Oils and Use of the Products*. Resources and Conservation: 12, 77-93 (1986).
- Bouvier**, J.M., F. Charbel, M. Gelus. *Gas-solid Pyrolysis of Tire Wastes Kinetics and Material Balance of Batch Pyrolysis of Used Tires*. Resource and Conservation: 15, 205-214 (1987).
- Chen**, J.H., K.S. Chen, L.Y. Tong. *On the Pyrolysis Kinetics of Scrap Automotive Tires*. Journal of Hazardous Materials: B84, 43-55 (2001).
- Chen**, K.S., R.Z.Yeh, Y.R.Chang. *Kinetics of thermal decomposition of Styrene-Butadiene Rubber at low Heating Rates in Nitrogen and Oxygen*. Combustion and Flame: 108, 408-418 (1997).
- Conesa**, J.A. and A. Marcilla. *Kinetic Study of the Thermogravimetric Behavior of Different Rubbers*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 37, 95-110 (1996).
- Conesa**, J.A., A. Marcilla, J.A. Caballero, R. Font. *Comments on the Validity and Utility of the Different Methods for Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 58-59, 617-633 (2001).
- Conesa**, J.A., I. Martín-Gullón, R. Font, J. Jauhiainen. *Complete Study of the Pyrolysis and Gasification of Scrap Tires in a Pilot Plant Reactor*. Environ. Sci. and Technol: 38, 3189-3194 (2004).

- Conesa, J.A., R. Font, A. Marcilla.** *Mass Spectrometry Validation of a Kinetic Model for the Thermal Decomposition of Tyre Wastes.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 43, 83-96 (1997).
- Cunliffe, A.M. and P.T. Williams.** *Influence of Process Conditions on the Rate of Activation of Chars Derived from Pyrolysis of Used Tires.* Energy and Fuels: 13, 166-175 (1999).
- Darmstadt, H., C. Roy, S. Kaliaguine.** *Characterization of Pyrolytic Carbon Blacks from Commercial Tire Pyrolysis Plants.* Carbon: 33 (10), 1449-1455 (1995).
- Díez, C., O. Martínez, L.F. Calvo, J. Cara, A. Morán.** *Pyrolysis of Tyres- Influence of the Final Temperature of the Process on Emissions and the Calorific Value of the Products Recovered.* Waste Management: 24, 463-469 (2004).
- Fletcher, R. and H.T. Wilson.** *The Role of Pyrolysis in the Disposal of Waste Tyres.* Resource Recovery and Conservation: 5, 333-342, (1981).
- Flynn, J.H. and L.A.Wall.** *A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data.* Polym. Lett.: 4, 323-328 (1966).
- Foubert, I., P.A. Vanrolleghem, K. Dewettinck.** *A Differential Scanning Calorimetry Method to Determine the Isothermal Crystallization Kinetics of Cocoa Butter.* Thermochimica Acta: 400, 131-142 (2003).
- Friedman, H.L.** *Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic.* Journal of Polymer Science: Part C6, 183-195 (1965).

- Fullana, A., R. Font, J.A. Conesa, P. Blasco.** *Evolution of Products in the Combustion of Scrap Tires in a Horizontal, Laboratory Scale Reactor.* Environ. Sci. Technol.: 34, 2092-2099 (2000).
- Ganesh, K., S. Sundarrajan, K. Kishore, K.N. Ninan, B. George, M. Surianarayanan.** *Primary Pyrolysis Products of Hydroxy-Terminated Polybutadiene.* Macromolecules: 33, 326-330 (2000).
- Giavarini, C.,** **Active Carbon from Scrap Tyres.** Fuel: 64 (9), 1331-1332 (1985).
- González, J.F, J.M. Encinar, J.L. Canito, J.J. Rodríguez.** *Pyrolysis of Automobile Tyre Waste. Influence of Operating Variables and Kinetics Study.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 58-59, 667-683 (2001).
- Huang, H., Tang L., Wu C.Z.** *Characterization of Gaseous and Solid Product from Thermal Plasma Pyrolysis of Waste Rubber.* Environmental Science and Technology: 37, 4463-4467 (2003).
- Kaminsky, W.** *Pyrolysis of Plastic Waste and Scrap Tyres in a Fluidized Bed Reactor.* Res. Rec. and Conser.: 5, 205-216 (1980).
- Kim, S. and H-D. Chun.** *Analytical Techniques estimating Kinetic Parameters for Pyrolysis Reaction of Scrap Tire Rubbers.* Korean J. of Chem. Eng. 12 (4), 448-453 (1995).
- Laresgoiti, M.F., I. Marco, A. Torres, B. Caballero, M.A. Cabrero, M.J. Chomón.** *Chromatographic Analysis of the Gases Obtained in Tyre Pyrolysis.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 55, 43-54 (2000).

- Lee, J. S., S.D. Kim.** *Gasification Kinetics of Waste Tire-char with CO₂ in a Thermobalance Reactor.* Energy: 21, 343-352 (1996).
- Leoni, E., Cancellieri D., Balbi N., Tomi P., Bernardini A.F., Kaloustian J., Marcelli T.** *Thermal Degradation of Pinus Pinaster Needles by DSC, Part 2 - Kinetics of Exothermic Phenomena.* Journal of Fire Sciences: 21, 117-130 (2003).
- Leung, D.Y.C and C.L.Wang.** *Kinetic Modeling of Scrap Tire Pyrolysis.* Energy and Fuel: 13, 421-427 (1999).
- Leung, D.Y.C. and C.L.Wang.** *Kinetic Study of Scrap Tyre Pyrolysis and Combustion.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 45, 153-169 (1998).
- Leung, D.Y.C., X.L. Yin, Z.L. Zhao, B.Y. Xu, Y. Chen.** *Pyrolysis of Tire Powder: Influence of Operating Variables on the Composition and Yields of Gaseous Product.* Fuel Processing Technology: 79, 141-155 (2002).
- Lin, J.P., C.Y. Chang, C.H. Wu, S.M. Shih.** *Thermal degradation kinetics of poly-butadiene.* Polymer degradation and Stability: 53, 295-300 (1996).
- Marco, I., Laresgoiti M.F., Cabrero M.A., Torres A.** *Pyrolysis of Scrap Tyres.* Fuel Processing Technology: 72, 9-22 (2001).
- Mastral, A.M., R. Álvarez, M.S. Callén, C. Clemente, R. Murillo.** *Characterization of Chars from Coal-Tire Copyrolysis.* Ind. Eng. Chem. Res.: 38, 2856-2860 (1999).
- Mastral, A.M., R. Murillo, M. J. Perez-Surio, M. Callén.** *Coal Hydrocprocessing with Tires and Tire Components.* Energy and Fuels: 10, 941-947 (1996).

- Menis, O.,** Rook H.L. *The State-of-the-Art of Thermal Analysis.* U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1980).
- Miranda, R.,** J. Yang, C. Roy and C. Vasile. Vacuum Pyrolysis of PVC. Part I: Kinetic Study. *Polymer. Degradation and Stability:* 64, 127-144 (1999).
- Miranda, R.,** Yang J., Roy C., Vasile C. *Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics Containing PVC Part I: Kinetic Study.* *Polymer Degradation Stability:* 72, 469-491 (2001).
- Miranda, R.C.,** C.A. Sosa-Blanco, C.C. Segovia, D. Bustos-Martínez. *Pyrolysis of Used Tyres: Kinetic Study.* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* Impresión: Enero (2005).
- Money, D.M.,** G. Harrison. *Liquefaction of Scrap Automobile Tyres in Different Solvents and Solvent Mixes.* *Fuel:* 78, 1729-1736 (1999).
- Ogasawara, S.,** Kuroda M., Wakao N. *Preparation of Activated Carbon by Thermal Decomposition of Used Automotive Tires.* *Ind. Eng. Chem. Res.:*26, 2552-2556 (1987).
- Piskorz, J.,** P. Majerski, D. Randlein, T. Wik, D,S, Scott. *Recovery of Carbon Black from Scrap Rubber.* *Energy and Fuels:* 13, 544-551 (1999).
- Price, D.M.** *Vapor Pressure Determination by Thermogravimetry. Proceedings of the Twenty-seventh Conference of the North American Thermal Analysis Society:* September 20-22, 1999, Savannah, Georgia.

Price, D.M., D.J. Hourston, F. Dumont. "*Thermogravimetry of Polymers*". Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley and Sons Ltd, Chichester. (2000).

Rodríguez, I.M., M.F. Laresgoiti, M.A. Cabrero, A. Torres, M.J. Chomón, B. Caballero. *Pyrolysis of Scrap Tyres*. Fuel Processing Technology: 72, 9-22 (2001).

Roy, C., A. Chaala, H. Darmstadt. *The Vacuum Pyrolysis of Used Tires End-Uses for Oil and Carbon Black Products*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 51, 201-221 (1999).

Roy, C., B. Labrecque, B.D.Caumia. *Recycling of Scrap Tires to Oil and Carbon Black by Vacuum Pyrolysis*. Resource Conservation and Recycling: 4, 203-213 (1990).

Senneca, O., P. Salatino, R. Chirone. *A fast heating-rate thermogravimetric Study of the pyrolysis of Scrap Tyres*. Fuel: 78, 1575-1581 (1999).

Sauerbrunn, S.R., B.S.Crowe. *High Resolution Thermogravimetry*. J. Therm. Anal.: 53, 365-374 (1998).

SEISA, Sistemas de Energía Internacional. *Aprovechamiento de los Desechos Sólidos Municipales para la Generación de Energía Eléctrica en México* (2005).

Sharma, V.K., M. Mingarini, F. Fortuna, F. Cognini, G. Cornacchia. *Disposal of Waste Tyres for Energy Recovery and Safe Environment*. Energy Conv. Mgmt.: 39, 5/6, 511-528, (1998).

- Sorensen, O. Toft.** *Quasi-isothermal Methods in Thermal Analysis.* J. Therm. Anal.: 50, 163-175 (**1981**).
- Teng, H., M.A. Serio, M.A. Wòjtowiez, R. Bassilakis, P.R. Solomon.** *Reprocessing of Used Tires into Activated Carbon and Other Products.* Industrial Engineering Chemistry Research: 34, 3102-3111 (**1995**).
- Teng, H., Y. Lin, L. Hsu.** *Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires Impregnated with Potassium Hydroxide.* Air and Waste Management Association: 50, 1940-1946 (**2000**).
- Uçar, S., Karagöz S., Yanik J., Saglam M., Yuksel M.** *Copolyrolysis of Scrap Tires with Waste Lubricant Oil.* Fuel Processing Technology: 87, 53-58 (**2005**).
- Williams, P.T. and S. Besler.** *Pyrolysis-Thermogravimetric Analysis of Tyres and Tyre Components.* Fuel: 74 (9), 1277-1283 (**1995**).
- Williams, P.T., A.J. Brindle.** *Aromatic chemical from the catalytic pyrolysis of scrap tyres.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 67, 143-164 (**2003**).
- Xie, M., Ziemba T.M., Maurin M.B.** *Sublimation Characterization and Vapor Pressure Estimation of an HIV Nonnucleoside Reverse Transcriptase Inhibitor Using Thermogravimetric Analysis.* AAPS Pharm. Sci. Tech.: 4, 2, 23 (**2003**).
- Yang, J., S. Kaliaguine, C. Roy.** *Improved Quantitative Determination of Elastomers in Tire Rubber by Kinetic Simulation of DTG Curves.* Rubber Chemistry and Technology: 66 (2), 213-229 (**1993**).

Yang, J., Tanguy P.A., Roy C. *Heat Transfer and Kinetics Study of the Vacuum Pyrolysis of a Large Used Tire Particle.* Chemical Engineering Science: 50, 12, 1909-1922, (1995).

Yang, J., C.Roy. *A new method for DTA measurement of enthalpy change during the pyrolysis of rubbers.* Thermochemica Acta: 288, 155-168 (1996).

Zhang, J., Bai J., Wang R., Wang S., Li J. *Non-Isothermal Decomposition Kinetics and Lifetime of $Tb_2(O-MBA)_6(PHEN)_2$.* Rare Metals: 22, 155-159 (2003).

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ing. Ciro César Segovia Martínez

Tesis de Maestría

Estudio de la Pirólisis de Llantas Usadas para la
Producción de Combustibles Líquidos

Tesis para obtención del título de
Maestro en Ciencias con Especialidad en **Procesos Sustentables**

Campo de Estudio

Pirólisis de Residuos Sólidos y Fuentes alternas de energía

Biografía

Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 19 de Octubre de 1982. Mexicano,
Graduado de Ingeniería Química en Enero de 2005.

Estudios

Licenciatura en Ingeniería Química en la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Autónoma de Nuevo León.

Habilidades

Programación estructurada de Computadoras (Fortran, Visual Basic)
Métodos Numéricos en Ingeniería Química
Simulación de Procesos mediante algoritmos computacionales

APÉNDICES

APÉNDICES

Apéndice A

Código del Programa Pyrolysis Kinetics en Lenguaje de Programación Visual Basic 6.0 ®.

Apéndice B

Interfaz de usuario del programa Pyrolysis Kinetics desarrollado para la simulación de hasta 6 reacciones de descomposición en paralelo.

Apéndice C

Código Fortran 4.0 ® para la solución de “N” ecuaciones diferenciales ordinarias simultáneas usando el método de Runge Kutta 4^o orden.

Apéndice A

Código del Programa Pyrolysis Kinetics en Lenguaje de Programación Visual Basic 6.0

```
Private Sub About_Click()
    Load Form2
    Form2.Show
End Sub
Private Sub Command1_Click()
    nrxns = form1.Stages
    For i = 1 To 6
        form1.Tea(i) = Empty: form1.Ta(i) = Empty: form1.Tn(i) = Empty: form1.Talfa(i) = Empty
    Next i
End Sub
Private Sub Draw_Click()
    Call sub1
End Sub
Sub sub1()
'-----
'Dimensionamiento de variables
'-----
    Dim T(1000), TG(1000, 6), DTG(1000, 6)
    Dim Texp(1000), DTGexp(1000), TGexp(1000) 'Datos experimentales
    Dim TGtot(1000), DTGtot(1000)
    Dim Ea(6), A(6), ord(6), alfa(6) 'Datos para Seis etapas máximas de degradaciòn
    Dim HR As Single
    Dim str2, files As String
    nexp = 775
'-----
'Lectura de valor anterior y valor nuevo para la velocidad de calentamiento
'-----
    Hranterior = Val(form1.HrAnt.Caption)
    For i = 1 To 5
        If thr(i).Value = True Then
            HR = Val(thr(i).Caption)
            GoTo 1 'Nuevo valor de Velocidad de Calentamiento
        End If
    Next i
    HR = 1
    thr(1).Value = True
'-----
'Apertura de archivo para lectura de datos experimentales
'-----
1 'Continuar
    Select Case HR
    Case 1
        files = CurDir() + "\Datos1.txt"
    Case 5
        files = CurDir() + "\Datos5.txt"
    Case 10
```

```
files = CurDir() + "\Datos10.txt"
Case 20
files = CurDir() + "\Datos20.txt"
Case 40
files = CurDir() + "\Datos40.txt"
End Select
form1.Data.Text = files
Open files For Input As 1

Line Input #1, str2
nmax = 0
Do Until EOF(1)
nmax = nmax + 1
i = nmax
Input #1, Texp(i), TGexp(i), DTGexp(i)
Loop
Close #1
nexp = nmax

'Etapas de degradación
If form1.Stages = Empty Then 'Velocidad de Calentamiento
nrxns = 6: form1.Stages = nrxns
End If
'-----
'Parámetros de dibujo CURVAS DTG
'-----
sp = 20 'Espacio a las orillas del dibujo
rad = 15 'Radio de los círculos de dibujo
alto = Picture1.Height - 2 * sp 'Alto de la dibujo
ancho = Picture1.Width - 2 * sp 'Ancho de la dibujo
y0 = sp 'posición inicial de y
x0 = sp 'posición inicial de x

'Limpiar Pantalla de dibujo
Picture1.Cls
'-----
' Parámetros de Modelo
'-----
'Temperatura Inicial
Tini = Texp(1): form1.T0.Text = Tini
'Temperatura Final
Tfin = Texp(nexp): form1.Tf.Text = Tfin
'Porcentaje en Peso Inicial
TG(1, 1) = TGexp(1): form1.TG0.Text = TG(1, 1)
'Velocidad de Pérdida de Peso Inicial
DTG(1, 1) = DTGexp(1): form1.DTG0.Text = DTG(1, 1)
'Porcentaje en Peso final
form1.TGF.Text = TGexp(nexp)
'Velocidad de Pérdida de Peso final
form1.DTGF.Text = DTGexp(nexp)
'Peso residual
Wres = TGexp(nexp)
'-----
```

'MODELOS PARA PARÁMETROS EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO...'

'Los Mejores modelos

$$A(1) = 34.363 * HR + 217.68$$

$$A(2) = 34.363 * HR + 217.68$$

$$A(3) = 34.363 * HR + 217.68$$

$$A(4) = 1000000000\# * HR + 2000000000\#$$

$$A(5) = 1000000000000000\#$$

$$A(6) = 1E+19$$

$$Ea(1) = 0.1182 * HR^4 - 7.9813 * HR^3 + 144.56 * HR^2 - 513.41 * HR + 33377$$

$$Ea(2) = 0.0998 * HR^4 - 6.6739 * HR^3 + 118.28 * HR^2 - 393.36 * HR + 34282$$

$$Ea(3) = 0.1394 * HR^3 - 14.077 * HR^2 + 384.1 * HR + 34428$$

$$Ea(4) = 2.3479 * HR^3 - 150.7 * HR^2 + 2714.2 * HR + 119284$$

$$Ea(5) = -0.3302 * HR^3 + 29.964 * HR^2 - 819.08 * HR + 198958$$

$$Ea(6) = 269000$$

$$\text{alfa}(1) = 0.000002 * HR^3 - 0.0001 * HR^2 + 0.0018 * HR + 0.0309$$

$$\text{alfa}(2) = 0.000001 * HR^3 - 0.0001 * HR^2 + 0.0018 * HR + 0.0319$$

$$\text{alfa}(3) = -0.000003 * HR^3 + 0.0002 * HR^2 - 0.0023 * HR + 0.0471$$

$$\text{alfa}(4) = 0.000007 * HR^3 - 0.0004 * HR^2 + 0.0086 * HR + 0.1709$$

$$\text{alfa}(5) = -0.000006 * HR^3 + 0.0004 * HR^2 - 0.009 * HR + 0.152$$

$$\text{alfa}(6) = 0.0000004 * HR^3 - 0.00005 * HR^2 + 0.0007 * HR + 0.2231$$

$$\text{ord}(1) = 1$$

$$\text{ord}(2) = 1$$

$$\text{ord}(3) = 1$$

$$\text{ord}(4) = 1$$

$$\text{ord}(5) = 1$$

$$\text{ord}(6) = 1$$

'Modelos lineales

$$A(1) = 34.363 * HR + 217.68$$

$$A(2) = 34.363 * HR + 217.68$$

$$A(3) = 34.363 * HR + 217.68$$

$$A(4) = 1000000000\# * HR + 2000000000\#$$

$$A(5) = 1000000000000000\#$$

$$A(6) = 1E+19$$

$$Ea(1) = 70.684 * HR + 33806$$

$$Ea(2) = 46.374 * HR + 34775$$

$$Ea(3) = 24.907 * HR + 35941$$

$$Ea(4) = 294.81 * HR + 126319$$

$$Ea(5) = -110.14 * HR + 196094$$

$$Ea(6) = 269000$$

$$\text{alfa}(1) = 0.0001 * HR + 0.0359$$

$$\text{alfa}(2) = 0.0001 * HR + 0.037$$

$$\text{alfa}(3) = 0.0001 * HR + 0.0425$$

$$\text{alfa}(4) = 0.0017 * HR + 0.19$$

$$\text{alfa}(5) = -0.0014 * HR + 0.1256$$

$$\text{alfa}(6) = -0.0005 * HR + 0.2281$$

```
ord(1) = 1
ord(2) = 1
ord(3) = 1
ord(4) = 1
ord(5) = 1
ord(6) = 1
'-----
' Lectura de nuevos parámetros de modelo
'-----
nrxns = form1.Stages
For i = 1 To nrxns
    form1.Ta(i).Enabled = True: form1.Tea(i).Enabled = True: form1.Tn(i).Enabled = True:
form1.Talfa(i).Enabled = True
    form1.Ta(i).BackColor = &H80000005: form1.Tea(i).BackColor = &H80000005:
form1.Tn(i).BackColor = &H80000005: form1.Talfa(i).BackColor = &H80000005
    form1.etapa(i).Caption = Str(i): form1.Ta(i).Visible = True: form1.Tea(i).Visible = True:
form1.Tn(i).Visible = True: form1.Talfa(i).Visible = True

    If Hranterior = HR Then
    Else
        form1.Tea(i).Text = Ea(i)
        form1.Ta(i).Text = A(i)
        form1.Tn(i).Text = ord(i)
        form1.Talfa(i).Text = alfa(i)
    End If

    If form1.Tea(i).Text = Empty Then
        form1.Tea(i).Text = Ea(i)
    End If
    If form1.Ta(i).Text = Empty Then
        form1.Ta(i).Text = A(i)
    End If
    If form1.Tn(i).Text = Empty Then
        form1.Tn(i).Text = ord(i)
    End If
    If form1.Talfa(i).Text = Empty Then
        form1.Talfa(i).Text = alfa(i)
    End If

    Ea(i) = form1.Tea(i).Text
    A(i) = form1.Ta(i).Text
    ord(i) = form1.Tn(i).Text
    alfa(i) = form1.Talfa(i).Text
Next i

For k = 6 To nrxns + 1 Step -1
    form1.Ta(k).Text = Empty: form1.Tea(k).Text = Empty: form1.Tn(k).Text = Empty:
form1.Talfa(k).Text = Empty
    form1.Ta(k).Visible = False: form1.Tea(k).Visible = False: form1.Tn(k).Visible = False:
form1.Talfa(k).Visible = False
    form1.Ta(k).Enabled = False: form1.Tea(k).Enabled = False: form1.Tn(k).Enabled = False:
form1.Talfa(k).Enabled = False
```

```

form1.etapa(k).Caption = Empty: form1.Ta(k).BackColor = &H8000000F:
form1.Tea(k).BackColor = &H8000000F: form1.Tn(k).BackColor = &H8000000F:
form1.Talfa(k).BackColor = &H8000000F
Next k

'-----
'INICIO DE SIMULACIÓN DE CURVAS TG-DTG
'-----

'-----
'Gráfico DTG Experimental
'-----

Tmin = Texp(1): Tini = Tmin      'Temperatura Mínima Inicial, °C
Tmax = Texp(nexp): Tfin = Tmax   'Temperatura Máxima Final, °C
dT = 1                          'Delta de Temperatura, °C
R = 8.314                        'Constante de los gases, J/mol-K
T(1) = Tini                      'Temperatura inicial, °C

' Límites mínimo y máximo para graficar DTG simulada y experimental
DTGmax = DTGexp(nexp)
Call maxmin(DTGexp, nexp, DTGmax, DTGmin, imax, imin)
DTGmin = 0

' Leyendas y límites en el gráfico DTG
'Eje X
form1.pxmin.Caption = Str(Round(Tmin, 2))
form1.px1.Caption = Str(Round(Tmin + (Tmax - Tmin) * 1 / 4, 2))
form1.px2.Caption = Str(Round(Tmin + (Tmax - Tmin) * 2 / 4, 2))
form1.px3.Caption = Str(Round(Tmin + (Tmax - Tmin) * 3 / 4, 2))
form1.pxmax.Caption = Str(Round(Tmax, 2))
'Eje Y
form1.pymin.Caption = Str(Round(DTGmin, 2))
form1.py1.Caption = Str(Round(DTGmin + (DTGmax - DTGmin) * 1 / 4, 2))
form1.py2.Caption = Str(Round(DTGmin + (DTGmax - DTGmin) * 2 / 4, 2))
form1.py3.Caption = Str(Round(DTGmin + (DTGmax - DTGmin) * 3 / 4, 2))
form1.pymax.Caption = Str(Round(DTGmax, 2))

' Puntos de partida de gráfico
Picture1.CurrentX = x0 + (Texp(1) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
Picture1.CurrentY = alto - (DTGexp(1) - DTGmin) * (alto - y0) / (DTGmax - DTGmin)
For i = 1 To nexp
    TT = x0 + (Texp(i) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
    DTGDTG = alto - (DTGexp(i) - DTGmin) * (alto - y0) / (DTGmax - DTGmin)
    ' Dibujar círculos de Color Azul de radio antes establecido
    Picture1.Circle (TT, DTGDTG, rad, RGB(0, 0, 256))
Next i

'-----
'Gráficos DTG Simulados
'-----

TG(1, 1) = TGexp(1)
DTG(1, 1) = DTGexp(1)

For j = 1 To nrxns

```

```

TG(1, j) = TGexp(1) * alfa(j)
DTG(1, j) = DTGexp(1)
DTGtot(i) = DTG(1, j) 'Usado solo para graficar
For i = 2 To nexp 'EDOs por el método de EULER
  T(i) = Tini + (i - 1) * dT
  TG(i, j) = TG(i - 1, j) - DTG(i - 1, j) * dT
  If TG(i, j) < 0 Then TG(i, j) = 0
  DTG(i, j) = (1 / HR) * (TG(i - 1, j)) ^ ord(j) * A(j) * Exp(-Ea(j) / (R * (T(i - 1) + 273.15)))
  DTGtot(i) = DTG(i, j) 'Usado solo para graficar
Next i
Next j

For j = 1 To nrns
  Picture1.CurrentX = x0 + (T(1) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
  Picture1.CurrentY = alto - (DTG(1, j) * HR - DTGmin) * (alto - y0) / (DTGmax - DTGmin)
  For i = 1 To nexp
    TT = x0 + (T(i) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
    DTGDTG = alto - (DTG(i, j) * HR - DTGmin) * (alto - y0) / (DTGmax - DTGmin)
    Picture1.Line -(TT, DTGDTG), RGB(255 * (1 - j / 6), 0, 0)
  Next i
Next j

'-----
'Curva DTG total simulada
'-----
DTGtot(1) = DTGexp(1)
For i = 2 To nexp
  DTGtot(i) = 0
  For j = 1 To nrns
    DTGtot(i) = DTGtot(i) + DTG(i, j)
  Next j
Next i

Picture1.CurrentX = x0 + (T(1) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
Picture1.CurrentY = alto - (DTGtot(1) * HR - DTGmin) * (alto - y0) / (DTGmax - DTGmin)
For i = 1 To nexp
  TT = x0 + (T(i) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
  DTGDTG = alto - (DTGtot(i) * HR - DTGmin) * (alto - y0) / (DTGmax - DTGmin)

  Picture1.Line -(TT, DTGDTG), RGB(0, 255, 0)
  Picture1.Circle (TT, DTGDTG), 0.3 * rad, RGB(0, 255, 0)
Next i

'-----
'Parámetros de dibujo CURVAS TG
'-----
alto = Picture2.Height - 2 * sp 'Alto de la dibujo
ancho = Picture2.Width - 2 * sp 'Ancho de la dibujo

'Limpiar Pantalla de dibujo
Picture2.Cls
'-----

```

'Gráfico TG Experimental

```

'-----
'TG mínimo y máximo para graficar
TGmin = 0: TGmax = 100

' Leyendas y límites de leyendas
'Eje X
form1.pxmin2.Caption = Str(Round(Tmin, 2))
form1.p2x1.Caption = Str(Round(Tmin + (Tmax - Tmin) * 1 / 4, 2))
form1.p2x2.Caption = Str(Round(Tmin + (Tmax - Tmin) * 2 / 4, 2))
form1.p2x3.Caption = Str(Round(Tmin + (Tmax - Tmin) * 3 / 4, 2))
form1.pxmax2.Caption = Str(Round(Tmax, 2))
'Eje Y
form1.pymin2.Caption = Str(Round(TGmin, 2))
form1.p2y1.Caption = Str(Round(TGmin + (TGmax - TGmin) * 1 / 4, 2))
form1.p2y2.Caption = Str(Round(TGmin + (TGmax - TGmin) * 2 / 4, 2))
form1.p2y3.Caption = Str(Round(TGmin + (TGmax - TGmin) * 3 / 4, 2))
form1.pymax2.Caption = Str(Round(TGmax, 2))

'Valores iniciales de gráfico
Picture2.CurrentX = x0: Picture2.CurrentY = y0 'alto
For i = 1 To nexp
    TT = x0 + (Texp(i) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
    TGTG = alto - (TGexp(i) - TGmin) * (alto - y0) / (TGmax - TGmin)
    'Dibujar círculos para curva TG
    Picture2.Circle (TT, TGTG), rad, RGB(0, 0, 256)
Next i

```

'-----
'Gráficos TG Simulados
'-----

```

TG(1, 1) = TGexp(1)
DTG(1, 1) = DTGexp(1)

'Generación de Curvas TG simuladas
For j = 1 To nrns
    TG(1, j) = TGexp(1) * alfa(j)

    For i = 2 To nexp
        T(i) = Tini + (i - 1) * dT
        TG(i, j) = TG(i - 1, j) - DTG(i - 1, j) * dT
        If TG(i, j) < 0 Then TG(i, j) = 0
        DTG(i, j) = 1 / HR * (TG(i - 1, j)) ^ ord(j) * A(j) * Exp(-Ea(j) / (R * (T(i - 1) + 273.15)))
    Next i

    Tmin = Tini: Tmax = Tfin

    Picture2.CurrentX = x0 + (T(1) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
    Picture2.CurrentY = alto - (TG(1, j) - TGmin) * (alto - y0) / (TGmax - TGmin)
    For i = 1 To nexp
        TT = x0 + (T(i) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
        TGTG = alto - (TG(i, j) - TGmin) * (alto - y0) / (TGmax - TGmin)
        Picture2.Line -(TT, TGTG), RGB(255 * (1 - j / 6), 0, 0)
    Next i

```

```
Next j

'-----
'Curva TG para el Residuo Final
'-----
Picture2.CurrentX = x0: Picture2.CurrentY = alto - (Wres - TGmin) * (alto - y0) / (TGmax - TGmin)
For i = 1 To nexp
    TT = x0 + (T(i) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
    TGTG = alto - (Wres - TGmin) * (alto - y0) / (TGmax - TGmin)
    Picture2.Line -(TT, TGTG), RGB(250, 0, 0)
Next i

'-----
'Curva TG total simulada
'-----
TGtot(1) = 0
For j = 2 To nrxns
    TGtot(1) = TGtot(1) + TG(1, j)
Next j
TGtot(1) = TGtot(1) + Wres
Picture2.CurrentX = x0: Picture2.CurrentY = alto - (TGtot(1) - TGmin) * (alto - y0) / (TGmax - TGmin)
For i = 2 To nexp
    TGtot(i) = 0
    For j = 1 To nrxns
        TGtot(i) = TGtot(i) + TG(i, j)
    Next j
    TGtot(i) = TGtot(i) + Wres
    TT = x0 + (T(i) - Tmin) * (ancho - x0) / (Tmax - Tmin)
    TGTG = alto - (TGtot(i) - TGmin) * (alto - y0) / (TGmax - TGmin)

    Picture2.Line -(TT, TGTG), RGB(0, 255, 0)
    Picture2.Circle (TT, TGTG), 0.3 * rad, RGB(0, 255, 0)
Next i

'-----
'Archivo para impresión de Resultados
'-----
Select Case HR
Case 1
    files = CurDir() + "\Resultados1.txt"
Case 5
    files = CurDir() + "\Resultados5.txt"
Case 10
    files = CurDir() + "\Resultados10.txt"
Case 20
    files = CurDir() + "\Resultados20.txt"
Case 40
    files = CurDir() + "\Resultados40.txt"
End Select
form1.Results.Text = files

'Apertura de Archivo para escritura de resultados
```

```
Open files For Output As 2

'Impresión de Resultados
nrxns = Val(form1.Stages)

Print #2, "Parámetros de modelo para una velocidad de reacción de:", HR
Print #2, "i", "A(i)", "Ea(i)", "Orden(i)", "Fracción(i)"
For i = 1 To nrxns
    Print #2, i, A(i), Ea(i), ord(i), alfa(i)
Next i

Print #2, " "
Print #2, "Temp.", "TGexp", "TGsim", "DTGexp", "DTGsim"
For i = 1 To nexp
    Print #2, Texp(i), TGexp(i), TGtot(i), DTGexp(i), DTGtot(i)
Next i
Close (2)

'Siguiente valor de Velocidad de Calentamiento
form1.HrAnt.Caption = Str(HR)
End Sub
Sub maxmin(xx, ndata, xxmax, xxmin, imax, imin)
    xxmin = xx(1): xxmax = xx(ndata)
    imax = ndata: imin = 1

    For i = 1 To ndata      'Selección de valores Mínimo y Máximo
        If xx(i) >= xxmax Then
            xxmax = xx(i):    imax = i
        End If
        If xx(i) <= xxmin Then
            xxmin = xx(i):    imin = i
        End If
    Next i
End Sub
Private Sub Exit_Click()
    End 'Fin de Programa, salida final...
End Sub

Private Sub Form_Load()
    For i = 1 To 6
        form1.Line1(i).BorderColor = &HC0C0C0 'Establecimiento de colores de línea 1 y 2
        form1.Line2(i).BorderColor = &HC0C0C0
    Next i
End Sub
Private Sub General_Click()
    Load Form3      'Carga de la Forma 1, para su posterior Visualización
    Form3.Visible = True
End Sub
Private Sub Timer1_Timer()
    Dim HR, nrxns As Single
    Dim str2, files As String

    If form1.Stages = Empty Then form1.Stages = 6 'Trampa para evitar Stages vacío
    nrxns = Val(form1.Stages)      'Número de reacciones elegido
```

```
If nrxns = 0 Or nrxns < 1 Or nrxns > 6 Then 'Si número de reacciones es nulo, 0 o pasa los
límites
  If nrxns < 1 Then
    nrxns = 1
  Else
    nrxns = 6
  End If
  form1.Stages = Val(nrxns)
End If
nrxns = Val(form1.Stages)

For i = 1 To nrxns
  form1.Ta(i).Enabled = True: form1.Tea(i).Enabled = True: form1.Tn(i).Enabled = True:
form1.Talfa(i).Enabled = True
  form1.Ta(i).BackColor = &H80000005: form1.Tea(i).BackColor = &H80000005:
form1.Tn(i).BackColor = &H80000005: form1.Talfa(i).BackColor = &H80000005
  form1.etapa(i).Caption = Str(i): form1.Ta(i).Visible = True: form1.Tea(i).Visible = True:
form1.Tn(i).Visible = True: form1.Talfa(i).Visible = True
  Next i

  For k = 6 To nrxns + 1 Step -1
    form1.Ta(k).Text = Empty: form1.Tea(k).Text = Empty: form1.Tn(k).Text = Empty:
form1.Talfa(k).Text = Empty
    form1.Ta(k).Visible = False: form1.Tea(k).Visible = False: form1.Tn(k).Visible = False:
form1.Talfa(k).Visible = False
    form1.Ta(k).Enabled = False: form1.Tea(k).Enabled = False: form1.Tn(k).Enabled = False:
form1.Talfa(k).Enabled = False
    form1.etapa(k).Caption = Empty: form1.Ta(k).BackColor = &H8000000F:
form1.Tea(k).BackColor = &H8000000F: form1.Tn(k).BackColor = &H8000000F:
form1.Talfa(k).BackColor = &H8000000F
  Next k
End Sub
```

Apéndice B

Interfaz de usuario del programa Pyrolysis Kinetics desarrollado para la simulación de hasta 6 reacciones de descomposición en paralelo.

The screenshot shows the 'Pyrolysis Kinetics...' software window. It features a menu bar with 'Archivo' and 'Ayuda'. The main interface is divided into several sections:

- Parámetros de Modelo:** Includes a dropdown for 'No. de Etapas' (set to 6) and radio buttons for 'Velocidad de Calentamiento, °C/min' (1, 5, 10, 20, 40).
- Parámetros Cinéticos:** A table with 6 rows and 4 columns: 'Etapa', 'A, 1/min', 'Ea, J/mol', 'orden de reacción, n', and 'Fracc. en peso, alfa'.
- Valores Iniciales: Experimentales:** Text boxes for 'TG inicial, %p' and 'DTG inicial, %p/min'.
- Rango de Análisis (Temp.):** Text boxes for 'Temperatura Inicial, °C' and 'Temperatura Final, °C'.
- Valores Finales: Experimentales:** Text boxes for 'TG final, %p' and 'DTG final, %p/min'.
- Curvas: DTG:** A plot area labeled 'DTG (%p/min)' vs 'Temperatura (°C)' with a dashed grid.
- Curvas: TG:** A plot area labeled 'TG (%peso)' vs 'Temperatura (°C)' with a dashed grid.
- Buttons:** 'Simular (Tecla ENTER)' and 'Borrar (Tecla ESC)'.
- Output Fields:** 'Datos Experimentales:' and 'Resultados de Simulación:' text boxes.

Apéndice C

Código Fortran 4.0 ® para la solución de “N” ecuaciones diferenciales ordinarias simultáneas usando el método de Runge Kutta 4° orden.

```

MODULE VARS
  INTEGER::N,NDIM,MDIM,NITER
  ! VARIABLES DE PROGRAMA
  ! SI NDIM=1, SE REALIZAN "NITER" ITERACIONES Y SE DESPLIEGAN RESULTADOS
  ! PERO SI NDIM>1, SE REALIZAN "NDIM" PRUEBAS DE SENSIBILIDAD
  ! MDIM ES EL PARÁMETRO DE NÚMERO DE VALORES XF(MDIM), PARA EVALUAR Y(X)

  ! SISTEMA 1
  PARAMETER(N=3)      ! NÚMERO DE ECUACIONES: "F(N)"
  PARAMETER(NITER=500) ! NÚMERO DE PASOS DE CÁLCULO
  PARAMETER(NDIM=20) ! NÚMERO DE DATOS PARA PRUEBA DE SENSIBILIDAD
  PARAMETER(MDIM=1)  ! NÚMERO DE DATOS PARA VALOR FINAL: "XF(MDIM)"
END MODULE

PROGRAM RUNGE_KUTTA
  USE VARS
  REAL*4::H,XO,XN,XF0
  REAL*4,DIMENSION(N)::KY1,KY2,KY3,KY4,YO,YN,YPROM

  INTEGER::I,J,NDATA
  CHARACTER(30)::RESULTADOS = 'SENSIBILIDAD.TXT'

  REAL*4::WT0=100.0 !%PESO
  REAL*4::X0=20 !°C
  REAL*4,DIMENSION(N)::Y0,ALFA=(/0.123,0.185,0.357/) !FRACCIONES EN PESO
  REAL*4,DIMENSION(MDIM)::XFIN=(/450/) !T
  Y0=ALFA*WT0

  WRITE(*,*)REPEAT('!',70)
  WRITE(*,*)' SOLUCION DE ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS'
  WRITE(*,*)' POR EL METODO DE RUNGE KUTTA 4TO ORDEN '
  WRITE(*,*)REPEAT('!',70)

  ! TABLA DE RESULTADOS
  OPEN(UNIT = 1,FILE = RESULTADOS,STATUS = 'UNKNOWN',ACTION = 'WRITE')

  DO L=1,MDIM

```

```

XF0=XFIN(L)
WRITE(*,*)'XF(L)= ',XF0
WRITE(*,*)REPEAT('.',70)
IF (MDIM>1)THEN
    WRITE(1,*)'XF(L)= ',XF0
    WRITE(1,*)REPEAT('.',70)
END IF
IF(NDIM==1)THEN
    WRITE(*,*)' I   XN   YN'
    WRITE(1,*)' I   XN   YN'
ELSE
    WRITE(*,*)' K IT  XN   YN'
    WRITE(1,*)' K IT  XN   YN'
END IF

NDATA=0.0
DO K=1,NDIM
    XPROM=0; YPROM=0
    NDATA=NDATA+NITER
    H=(XF0-X0)/REAL(NDATA)
    XO = X0
    YO = Y0
    I=0
    DO WHILE(XO<=XF0)
        I=I+1
        CALL FUN(XO,YO,KY1)
        CALL FUN(XO+(H/2),YO+(H*KY1/2),KY2)
        CALL FUN(XO+(H/2),YO+(H*KY2/2),KY3)
        CALL FUN(XO+(H/2),YO+(H*KY3),KY4)
        ! VALOR AJUSTADO (NUEVO)
        XN = XO + H
        YN = YO + H * (KY1+2*KY2+2*KY3+KY4) / 6.0
        WHERE(YN<0.0)
            YN=0.0
        END WHERE
        WHERE(YN>100.0)
            YN=100.0
        END WHERE
        XO = XN
        YO = YN
    IF(NDIM==1)THEN

```

```

WRITE(*,'(I5,F8.2,1(3F12.3))')I,XN,(YN(J),J=1,N)
WRITE(1,'(I5,F8.2,1(3E12.3))')I,XN,(YN(J),J=1,N)
END IF
END DO
IF(NDIM/=1)THEN
WRITE(*,'(2I5,F8.2,2(3E12.3))')K,NDATA,XN,(YN(J),J=1,N)
WRITE(1,'(2I5,F8.2,2(3E12.3))')K,NDATA,XN,(YN(J),J=1,N)
XPROM=XPROM+XF0
YPROM=YPROM+YN
END IF
END DO
IF(NDIM/=1)THEN
WRITE(*,*)'XPROM = ',XPROM
WRITE(*,*)'YPROM = ',(YPROM(JJ),JJ=1,N)
WRITE(1,*)'XPROM = ',XPROM
WRITE(1,*)'YPROM = ',(YPROM(JJ),JJ=1,N)
END IF
WRITE(*,*)REPEAT('.',70)
END DO
CLOSE(1)
PAUSE 'FIN DEL PROGRAMA (PULSE ENTER PARA FINALIZAR...)'
END PROGRAM
SUBROUTINE FUN(X,Y,F)
USE VARS
REAL*4::X
REAL*4,DIMENSION(N)::Y,F
REAL*4::T,WA,WB,WC
REAL*4::AA=500.0,AB=1E14,AC=1E11 !FACTOR PRE-EXPONENCIAL, 1/MIN
REAL*4::EA=35000,EB=177000,EC=157000 !ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, J/MOL
REAL*4::NA=1.0,NB=1.0,NC=1.0 !ORDEN DE REACCIÓN, ADIMENSIONAL
REAL*4::HR=10.0 !VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO, °C/MIN
REAL*4::R=8.314 !CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES, J/MOL K
T=X; WA=Y(1); WB=Y(2); WC=Y(3)
F(1) = -(1.0/HR)*AA*EXP(-EA/(R*(T+273.15)))*WA**NA
IF(F(1)>0.0)F(1)=0
F(2) = -(1.0/HR)*AB*EXP(-EB/(R*(T+273.15)))*WB**NB
IF(F(2)>0.0)F(2)=0
F(3) = -(1.0/HR)*AC*EXP(-EC/(R*(T+273.15)))*WC**NC
IF(F(3)>0.0)F(3)=0
END SUBROUTINE

```