

# ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESINTEGRACIÓN TÉRMICA Y CATALÍTICA DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD [KINETIC STUDY OF THE THERMAL AND CATALYTIC DEGRADATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE)]

T. Castrejón-Rosales<sup>1</sup>, E. García-Hernández<sup>1</sup>, René Salgado Delgado<sup>1</sup>, B. Garza-Montoya<sup>1</sup>, L. A. Arau Roffiel<sup>1</sup>, G. Sandoval-Robles<sup>2</sup>, R. García-Alamilla<sup>2</sup>, A. S. Araujo<sup>3</sup>, A. Álvarez-Castillo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica y División de Estudios de Postgrado e Investigación, Instituto tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico 27, Zacatepec, Morelos, México, C.P. 62780.

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de Cd. Madero, 1<sup>o</sup> de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz s/No., C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. México.

<sup>3</sup> Universidad Federal de Río Grande del Norte, Departamento de Ingeniería Química, 59078-970, Natal RN, C.P. 1662, Brasil

## RESUMEN

La desintegración del polietileno de alta densidad (HDPE) fue estudiado con ausencia y presencia de  $ZrO_2-MoO_3$ , como catalizador. Para la reacción catalítica se hizo una mezcla de 20% y 50% de catalizador/HDPE. El HDPE fue degradado en una termobalanza a 390, 435 y 450 °C, isotérmicamente. La degradación de HDPE sin catalizador se llevó a cabo bajo las mismas condiciones para comparación con los datos obtenidos con catalizador. Aplicando modelos cinéticos para diferentes órdenes de reacción se determinó que la reacción obedece una cinética de primer orden y, que la energía de activación decreció para la reacción catalítica. También se observa que la energía de activación de la desintegración térmica determinado con velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min desde 230 a 520 °C varía para cada conversión, evidenciando diferentes mecanismos de reacción durante el proceso.

## I. Introducción

Desde el descubrimiento de la ciencia de los polímeros en el siglo pasado, los polímeros se han hecho muy populares debido a su gran intervalo de pesos moleculares y a la gran variedad de fórmulas y tipos, de tal manera que pueden ser sintetizados y reunir cualquier requerimiento para una aplicación específica. Por consiguiente, no hay duda de que se considere su descubrimiento como uno de los mejores en la industria química. Debido a esto, existe un consumo masivo de estos materiales en las naciones desarrolladas, por ejemplo, existe una producción de residuos plásticos en promedio de media tonelada por persona por año<sup>1</sup>. Esto es una lástima ya que la sociedad teme en un futuro verse rodeado de montañas de desechos plásticos que contribuyan al detrimento de las condiciones ambientales actuales. Además, la cantidad de estos desechos se incrementan en todo el mundo, por ejemplo, en Gran Bretaña, en el año de 1999, se enterraron cuatro millones de toneladas en rellenos sanitarios<sup>2</sup>. Por otro lado, uno de los plásticos más utilizados en la sociedad son las poliolefinas (PEBD, PEAD, PP) debido a que estos materiales suman más del setenta por ciento del total del contenido de plástico en un basurero municipal<sup>2</sup> (Ver Figura 1).

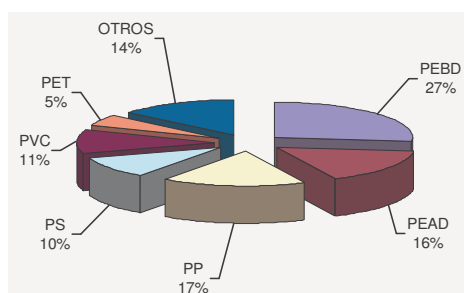


Figura 1. Composición de los residuos plásticos por tipo de polímero en Europa Occidental (fuente APME 1995, Asociación de Fabricantes de Plásticos en Europa)

Para poder manejar los desechos plásticos urbanos e industriales se ocupan tres formas principales de tratamientos:

1. Por medio de rellenos sanitarios
2. Incineración, y
3. Reciclamiento de los materiales

La desventaja principal del primero de ellos es la pobre degradabilidad del plástico, especialmente poliolefinas y el segundo método tiene como principal efecto secundario el incremento del problema de contaminación<sup>3</sup>.

Por lo que, en el presente trabajo se presenta el estudio cinético de la degradación del polietileno de alta densidad térmica y catalítica como una forma de contribuir a la solución del problema de contaminación mediante la desintegración catalítico de estos materiales.

## **II.- Seccion Experimental**

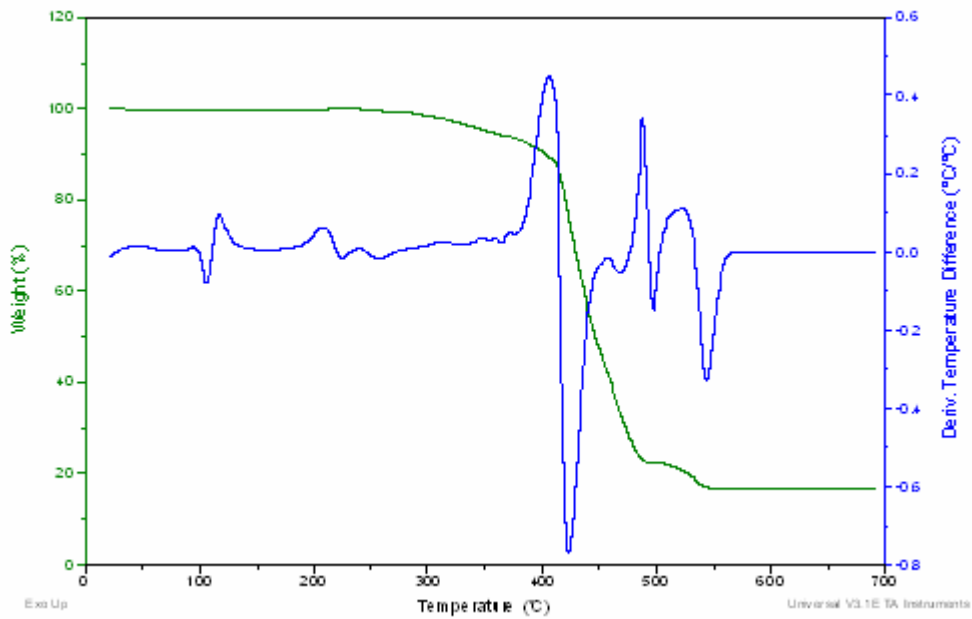
Para el estudio de la degradación del polietileno de alta densidad (HDPE), se empleó el polímero para embalaje, suministrado por la Empresa NEC DE MÉXICO, ubicada en CIVAC, Jiutepec Morelos. El polietileno utilizado fue triturado y tamizado a un tamaño promedio de 5 mm. El catalizador empleado  $ZrO_2-MoO_3$  se sintetizó vía sol-gel. El hidróxido de zirconio  $[Zr(OH)_4]$  seco se impregnó con una solución de heptamolibdato de amonio, tomando las cantidades adecuadas de esta solución para depositar un 15% en peso de Mo en el material. Se secó a 120°C por 24 h, y se calcinó a 500 °C. Mediante la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina se determinó una acidéz de 442 mV.

La desintegración térmica fue llevado a cabo en flujo de nitrógeno gaseoso de 30 ml/min a diferentes velocidades de calentamiento en una balanza termogravimétrica, TA Instruments 2960 SDT V3, con celda de aluminio con un peso de muestra promedio de 12 mg. Se seleccionaron cuatro velocidades de calentamiento lineal, de 5, 10, 15 y 20 °C/min, para determinar los parámetros cinéticos.

También se realizaron estudios de la reacción en la balanza termogravimétrica a temperatura constante de 390, 435 y 450 °C con flujo de nitrógeno de 30 ml/min con una relacion HDPE/catalizador de 20 y 50%, así como también, sin catalizador.

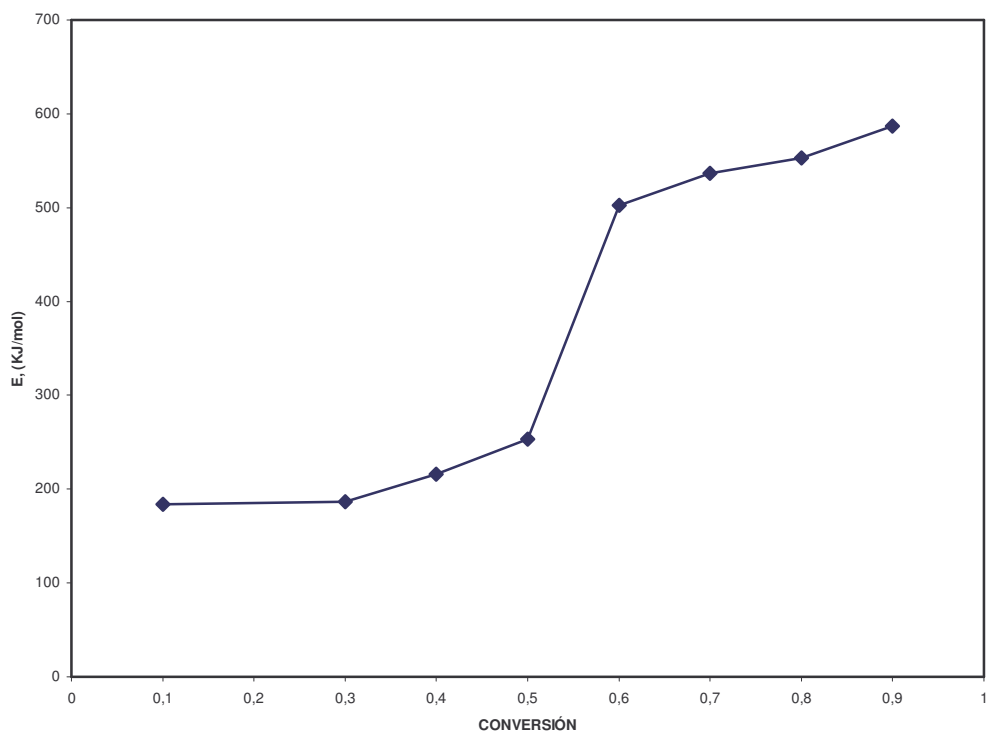
## **III.- Resultados y Discusion**

De los termogramas obtenidos en la balanza termogravimétrica (Figura 2) de la desintegración térmica se obtuvieron gráficas de conversión contra temperatura para cada velocidad de calentamiento. De estas gráficas se obtuvieron datos de temperatura para cada conversión de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 0.9 respectivamente. Con estos datos se obtuvieron energías de activación para isoconversiones, para la reacción sin catalizador, cuyos valores se muestran en la Figura 3.



**Figura 2.** Curva típica de la descomposición térmica del HDPE

#### ENERGÍA DE ACTIVACIÓN CONTRA CONVERSIÓN



**Figura 3.** Energía de activación contra conversión para la desintegración térmica.

En la gráfica se observa que para cada conversión existe un valor diferente de energía de activación, evidenciando que para cada conversión existe un mecanismo de reacción diferente. Además se observa que la energía de activación es bajo para conversiones hasta 0.5 y no así para conversiones mayores de 0.6, demostrando que es más fácil la desintegración a bajas conversiones que a altas. Zhiming Gao y colaboradores<sup>4</sup> encontraron que para el polipropileno sin catalizador la energía de activación va desde 115 KJ/mol a 140 KJ/mol aproximadamente para 0.1 a 0.9 de conversión, respectivamente. Mientras que

G.J.T. Fernández y colaboradores<sup>5</sup> encontraron un valor de 290 KJ/mol para la desintegración del polietileno de alta densidad sin catalizador. En nuestro trabajo las energías de activación para el polietileno calculadas van desde 183.98 a 586.74 KJ/mol para 0.1 a 0.9 de conversión, respectivamente. Este rango de valores comprende el reportado por G.J.T. Fernández y colaboradores<sup>5</sup>.

Con los resultados de los estudios a temperatura constante con catalizador y sin catalizador, se determinó el orden de la reacción. En la Tabla 1, se muestran los resultados de los cálculos de la constante de velocidad de reacción (k) para diferentes ordenes de reacción supuestos (n = 0.35, 0.5 y 1.0)

Tabla 1. constantes de velocidad y orden reacción

CAT. %/HDPE	TEMP. °C	CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN k MIN <sup>-1</sup> Y ORDEN DE LA REACCIÓN					
		ORDEN n = 0.35		ORDEN n = 0.5		ORDEN n = 1	
		k, min <sup>-1</sup>	Correl.	k, min <sup>-1</sup>	Correl.	k, min <sup>-1</sup>	Correl.
-	390	0.0735	0.997	0.0568	0.9971	<b>0.0241</b>	<b>0.9975</b>
-	435	0.4947	0.9999	0.4116	0.9999	<b>0.2238</b>	<b>0.9999</b>
-	450	0.5395	0.992	0.5043	0.9947	<b>0.4051</b>	<b>0.9997</b>
20	390	0.1448	0.9878	0.102	0.9891	<b>0.0318</b>	<b>0.993</b>
20	435	0.6159	0.9987	0.49	0.9993	<b>0.2289</b>	<b>1.0</b>
20	450	0.5206	0.994	0.4438	0.9957	<b>0.2609</b>	<b>0.9977</b>
50	390	0.0666	0.9891	0.0461	0.9895	<b>0.0135</b>	<b>0.9907</b>
50	435	0.2977	0.9979	0.2183	0.9982	<b>0.0775</b>	<b>0.999</b>
50	450	0.4344	0.9986	0.3117	0.9987	<b>0.1031</b>	<b>0.9991</b>

Como se observa en la tabla el mejor ajuste de los datos se da para una cinética de primer orden (n = 1.0, resaltado con negrilla). G.J.T. Fernández y colaboradores<sup>5</sup> asumen en el cálculo de la energía de activación una cinética de primer orden. Lo que concuerda con nuestros resultados. Tomando ese orden de reacción se procedió a calcular las energías de activación utilizando las constantes de velocidad de reacción calculadas, las cuales se enlistan a continuación:

Sin catalizador: 175.577 KJ/mol  
 20% catalizador/HDPE 157.668 KJ/mol  
 50% catalizador/HDPE 139.417 KJ/mol

Se observa que la energía de activación decrece con la presencia de catalizador. G.J.T. Fernández y colaboradores<sup>5</sup> encontraron un valor de 220 KJ/mol para la desintegración del polietileno de alta densidad con catalizador, utilizando silicoaluminofosfato (SAPO-37). Es claro que nuestros valores son aún más bajos que los encontrados en estas referencias.

#### IV.- Conclusiones

Cuando se determinó la energía de activación por isoconversiones para la desintegración térmica, se observa diferencias entre este trabajo y el de Zhiming Gao y colaboradores<sup>4</sup>. La diferencia se debe a la diferencia del catalizador empleado y al polímero estudiado. Por otro lado G.J.T. Fernández y colaboradores<sup>5</sup> encontraron un valor de 290 KJ/mol para la desintegración del polietileno de alta densidad. Este valor se encuentra entre el intervalo calculado en el presente trabajo, muy cercano al promedio cuyo valor es, 377.193 KJ/mol. Al hacer el cálculo a condiciones isotérmicas sin catalizador de la energía de activación, el valor encontrado fue de 175.98 KJ/mol. Este valor fue menor al reportado en la literatura, 290 KJ/mol<sup>5</sup>. Estas diferencias se deben probablemente a problemas de difusión de calor.

Por otro lado cuando determinamos la energía de activación a temperatura constante con catalizador, observamos que la energía de activación decrece cuando aumentamos la cantidad de catalizador (20 y 50 % de concentración en relación al HDPE). Cuando el proceso es con catalizador los valores encontrados, 157.668 KJ/mol (a una concentración de 20% catalizador/HDPE) y 139.417 KJ/mol (a una concentración de 50% catalizador/HDPE), esta diferencia probablemente es debido a problemas de difusión de masa, sin embargo, son mucho menores que el reportado por G.J.T. Fernández y colaboradores<sup>5</sup> de 220 KJ/mol, esto se debe probablemente a la diferencia de catalizador empleado.

#### **Agradecimientos:**

El último autor desea agradecer al COSNET por el apoyo brindado en el proyecto con clave: 842.03-P.

#### **Referencias**

1. R. Kingston, *Chem. Br.*, **4**, 30 (2000)
2. S. Ali, A.A: garforth, D.H. Garforth, D.H. Harris, D.J. Rawlence, Y. Uemichi, *Catalysis Today*, **75**, 247 (2002).
3. F. Rodríguez, *Principles of Polymer Systems*, 3rd Edition, Hemisphere, Whashington DC., pp 307 (1989)
4. Zhiming Gao, Tsuyoshi Kaneko, ICAO Amasaki, Masahiro Nakada: A kinetic study of termal degradation of polipropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 80 , 269-274, 2003.
5. G.J.T. Fernádes, V.J. Fernádes, Jr, A.S: Araujo, *Catálisis Today*, **75**, 233-238 (2002).