



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
QUÍMICA – PROCESOS

PROPUESTA DE MODELOS QUE PONDERAN LOS MECANISMOS PRESENTES EN LA DESPOLIMERIZACIÓN
DE PET

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
RAFAEL NAVARRO GAEHD

TUTOR
DR. FRANCISCO LÓPEZ-SERRANO RAMOS,
FACULTAD DE QUIMICA

MÉXICO, D. F., ENERO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda

Secretario: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Vocal: Dr. René Osvaldo Vargas Aguilar

1^{er.} Suplente: Dr. Rogelio Cuevas García

2^{d o.} Suplente: Dr. Francisco López-Serrano Ramos

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio 324-B, Edificio D, facultad de Química, UNAM

TUTOR DE TESIS
Francisco López-Serrano ramos

FIRMA

Contenido

Lista de símbolos y abreviaturas	1
1 Introducción	3
2 Antecedentes	5
2.1 Modelos fenomenológicos	5
2.2 Modelos deterministas	10
3 Comparación de los modelos	14
4 Modelo propuesto	30
4.1 Dificultades del problema real.....	30
4.2 Mecanismo Aleatorio	31
4.3 Mecanismo unzipping	32
4.4 Modelo I.....	34
4.5 Modelo II.....	37
5 Resultados	40
6 Conclusiones	52
Bibliografía	53
Apéndice A	I
Apéndice B	V
Apéndice C	VIII
Apéndice D.....	XII
Apéndice E	XV

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolo	Definición	Unidades
[B]	Concentración de solvente	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
A	Factor pre-exponencial de Arrhenius	min^{-1}
a	Término de corrección para la superficie	
C	Término de corrección para la superficie	
Ca	Concentración de catalizador	$\text{mol}\cdot\text{cm}^3$
C_{EG}	Concentración molar de EG	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
C_{PET}	Concentración molar de PET	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
D	Relación entre las constantes para los sitios ($M_{in}/(M_{out}-M_{in})$)	
Ea	Energía de Activación	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
k	Coeficiente cinético	min^{-1}
k_1	Coeficiente cinético	$\text{cm}^4\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_2	Coeficiente cinético	$\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_d	Constante de despolimerización	$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
L	Longitud de la cadena	
n, m	Orden de reacción	
m_0	Masa inicial de la lámina	g
p	Conversión final de la polimerización	
P_0	Concentración de unidades repetitivas iniciales en el PET	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$P_{0,n}$	concentración inicial de polímero de tamaño n	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
P_1	Concentración total de monómero	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
P_{1a}	Concentración de monómero obtenido por la despolimerización aleatoria	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
P_{1u}	Concentración de monómero obtenido por la despolimerización "unzipping"	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
P_{2u}	Concentración de dímero obtenido por la despolimerización "unzipping"	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
P_n	Concentración de polímero de tamaño n	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
P_{na}	Concentración de polímero de tamaño n, para la despolimerización aleatoria	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
P_{nu}	Concentración de polímero de tamaño n, para la despolimerización "unzipping"	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
R	Constante universal de los gases (8.314)	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R^2	Coeficiente de determinación	
S_0	Superficie inicial de la lamina	cm^2
T	Temperatura absoluta	K
x	Conversión	
x_a	Conversión obtenida por la despolimerización aleatoria	
x_e	Conversión de equilibrio	
x_t	Conversión total	
x_u	Conversión obtenida por la despolimerización "unzipping"	

Y	Fracción
y_{S0}	Fracción de sitios extremos de cadenas
y_{S1}	Fracción de sitios centrales en las cadenas

Lista de variables del alfabeto griego

Símbolo	Definición	Unidades
α	Parámetro para la función gamma	
β	Parámetro para la función gamma	
$\Gamma()$	Función gamma	
μ_0	Concentración de cadenas	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
μ_{0a}	Concentración de cadenas en la despolimerización aleatoria	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
μ_{0u}	Concentración de cadenas en la despolimerización “unzipping”	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
μ_1	Concentración de unidades repetitivas en el PET	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
μ_1'	1 ^{er} Momento estadístico normalizado (μ_1/μ_0)	
μ_2	Concentración ponderal de cadenas	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
μ_2'	2 ^o Momento estadístico normalizado (μ_2/μ_0)	
μ_{2a}	Concentración ponderal de cadenas en la despolimerización aleatoria	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
μ_{2u}	Concentración ponderal de cadenas en la despolimerización aleatoria	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Σ	Desviación estándar	
σ^2	Varianza	
τ	Tiempo adimensional ($K_d\cdot t$)	

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Definición
2-EH	2-etilhexanol
BHET	Tereftalato de bis-hidroxietilo
DOTP	Tereftalato de dioctilo
EG	Etilenglicol
PET	Tereftalato de polietileno
TPA	Ácido tereftálico

1 Introducción

Desde su descubrimiento en la década de 1940, el tereftalato de polietileno (PET) ha experimentado un rápido ascenso en popularidad entre los plásticos. En el año 2009, la capacidad de producción mundial de PET ascendió a más de 230 millones toneladas/año. (Aguado, et al., 2014)

Mientras que el mayor uso del PET todavía es la fabricación de fibras, el segundo mercado más grande es para botellas. La producción de botellas de PET en todo el mundo superó 8 millones de toneladas en el año 2000 (Scheirs & Long, 2005). La demanda de PET para botellas ha crecido de manera constante en 8.7% anual (Roland, et al., 2004).

La industria del reciclaje del PET se inició como resultado de la presión ambiental para mejorar la gestión de residuos. El otro aspecto que actúa como motor de esta industria es que los productos de PET tienen una baja rapidez de descomposición natural (Edge, et al., 1991).

Se considera que el PET es uno de los materiales más sencillos de reciclar y sólo es superado por el aluminio en valor de la chatarra (Scheirs, 1998). Las rutas para el reciclaje de polímeros pueden clasificarse en 4 grupos: reciclaje primario, secundario, terciario y cuaternario como se puede ver en la ilustración 1-1 (Al-Salem, et al., 2009).

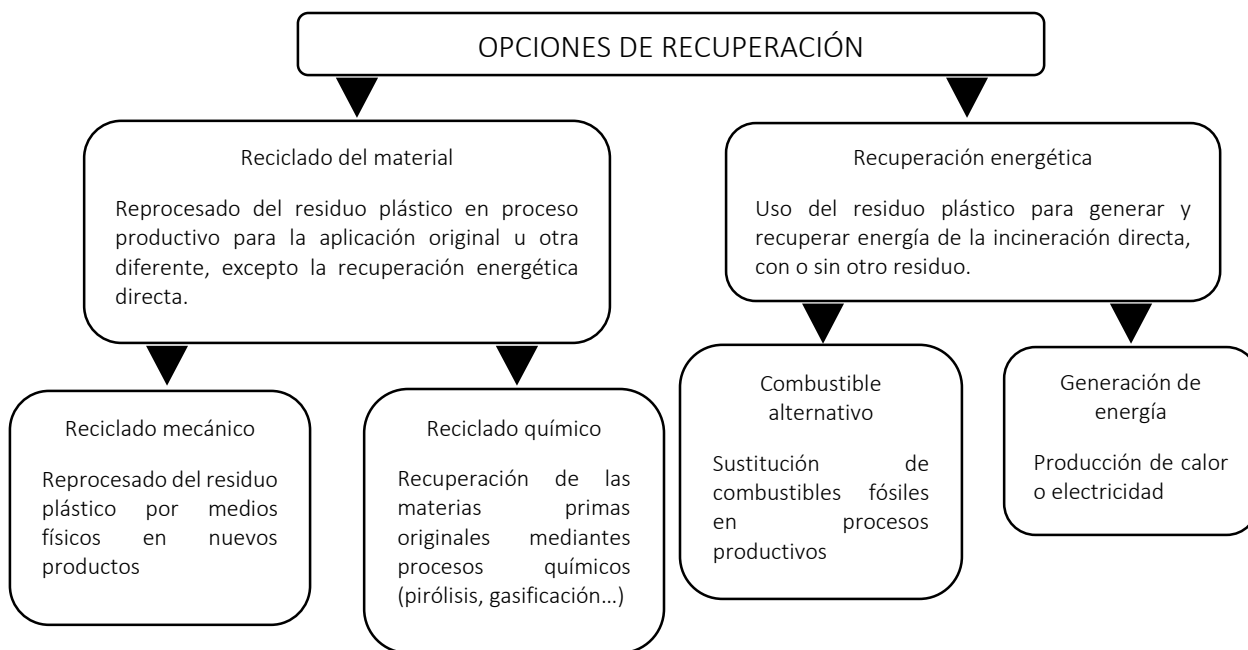


Ilustración 1-1 Diagrama general para la recuperación de los polímeros

El reciclaje primario se realiza al reintroducir los residuos, recortes y rebabas (de origen post-industrial), que se generan durante la producción del mismo, al proceso de extrusión que se

lleva a cabo, con el fin de fabricar productos similares a los que se fabrican con material virgen (Hopewell, et al., 2009).

El reciclaje secundario abarca todos los procesos físicos de reciclaje, es decir, (reprocesado para convertir los desechos en fibras o en otros productos de valor) aquellos en los que no se modifica la estructura química o la composición de los plásticos.

El reciclaje terciario o químico, es aquel en que los plásticos cambian su estructura y forman nuevas moléculas, pueden ser similares o diferentes a los monómeros que les dieron origen. Este tipo de reciclaje, que también se conoce como despolimerización, se realiza mediante procesos térmicos en los que se suministra calor a los plásticos y, mediante el control en la cantidad de oxígeno y el uso de catalizadores, se logra la fragmentación de las moléculas.

El reciclaje cuaternario, también conocido como valorización energética, recupera de forma directa la capacidad calorífica de los residuos plásticos. Éstos liberan mucha energía cuando reaccionan con el oxígeno durante la combustión, es decir, son muy buenos combustibles, comparables en algunos casos con otros derivados del petróleo.

Este trabajo se enfoca en el reciclaje químico debido a que no solo funciona como una solución para los problemas de desechos, sino que contribuye a la conservación de los recursos petroquímicos y energéticos (Karayannidis & Achilias, 2007).

Modelos para el reciclaje químico del PET

El PET es un poliéster con grupos funcionales de éster que puede ser cortado por algunos reactivos, tales como agua (hidrólisis), alcoholes (alcohólisis), ácidos (acidólisis), glicoles (glucólisis), y aminas (aminólisis).

De manera general, los modelos de reacción para polímeros se pueden dividir en dos tipos: fenomenológicos (o empíricos) y deterministas.

El primer enfoque supone que una reacción general y los datos cinéticos se ajustaron mediante regresión con el modelo más simple posible para representar los datos experimentales.

Por otro lado, el enfoque determinista tiene en cuenta las reacciones que se producen durante la despolimerización, y requiere mediciones de la concentración de los reactivos, especies y productos intermedios. Los modelos deterministas son más complejos que los fenomenológicos, pero su virtud es que, en principio, no están restringidos a las condiciones de reacción original y su capacidad de predicción es ampliamente extendida (López-Serrano, et al., 2014).

En este trabajo se hará una comparación de los modelos fenomenológicos y deterministas para comprender su alcance. Se analizarán, utilizando datos de la literatura, los dos mecanismos extremos de despolimerización que son aleatorio y unzipping. Para entender cómo se da la contribución de éstos en la despolimerización del PET y encontrar como varía su contribución. Además, describir la distribución completa de pesos moleculares durante la reacción.

2 Antecedentes

En este capítulo se hará una revisión de los modelos, fenomenológicos y deterministas, que se han propuesto para describir la despolimerización. De los dos tipos de modelos, sólo los fenomenológicos se han utilizado para describir la despolimerización del PET, mientras que los deterministas se propusieron para cualquier polímero.

2.1 Modelos fenomenológicos

Los modelos fenomenológicos son aquellos que sólo se enfocan en describir la reacción sin importar lo que sucede en ellas. Estos modelos se han utilizado ampliamente para describir la despolimerización del PET y en esta sección se hará un resumen sobre algunos de ellos y las condiciones de experimentación a las cuales se utilizaron estos modelos.

Modelo de orden N

El modelo más simple para describir cualquier reacción es el modelo de orden n (Pascault, et al., 2002). Este modelo se caracteriza por tener una velocidad de reacción mayor al inicio y conforme ésta avanza, la velocidad comienza a disminuir de manera suave:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad x(0) = 0 \quad (2-1)$$

en donde x es la conversión, n es el orden de reacción, dx/dt es la velocidad de reacción y k es la constante cinética de reacción, la cual tiene una dependencia con la temperatura dada por la relación de Arrhenius (Levenspiel, 1999):

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad x(0) = 0 \quad (2-2)$$

en donde A es el prefactor o factor de frecuencia, Ea es la energía de activación, T es la temperatura absoluta y R es la constante universal de los gases.

Modelo Autocatalítico

Un modelo muy utilizado en las reacciones de polimerización, pero que no se ha utilizado para la reacción de despolimerización, es el modelo autocatalítico (Pascault, et al., 2002). Se caracteriza por tener la máxima velocidad de reacción entre un 30 y 40 % de la reacción. Su expresión se muestra a continuación:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n x^m \quad x(0) = \frac{P_0}{\mu_1} \quad (2-3)$$

Siendo m orden de reacción, P_0 moles iniciales de monómero y μ_1 las unidades repetitivas iniciales.

Estos dos son los modelos más simples para describir una reacción, y generalmente son los primeros que se utilizarían para describirla.

Como se explicó en el capítulo anterior la despolimerización del PET se puede clasificar según el solvente que se utiliza. A continuación se presentaran las reacciones que se han estudiado y los modelos que se han propuesto.

Modelo propuestos para la hidrólisis

Se le dice hidrólisis a la reacción de despolimerización del PET en presencia de agua con algún catalizador. En esta reacción los productos principales son el ácido tereftálico (TPA) y el etilenglicol. En la ilustración 2-1 se muestra el esquema general para esta reacción.

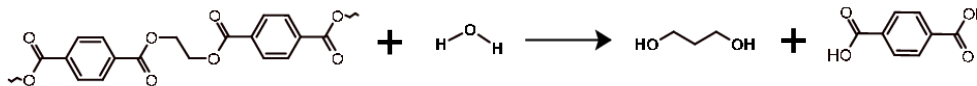


Ilustración 2-1- Esquema general para la hidrólisis del PET

En el trabajo de Mishra y Goje, (2003) se estudió la hidrolisis del PET en una solución de hidróxido de sodio. Aquí encontraron que la cinética se ajustaba al comportamiento de una reacción de pseudoprimer orden con respecto a la concentración del PET, que puede ser descrita con la ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad x(0) = 0 \quad (2-4)$$

En el trabajo de Karayannidis y Achillias (2007) la hidrólisis es llevada a cabo en un medio alcalino o ácido para recuperar TPA puro que podría ser repolimerizado. Para la hidrolisis hacen la suposición de que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de grupos ésteres y álcalis, C_A y C_B respectivamente. Además, de acuerdo al modelo de núcleo que se encoge (Levenspiel, 1999) la velocidad de reacción debe de ser proporcional al área superficial de las hojuelas de PET, S_0 , por lo que la expresión de la velocidad de reacción en este trabajo queda:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{S_0}{V_0} C_{B0} (1-x)^{1.5} \quad x(0) = 0 \quad (2-5)$$

en donde S_0 y V_0 son la superficie y volumen inicial, C_{B0} es la concentración inicial de los grupos álcali y k_1 es la constante de reacción dada por una relación como la ecuación 2-2.

Zhang (2014) estudió la hidrólisis del PET utilizando un catalizador de transferencia de fase. Aquí los resultados del análisis cinético mostraron que la velocidad de reacción es de pseudoprimer orden con respecto a la concentración del PET y del catalizador, por lo que en

el trabajo se propuso un mecanismo para la reacción que ocurre sólo en el extremo de las cadenas de la forma:

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = kC_{PET} \quad x(0) = 0 \quad (2-6)$$

En donde C_{EG} y C_{PET} se refieren a la concentración del EG y del PET, respectivamente.

Modelos basados en glicólisis

La glicólisis es la reacción que más se ha estudiado, debido a que, al sustituir el agua por un glicol se puede alcanzar una mayor temperatura sin aumentar la presión del sistema lo que se traduce en un menor tiempo de reacción. Los productos dependen del tipo de glicol que se utilice; el etilenglicol es el más utilizado, con el cual el producto que se obtiene es Bis-2-hidroxietil tereftalato (BHET) como se muestra en la ilustración 2-2.

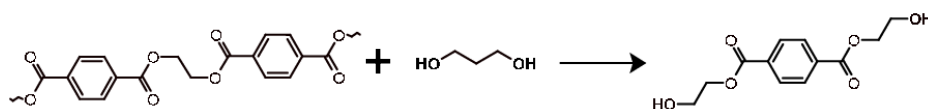


Ilustración 2-2 Esquema general para la glicólisis del PET con etilenglicol.

Ruvolo-Filho y Curti (2006) estudiaron la reacción de placas de PET, suponen que ésta sólo se presenta en la superficie, que la densidad del PET es constante y proponen que la superficie efectiva es función de la conversión según la siguiente expresión de la velocidad de reacción:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ak_2C_a}{m_0} S_0(1-x)\exp\left(\frac{x}{c}\right) \quad x(0) = 0 \quad (2-7)$$

En donde S_0 es la superficie inicial de la de lámina, m_0 es la masa inicial de la lámina, k_2 es la constante de reacción, a y c son términos de corrección de la superficie real y C_a es la concentración del catalizador.

López-Fonseca et al. (2011) estudiaron la cinética de la glicólisis del PET con etilenglicol. Analizaron la influencia de varias condiciones de operación como la temperatura, tamaño medio de partícula, velocidad de agitación, el tiempo de reacción, el tipo de catalizador y concentración.

Ellos propusieron que la despolimerización es una reacción reversible y utilizaron un modelo teórico simple para predecir la evolución temporal de la conversión de la forma:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x_e}(x_e - x) \quad x(0) = 0 \quad (2-8)$$

Donde x_e es la conversión de equilibrio a la temperatura de reacción.

Viana et al. (2011) estudiaron la cinética de glicólisis del PET con etilenglicol, en donde suponen que la velocidad de reacción depende de la concentración de los sitios según la ilustración 2-3. Aquí, los sitios S_0 son sitios en el extremo de la cadena de PET los cuales al ser cortados, producirán una molécula de monómero, mientras que los sitios S_1 son sitios centrales que formaran dos extremos de cadena al dividirse.

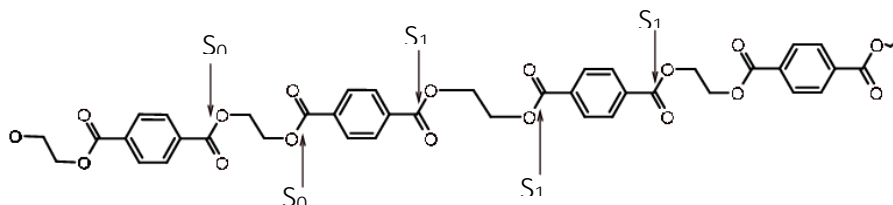


Ilustración 2-3 Ilustración de los sitios presentes en la cadena

La reacción se describe por un balance de materia, donde la partícula de PET puede considerarse como un sistema dinámico, en donde la masa que entra y sale depende de la concentración de los sitios S_0 y S_1 . Este modelo se debe resolver como un sistema de ecuaciones diferenciales que se muestran a continuación:

$$\frac{dx(t)}{dt} = [ky_{s_0}(t) - dky_{s_1}(t)][1 - x] \quad x(0) = 0 \quad (2-9)$$

$$\frac{dy_{s_0}(t)}{dt} = -ky_{s_0}(t) \quad y_{s_0}(0) = 1 \quad (2-10)$$

$$\frac{dy_{s_1}(t)}{dt} = 2ky_{s_0}(t) \quad y_{s_1}(0) = 0 \quad (2-11)$$

En donde y_{s_0} y y_{s_1} se refiere a la fracción de sitios terminales o centrales, respectivamente.

Modelos basados en alcoholisis

Ding et al. (2014) estudiaron la alcoholisis sub y súper críticas del PET en 2-etilhexanol (2-EH), para producir tereftalato de dioctilo (DOTP) como se muestra en la ilustración 2-4. Encontraron que la energía de activación es diferente si las condiciones de la reacción eran sub o súper crítica.

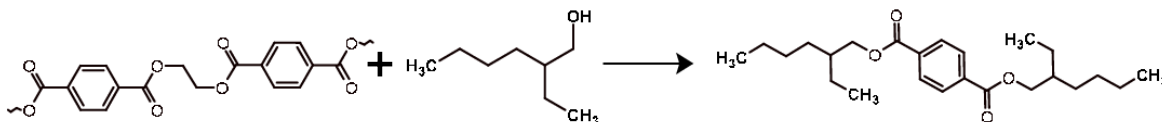


Ilustración 2-4 Esquema general para la alcoholisis del PET con 2-EH

Los autores propusieron un modelo de pseudoprimer orden para esta reacción, como el que se presentó en la ecuación 2-4.

Resumen

Debido a que uno de los objetivos es encontrar un modelo que sea capaz de describir la reacción sin importar el catalizador, el solvente o la temperatura de la reacción, es importante considerar todos estos modelos y verificar si es posible que alguno permita la descripción de la despolimerización a varias condiciones de reacción.

Para facilitar la comparación, se presentan en la tabla 2-1 las diferentes condiciones de los trabajos que fueron analizados en esta tesis. Se puede resaltar que existe una gran diversidad de condiciones que se toman en cuenta como las temperaturas que van desde 70 a 310 °C, los tipos de catalizador, el solvente utilizado y los tiempos de reacción que varían desde 40 minutos hasta 8 horas,

Tabla 2-1 Condiciones de los experimentos presentados en los trabajos revisados.

<i>Autores</i>	<i>Solvente</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Tiempo (min)</i>
Mishra y Goje (2003)	Agua	90 a 150 °C	Sulfato de Sodio (Na ₂ SO ₄)	110
Karayannidis y Achilias (2007)	Agua	70 a 95 °C	Hidróxido de Sodio (NaOH)	360
Zhang (2014)	Agua	115 a 145 °C	[(CH ₃) ₃ N(C ₁₆ H ₃₃) ₃][PW ₁₂ O ₄₀]	480
Ruvolo-Filho y Curti (2006)	Etilenglicol	150 a 185 °C	Hidróxido de Sodio (NaOH)	42
López-Fonseca et al. (2011)	Etilenglicol	185 a 196 °C	Carbonato de Sodio (Na ₂ CO ₃)	480
Viana et al. (2011)	Etilenglicol	160 a 196 °C	Acetato de Zinc (C ₄ H ₁₀ O ₆ Zn)	300
Yang et al. (2002)	Metanol	250 a 270 °C	Sin catalizador	60
Ding et al. (2014)	2-EH	260 a 320 °C	Sin catalizador	150

Referente a los modelos, la tabla 2-2 muestra un resumen de los modelos que se estudiaron en este trabajo.

El modelo de orden n es el que más se ha utilizado para la descripción de esta reacción. El modelo propuesto por Ruvolo-Filho et al. (2006) supone que la reacción sólo se puede dar en la superficie y que esta superficie disminuye de manera constante con respecto a la

conversión, y es necesario hacer una corrección entre la superficie calculada y la real. El modelo de López-Fonseca et al. (2011) es el único que plantea que la reacción se encuentra en equilibrio. Por último, el modelo de Viana et al. (2011) es el más complejo, ya que en él se hace un balance de los sitios disponibles en la superficie y éstos se relacionan con el cambio de peso de la partícula de PET

Tabla 2-2 Resumen de los modelos que se han utilizado para describir la despolimerización del PET.

<i>Ecuación del Modelo</i>	<i>Eq.</i>	<i>Autores</i>
$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n$	(2-1)	Mishra y Goje (2003) Karayannidis y Achilias (2007) Zhang (2014) Ding et al. (2014)
$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n x^m$	(2-3)	Pascault et al. (2002)
$\frac{dx}{dt} = \frac{ak_2Ca}{m_0} S_0(1-x)\exp\left(\frac{x}{c}\right)$	(2-7)	Ruvolo-Filho y Curti (2006)
$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x_e}(x_e - x)$	(2-8)	López-Fonseca et al. (2011)
$\frac{dx(t)}{dt} = [ky_{s0}(t) - dky_{s1}(t)][1-x]$	(2-9) a (2-11)	Viana et al. (2011)

2.2 Modelos deterministas

En esta sección se explicará a mayor detalle cuáles son los modelos deterministas que se han planteado para describir la despolimerización y como pueden ser utilizados para describir los datos experimentales de los autores estudiados.

Despolimerización aleatoria y unzipping.

Para poder explicar estos modelos es conveniente suponer que tenemos un polímero como el que se muestra en la ilustración 2-5. En él, existen dos extremos en que se puede dar la descomposición de la cadena, una en donde el corte de la cadena puede ser en cualquier punto (aleatorio) y la otra en donde sólo se puede cortar en los extremos (unzipping). Más adelante se explicará una tercera posibilidad en la cual los cortes se dan por una combinación de los dos mecanismos antes mencionados (Wang, et al., 1995).

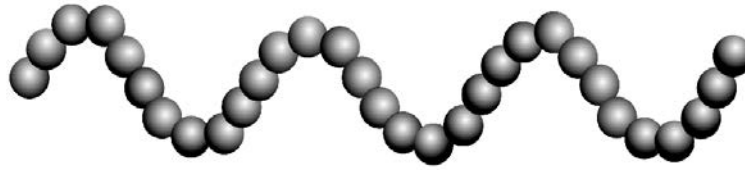


Ilustración 2-5 Cadena de polímero

Despolimerización aleatoria

En este mecanismo se hace la suposición de que los cortes se pueden dar en cualquier lugar de la cadena (inverso de una polimerización por pasos) (Odian, 2004), como se puede ver en la ilustración 2-6.

El mecanismo se lleva a cabo de la siguiente manera: una cadena reacciona con el solvente produciendo dos cadenas de menor tamaño (las cuales sumadas tienen la longitud de la cadena inicial); las nuevas cadenas reaccionan con el solvente produciendo de nuevo otras dos cadenas, y así el proceso se repite hasta que todas las cadenas se convierten en monómero.

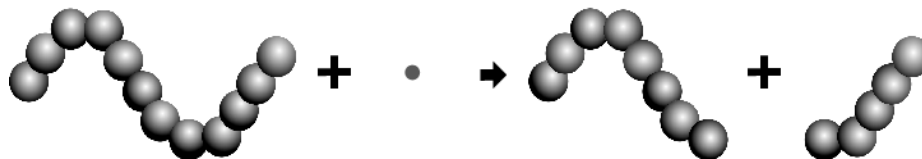


Ilustración 2-6 Mecanismo para la despolimerización aleatoria.

Staggs (2002) estudió la despolimerización del polietileno y presentó un modelo matemático en el que se considera que la despolimerización se lleva de manera aleatoria de polímeros lineales. El modelo toma la forma de un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la evolución de la distribución de pesos moleculares como en función de la fracción de enlaces rotos.

Madras et al. (1997) estudiaron el efecto de la longitud de cadena en la velocidad con que se lleva a cabo la descomposición aleatoria del poliestireno. Encontraron que aunque en la despolimerización los dos mecanismos están presentes, la reacción es predominantemente aleatoria. Una de las principales aportaciones es la propuesta para la constante de reacción que tiene la siguiente dependencia con respecto a la conversión (Madras, et al., 1997):

$$k_s = \sum_{j=0}^m k_j x^j \quad (2-12)$$

En donde k_s y k_j se refieren a la constante de reacción global y parcial, respectivamente, y x es la conversión.

En su estudio el valor de $m = 2$, por lo que la constante de reacción se ajustó a una función de segundo orden, dependiente de la conversión. En el trabajo se plantearon las ecuaciones

para determinar el cambio de los primeros 5 momentos de la distribución con respecto al tiempo y así poder obtener la distribución completa.

Despolimerización unzipping

Este mecanismo, a diferencia del aleatorio, parte de la suposición de que los cortes solo se pueden presentar en la punta de la cadena (inverso de una polimerización por adición) (Odian, 2004), como se puede ver en la ilustración 2-7.

El mecanismo unzipping se lleva a cabo de la siguiente manera: una cadena reacciona con el solvente produciendo monómero, la cadena que queda (una unidad repetitiva más corta) reacciona de nuevo con el solvente para producir de nuevo monómero, este proceso se repite hasta que toda la cadena se convierta totalmente en monómero.

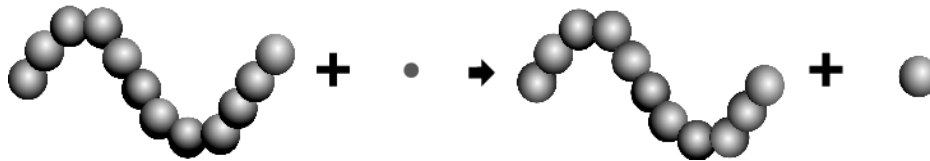


Ilustración 2-7 Mecanismo para la despolimerización unzipping

Madras et al. (1996) estudiaron la despolimerización del poli (metacrilato de metilo) (PMMA) disuelto en tolueno. En sus experimentos encontraron que se produce monómero de manera lineal, lo cual es consistente con una despolimerización de tipo unzipping. En este trabajo se considera que la despolimerización se da en tres pasos: iniciación, despropagación y terminación.

La ecuación para la producción de monómero que se propuso es (Madras, et al., 1996):

$$P_1^{(0)} = ktP_{N0} \quad (2-13)$$

En donde $P_1^{(0)}$ y P_{N0} es la concentración molar de monómero y de alimentación, respectivamente y t es el tiempo de residencia.

Staggs (2004) propuso un modelo matemático para analizar la evolución de una población de moléculas que son sometidas a cortes en los extremos de las cadenas. El modelo también incorpora un mecanismo para la eliminación de las especies volátiles, de modo que se pueda hacer la comparación con estudios termogravimétricos experimentales. Las ecuaciones diferenciales que constituyen al modelo son (Staggs, 2004):

$$\frac{d\mu_0}{d\tau} = \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)\mu_0 - P_1 - \beta \sum_{m=1}^{m_n} P_m \quad (2-14)$$

$$\frac{d\mu_1}{d\tau} = -\beta \sum_{m=1}^{m_n} mP_m \quad (2-15)$$

$$\frac{dP_1}{d\tau} = P_2 + \mu_0 - (1 + \alpha + \beta)P_1 \quad (2-16)$$

$$\frac{dP_n}{d\tau} = P_{n+1} - (1 + \alpha + \beta)P_n + \frac{\alpha}{2\mu_0} \sum_{j=1}^{n-1} P_j P_{n-j} \quad 2 \leq n \leq m_v \quad (2-17)$$

$$\frac{dP_n}{d\tau} = P_{n+1} - (1 + \alpha)P_n + \frac{\alpha}{2\mu_0} \sum_{j=1}^{n-1} P_j P_{n-j} \quad n > m_v \quad (2-18)$$

En donde μ_0 y μ_1 se refiere a los momentos cero y uno de la distribución. P_1 , P_2 y P_n son la concentración de monómero, dímero y polímero de tamaño n , respectivamente. α es la relación de las constantes de polimerización y despolimerización, β es la relación entre las constantes de volatilización y despolimerización, y m_v es la longitud máxima de cadena que puede ser volátil. Como se puede ver de las ecuaciones, este modelo toma en cuenta tres mecanismos: despolimerización, polimerización y transporte de especies volátiles.

Despolimerización combinada

Staggs (2007) estudió la despolimerización de PMMA en donde, al igual que Madras y otros (1996), propone que existen tres etapas en la despolimerización: iniciación, propagación y terminación. En este modelo se hace la suposición de que la iniciación se puede dar por cualquiera de los dos mecanismos, aleatorio o unzipping, y las otras dos etapas siempre serán como una reacción de primer orden.

Resumen

En los trabajos que se revisaron no se ha estudiado la despolimerización del PET pero se pueden aplicar los modelos propuestos. Estos modelos tienen la ventaja de que proporcionan la distribución completa de pesos moleculares, pero el único trabajo que compara su propuesta con datos de distribución de pesos moleculares es el de Genta et al. (2010).

3 Comparación de los modelos

En este capítulo se utilizarán los modelos presentados en la tabla 2-2 para describir los datos experimentales reportados en los trabajos estudiados. Esto se hará con la finalidad de saber cuál de los modelos estudiados se puede ajustar a los datos experimentales que se tienen.

Modelo de Orden N

Para este modelo se utilizó la ecuación 2-1 y se ajustaron dos parámetros (k y n). En la tabla 3-1 se muestra un resumen de los parámetros, el coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar (σ) utilizados para describir los datos experimentales reportados por cada autor.

Como se puede ver en la tabla 3-1 los valores del prefactor de Arrhenius y la energía de activación varían mucho dependiendo de los autores, pero este modelo es muy simple y es capaz de predecir la mayoría de los datos presentados en los trabajos.

Tabla 3-1 Parámetros obtenidos al ajustar el modelo de orden n a los datos de los diferentes autores.

Autor	Orden	Energía de activación (kJ·mol ⁻¹)	Prefactor de Arrhenius. (min ⁻¹)	R ²	σ
Mishra y Goje (2003)	1	7.23	0.1445	0.8538	0.1286
Ruvolo-Filho y Curti, (2006)	1	182.8	2.66*10 ²¹	0.9695	0.0448
Karayannidis y Achilias, (2007)	1.5	82.27	1.06*10 ¹⁰	0.9751	0.0159
López-Fonseca y otros. (2011)	3	194.22	4.37*10 ²⁰	0.9161	0.0362
M. Viana y otros (2011)	1	95.86	1.06*10 ⁹	0.8451	0.1281
Yang y otros (2001)	1	45.42	1.47*10 ³	0.8751	0.1305
Zhang (2014)	1	99.47	4.21*10 ¹⁰	0.9582	0.0433
Ding y otros (2014)	1	98.56	1.8*10 ⁷	0.9311	0.0569

En la figura 3-1 se comparan los datos reportados y los obtenidos con el modelo de orden n para los diferentes autores. Como se puede ver, el modelo predice muy bien los datos de algunos autores como: Ruvolo-Filho y Curti, (2006)(figura 3-1a), Karayannidis y Achilias (2007)(figura 3-1b) y Zhang (2014)(figura 3-1c), debido a que ellos utilizan un modelo de orden n para describir la despolimerización.

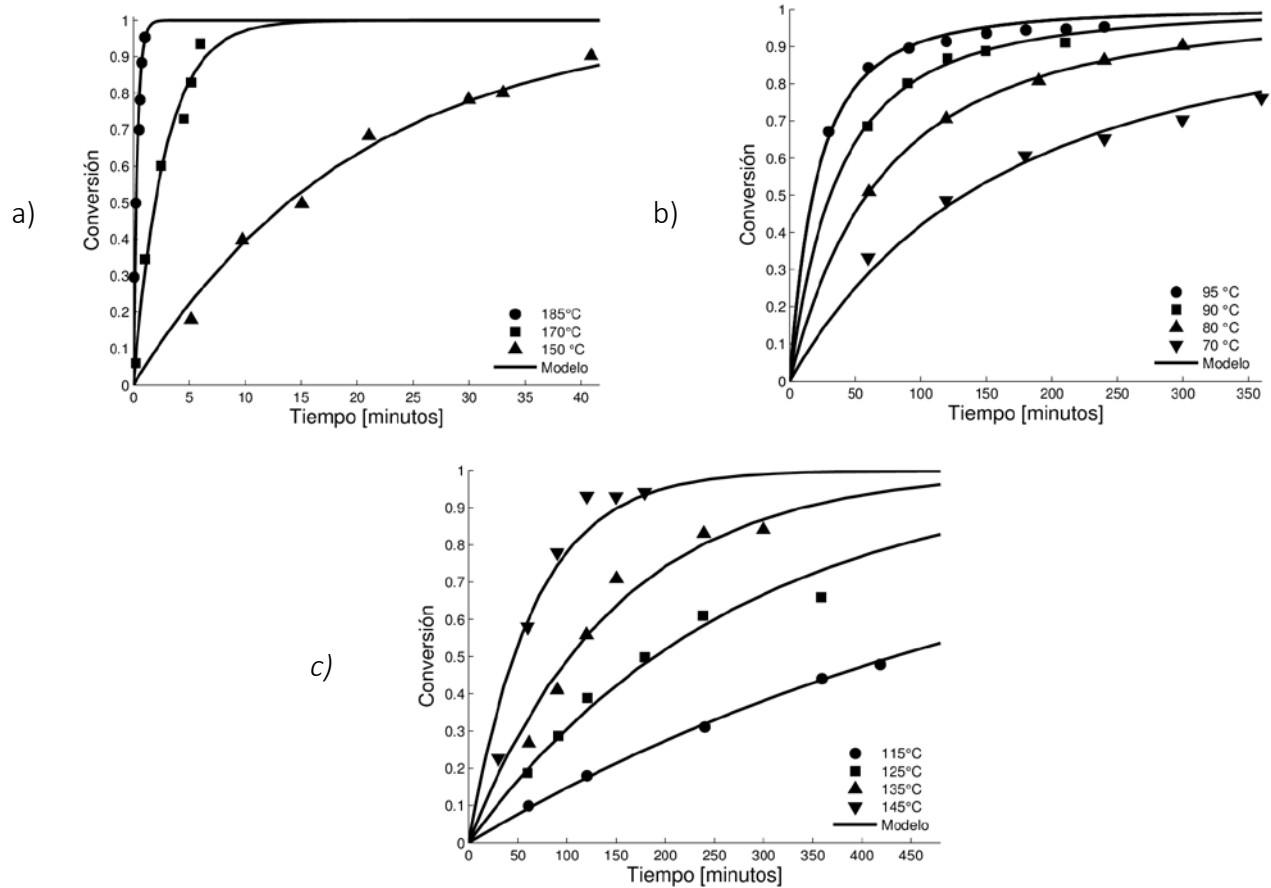
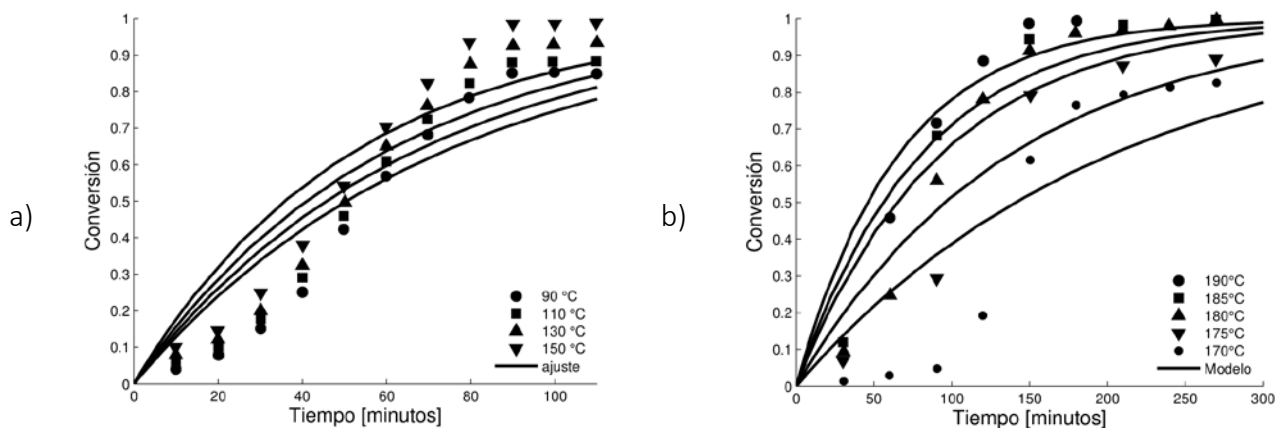


Figura 3-1 Modelo de orden n para los datos a) Ruvolo-Filho y Curti (2006). b) Karayannidis y Achilias (2007). c) Zhang (2014).

Para el caso de los datos de Mishra et al. (2003)(figura 3-2a), Viana et al. (2011)(figura 3-2b) y Yang et al. (2002)(figura 3-2c), este modelo no se ajustó correctamente debido a que los datos presentan tres comportamientos: al inicio la reacción avanza de manera lenta, luego aumenta de manera abrupta para después reducir su velocidad de nuevo.



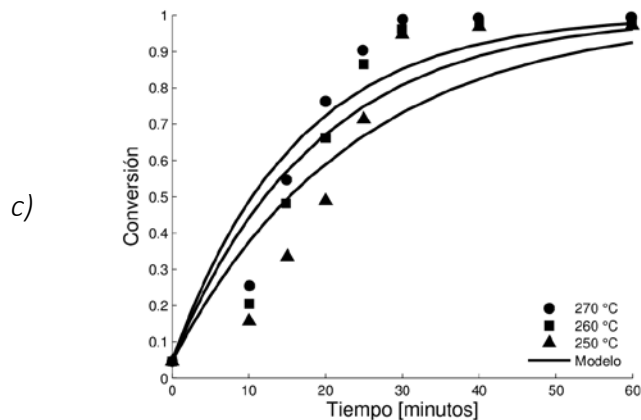


Figura 3-2 Modelo de orden n para los datos a) Mishra & Goje (2003). b) Viana y otros (2011). c) Yang y otros (2001).

Para López-Fonseca et al. (2011)(figura 3-3a) y Ding y otros (2014)(figura 3-3b), los datos parece que tienen un comportamiento similar al obtenido con el modelo de orden n con la diferencia de que para estos dos autores los datos alcanzan una conversión máxima o de equilibrio.

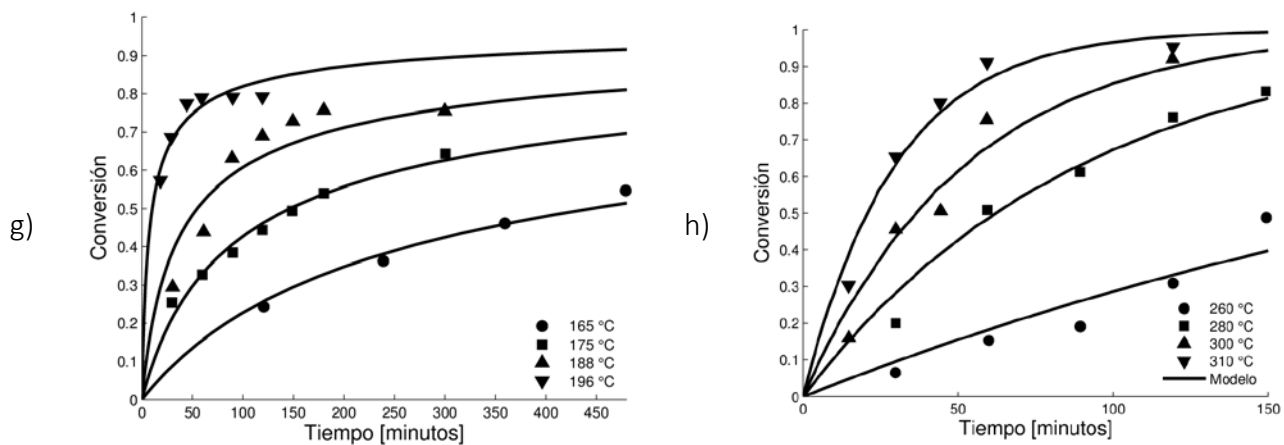


Figura 3-3 Modelo de orden n para los datos a) López-Fonseca y otros (2011). b) Ding y otros,(2014).

Modelo Autocatalítico

Para el modelo autocatalítico se utilizó la ecuación 2-3, la cual tienen tres parámetros (n , m y k) los cuales se pueden ajustar, si el valor de $m = 0$ entonces el modelo tomará la misma forma que el modelo de orden n .

En la tabla 3-2 se muestra un resumen de los parámetros utilizados para el modelo autocatalítico para la predicción de los datos reportados por cada autor. Además se muestra el coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar (σ).

Tabla 3-2 Parámetros Obtenidos al ajustar el modelo autocatalítico a los datos de diferentes autores.

Autor	Orden n	Orden m	Energía de activación (kJ·mol ⁻¹)	Prefactor de Arrhenius. (min ⁻¹)	R ²	σ
Mishra y Goje (2003)	1	1	3.75	0.3343	0.9263	0.0900
Ruvolo-Filho y Curti, (2006)	1	0	182.8	2.66*10 ²¹	0.9695	0.0448
Karayannidis y Achilias, (2007)	1.5	0	82.27	1.06*10 ¹⁰	0.9751	0.0159
López-Fonseca y otros. (2011)	3	0.2	184.9	4.73*10 ¹⁹	0.9231	0.0340
M. Viana y otros (2011)	2	1	78.03	7.64*10 ⁷	0.9554	0.0545
Yang y otros (2001)	1	1	34.13	411.08	0.9929	0.0293
Zhang (2014)	1	0	97.42	4.21*10 ¹⁰	0.9582	0.0433
Ding y otros (2014)	1	0	98.56	1.8*10 ⁷	0.9311	0.0569

En la figura 3-4 se puede ver cómo se ajusta el modelo autocatalítico a los datos experimentales de los diferentes autores.

Para los datos de Ruvolo-Filho y Curti (2006)(figura 3-4a), Karayannidis y Achilias (2007)(figura 3-4b), Zhang (2014)(figura 3-4c) y Ding et al. (2014)(figura 3-4d) el segundo orden " m " es igual a cero esto quiere decir que el modelo se comporta como el modelo de orden n .

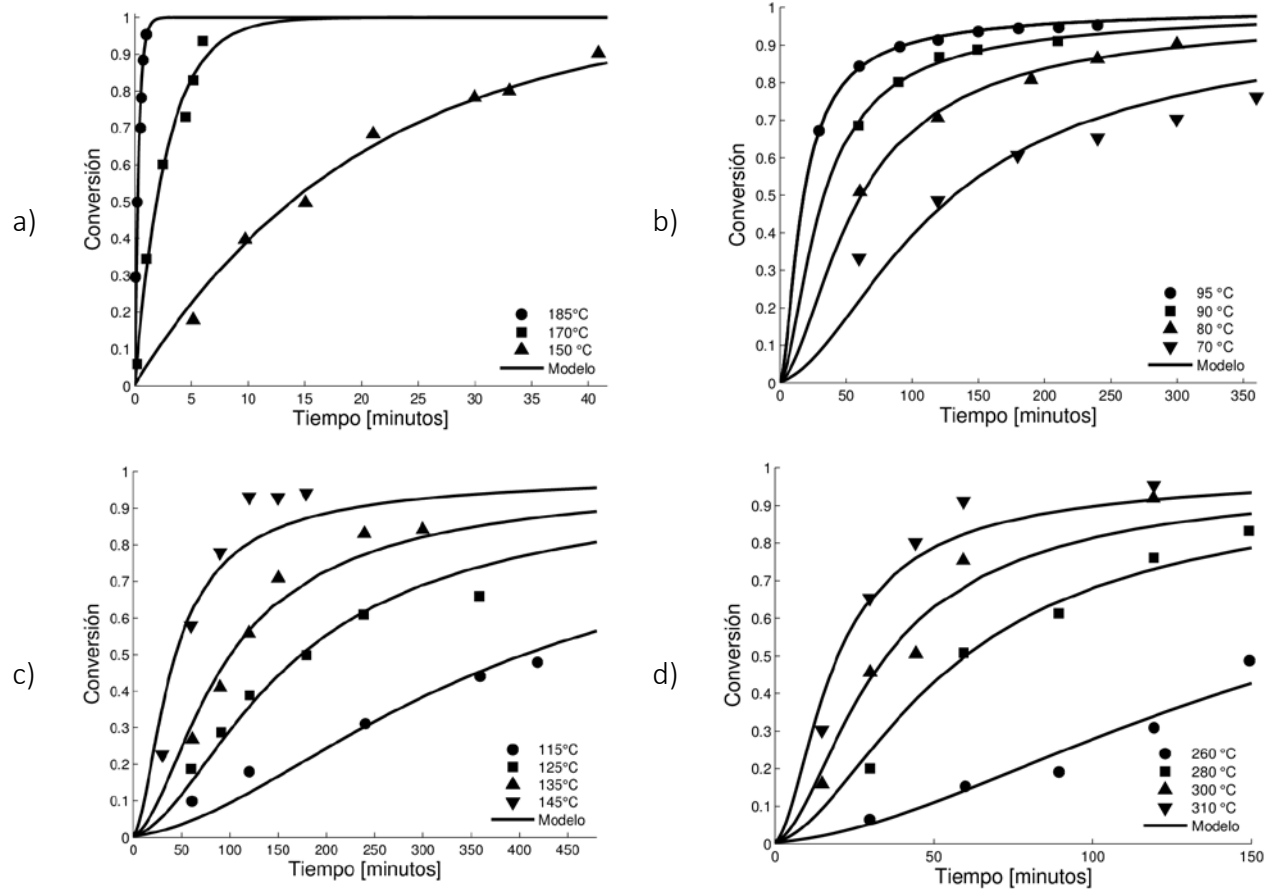
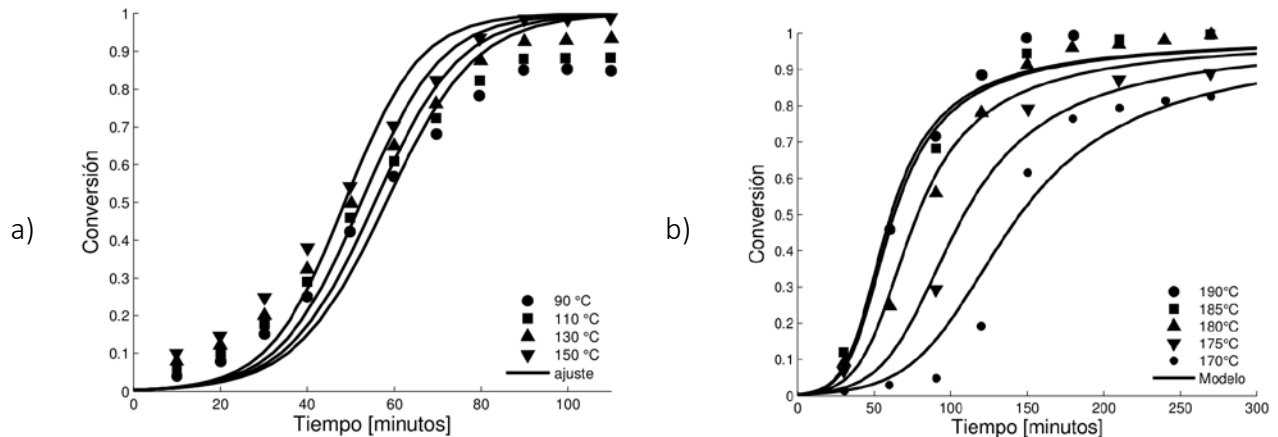


Figura 3-4 Modelo autocatalítico para los datos a) Ruvolo-Filho y Curti (2006). b) Karayannidis y Achilias (2007). c) Zhang (2014). d) Ding y otros,(2014).

Los datos de Mishra et al. (2003)(figura 3-5a), Viana et al. (2011)(figura 3-5b) y Yang et al. (2001)(3-5c) presentan una zona en donde la reacción procede de manera lenta, este tipo de comportamiento es característico del modelo autocatalítico. En la figura 3-5 se muestra la predicción del modelo autocatalítico para los datos de estos autores, como se puede ver la predicción mejora con respecto al modelo de orden n , pero solo los datos de Viana y otros (2001) los predice con exactitud.



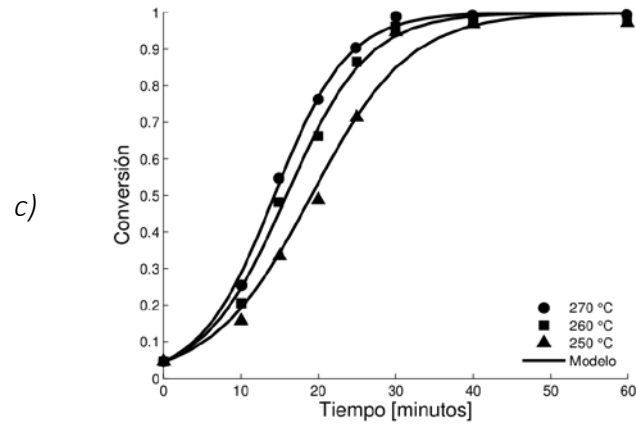


Figura 3-5 Modelo autocatalítico para los datos a) Mishra & Goje (2003). b) Viana y otros (2011) c) Yang y otros (2001).

Por último los datos de López-Fonseca (2011), no pueden ser descritos con este modelo, esto debido a que los datos presentan una conversión máxima, conversión de equilibrio.

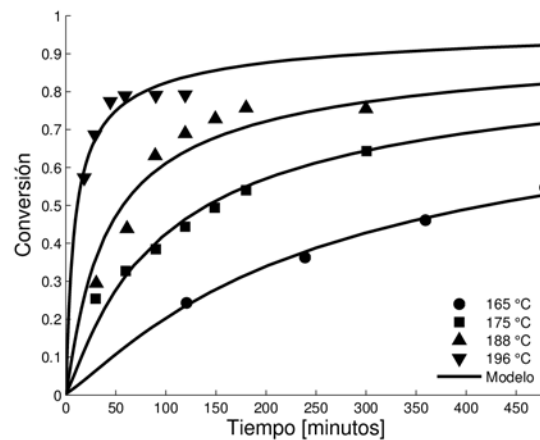


Figura 3-6 Modelo autocatalítico para los datos López-Fonseca y otros (2011).

Después de ver los resultados obtenidos con este modelo, concluimos que el modelo autocatalítico es una mejora del modelo de orden n pero aun no describe los datos de todos los autores.

Modelo de Ruvolo-Filho y Curtis, 2006

Debido a la naturaleza de este modelo, es necesario conocer la superficie, la masa inicial de PET y la concentración inicial de catalizador. Ya que esta información no está reportada en algunos trabajos estas variables se englobaron en una constante como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = k_2'(1-x)\exp\left(\frac{x}{c}\right) \quad (3-1)$$

En donde k_2' se calcula como:

$$k_2' = \frac{ak_2C_a}{m_0} S_0 \quad (3-2)$$

En la tabla 3-3 se muestra un resumen de los parámetros, el coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar (σ) utilizados para el modelo de Ruvolo-Filho y Curti (2006) para describir los datos experimentales de cada autor.

Puede verse que este modelo es una mejora del modelo de primer orden (ecuación 2-4) debido a que el término exponencial es una corrección para describir las desviaciones.

En el trabajo de Ruvolo-Filho y Curti (2006) se reporta que el parámetro C es constante independientemente de la temperatura, pero al utilizar este modelo para comparar todos los datos experimentales se pudo apreciar que este parámetro varía con la temperatura.

Tabla 3-3 Parámetros obtenidos al ajustar el modelo de Ruvolo-Filho & Curti (2006) a los datos de diferentes autores estudiados

Autor	C (Rango)	Energía de activación (kJ·mol ⁻¹)	Prefactor de Arrhenius. (min ⁻¹)	R ²	σ
Mishra y Goje (2003)	0.33 a 0.40	1.48	0.5605	0.9830	0.0365
Ruvolo-Filho y Curti, (2006)	1.19 a 3.53	171.49	8.55*10 ²³	0.9761	0.0531
Karayannidis y Achilias, (2007)	-0.83 a -0.27	131.72	5.08*10 ¹⁷	0.9594	0.0161
López-Fonseca y otros. (2011)	-0.60 a -0.28	198.22	1.58*10 ²⁷	0.9011	0.0317
M. Viana y otros (2011)	0.33 a 0.55	96.39	2.41*10 ¹⁴	0.9588	0.0555
Yang y otros (2001)	0.24 a 0.32	65.66	3.44*10 ⁸	0.9936	0.0278
Zhang (2014)	-7.9 a -1.4	96.17	8.27*10 ¹⁶	0.9608	0.0419

Ding y otros (2014)	0.23 a 1.54	109.39	$1.21 \cdot 10^8$	0.9788	0.0344
---------------------	----------------	--------	-------------------	--------	--------

Como se puede ver en la figura 3-3 este modelo tiene la misma limitación que el modelo autocatalítico ya que no es capaz de predecir el instante en que la reacción llegará a una conversión de equilibrio. En los trabajos de Mishra et al. (2003)(figura 3-3a) y Viana et al (2011)(figura 3-3e) se puede ver que el modelo no puede predecir los datos al inicio y final de la reacción, mientras que con los datos de López-Fonseca et al. (2011)(figura 3-3d) este modelo no tiene una buena predicción a mayor temperatura que es cuando se presenta la conversión de equilibrio.

El modelo de Ruvolo-Filho y Curti puede describir de manera satisfactoria los datos de casi todos los autores, pero la predicción del modelo solo describe el avance para los datos de Ruvolo-Filho y Curti (2006)(b)(figura 3-7a), Karayannidis y Achilias (2007)(figura 3-7b), y Yang et al. (2001)(figura 3-7c).

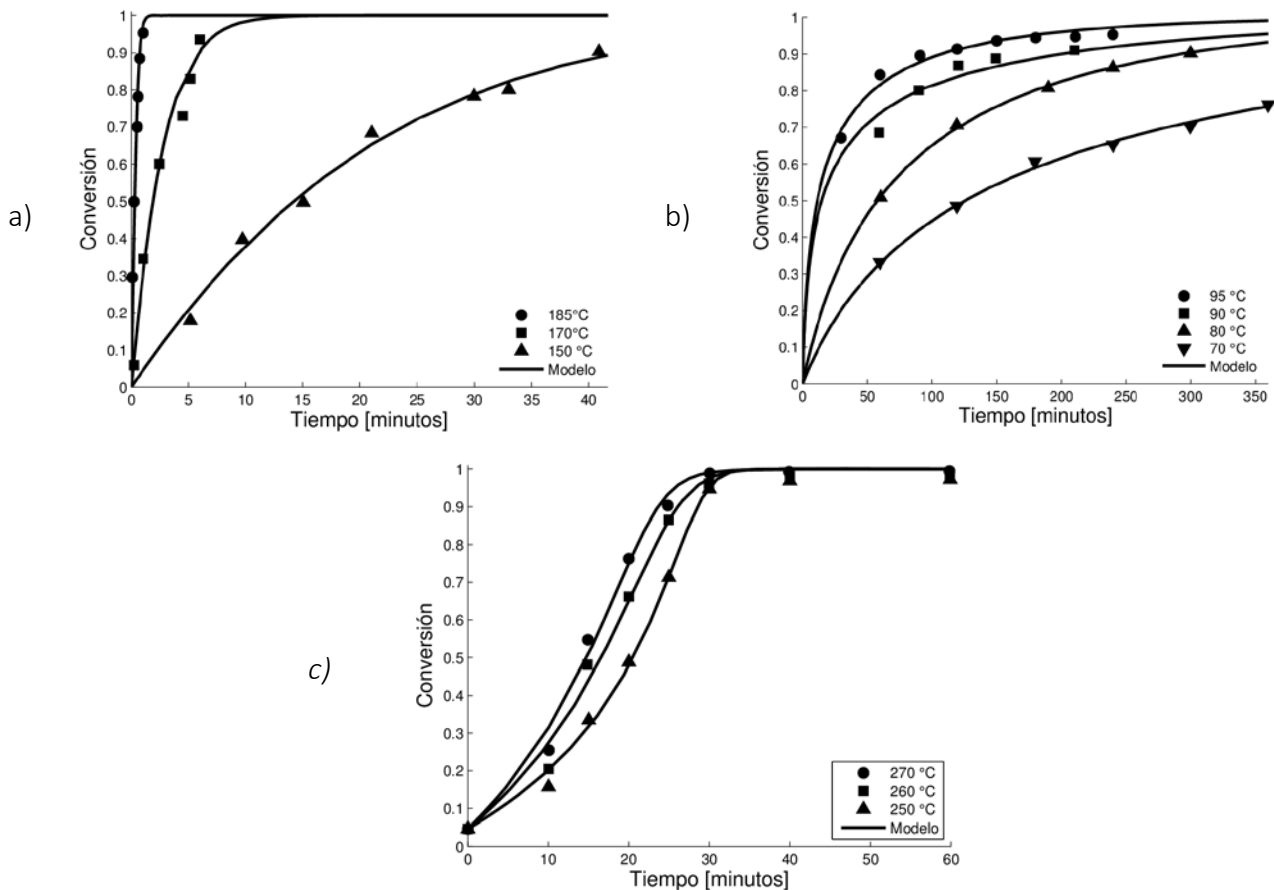


Figura 3-7 Modelo de Ruvolo-Filho y Curti, 2006 para los datos b) Ruvolo-Filho y Curti (2006). b) Karayannidis y Achilias (2007). c) Yang y otros (2001).

El modelo describe los datos de Zhang (2014)(figura 3-8a) y Ding et al. (2014)(figura 3-8b) pero si comparamos los datos contra la predicción del modelo no parece poder describir los datos a mayor tiempo. El modelo es muy flexible para poder ajustarse a los datos, pero no podría funcionar para hacer predicciones.

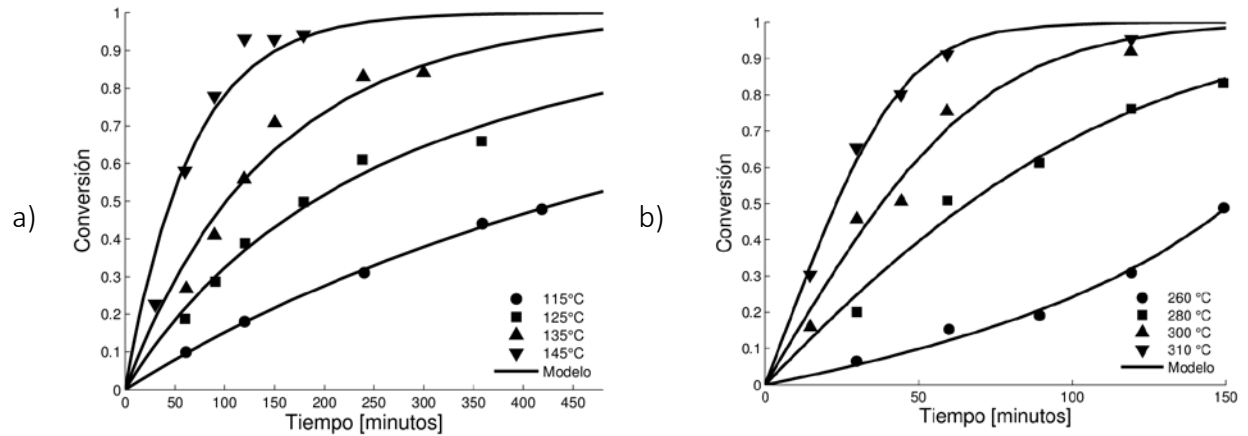
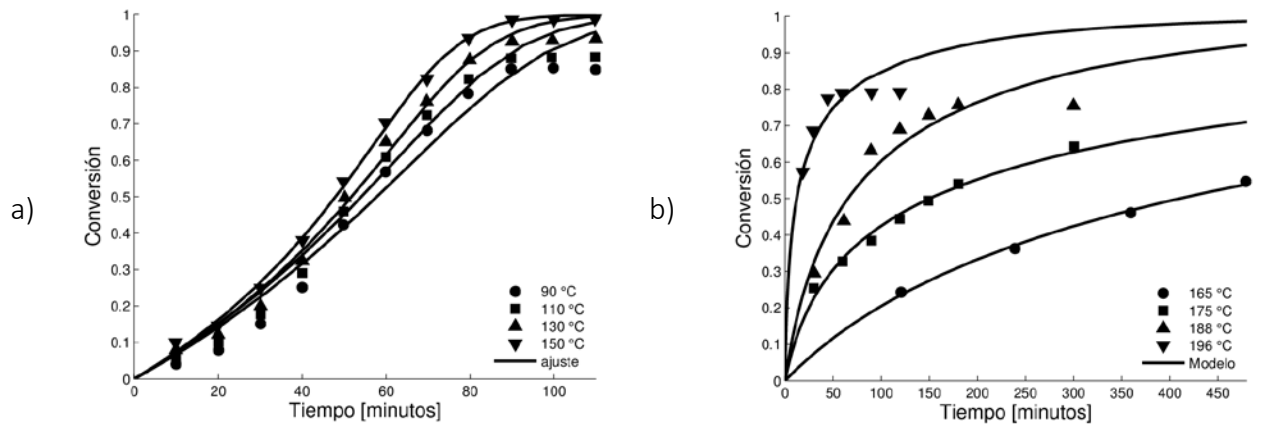


Figura 3-8 Modelo de Ruvolo-Filho y Curti, 2006 para los datos a) Zhang (2014). b) Ding y otros,(2014).

Este modelo no puede describir los datos de Mishra y Goje (2003)(figura 3-9a), López-fonseca y otros (2001)(figura 3-9b) y Viana y otros (2011)(figura 3-9c). Los datos presentan una conversión máxima este modelo no se puede ajustar a este comportamiento. Es por esto que se debe de buscar un modelo el cual pueda describir los datos que presentan este tipo de comportamiento.



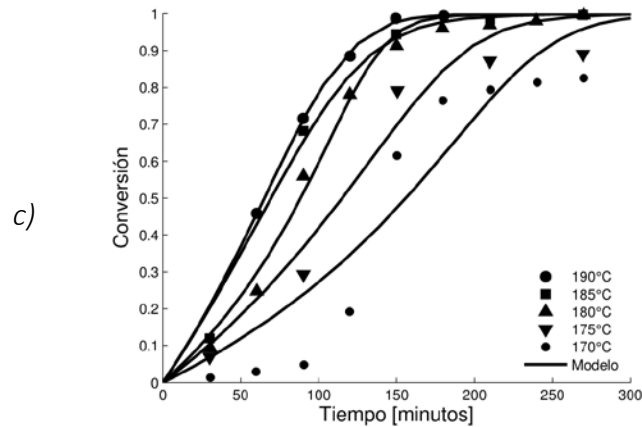


Figura 3-9 Modelo de Ruvolo-Filho y Curti, 2006 para los datos a) Mishra & Goje (2003). d) López-Fonseca y otros (2011). e) Viana y otros (2011)

Modelo de López-Fonseca y col. (2011)

Para el modelo presentado por López-Fonseca y otros. (2011) los autores suponen que la reacción alcanzará una conversión máxima o de equilibrio (x_e), como se muestra en la ecuación 2-8.

Este modelo presenta dos parámetros ajustables (k y x_e), la energía de activación y el prefactor de Arrhenius que se muestra en la tabla 3-4 y que fueron obtenidos al ajustar el modelo a los datos experimentales de otros autores contemplados.

Tabla 3-4 Parámetros obtenidos al ajustar el modelo de López-Fonseca et al. (2011) a los datos de diferentes autores evaluados.

Autor	Energía de activación (kJ·mol ⁻¹)	Prefactor de Arrhenius. (min ⁻¹)	R ²	σ
Mishra y Goje (2003)	7.23	0.1445	0.8538	0.1286
Ruvolo-Filho y Curti, (2006)	186.15	4.11*10 ²¹	0.9875	0.0453
Karayannidis y Achilias, (2007)	70.55	2.45*10 ⁸	0.9682	0.1129
López-Fonseca y otros. (2011)	158.93	2.04*10 ¹⁶	0.9885	0.0326
M. Viana y otros (2011)	63.13	2.06*10 ⁵	0.8104	0.1288
Yang y otros (2001)	45.47	1.49*10 ³	0.8751	0.1351
Zhang (2014)	96.62	1.76*10 ¹⁰	0.9647	0.0396
Ding y otros (2014)	98.61	1.82*10 ⁷	0.9311	0.0570

Para poder utilizar este modelo se necesita conocer la conversión de equilibrio. Para una reacción endotérmica, como la despolimerización (Odian, 2004), la conversión de equilibrio debería aumentar con la temperatura. Sin embargo en algunos casos como los datos de Ruvolo-Filho y Curti (2006)(figura 3-10a), López-Fonseca et al. (2011)(figura 3-10b) y Zhang (2014)(figura 3-10c) la conversión de equilibrio disminuyó al aumentar la temperatura. Para los demás autores la conversión se mantiene constante a diferentes temperaturas.

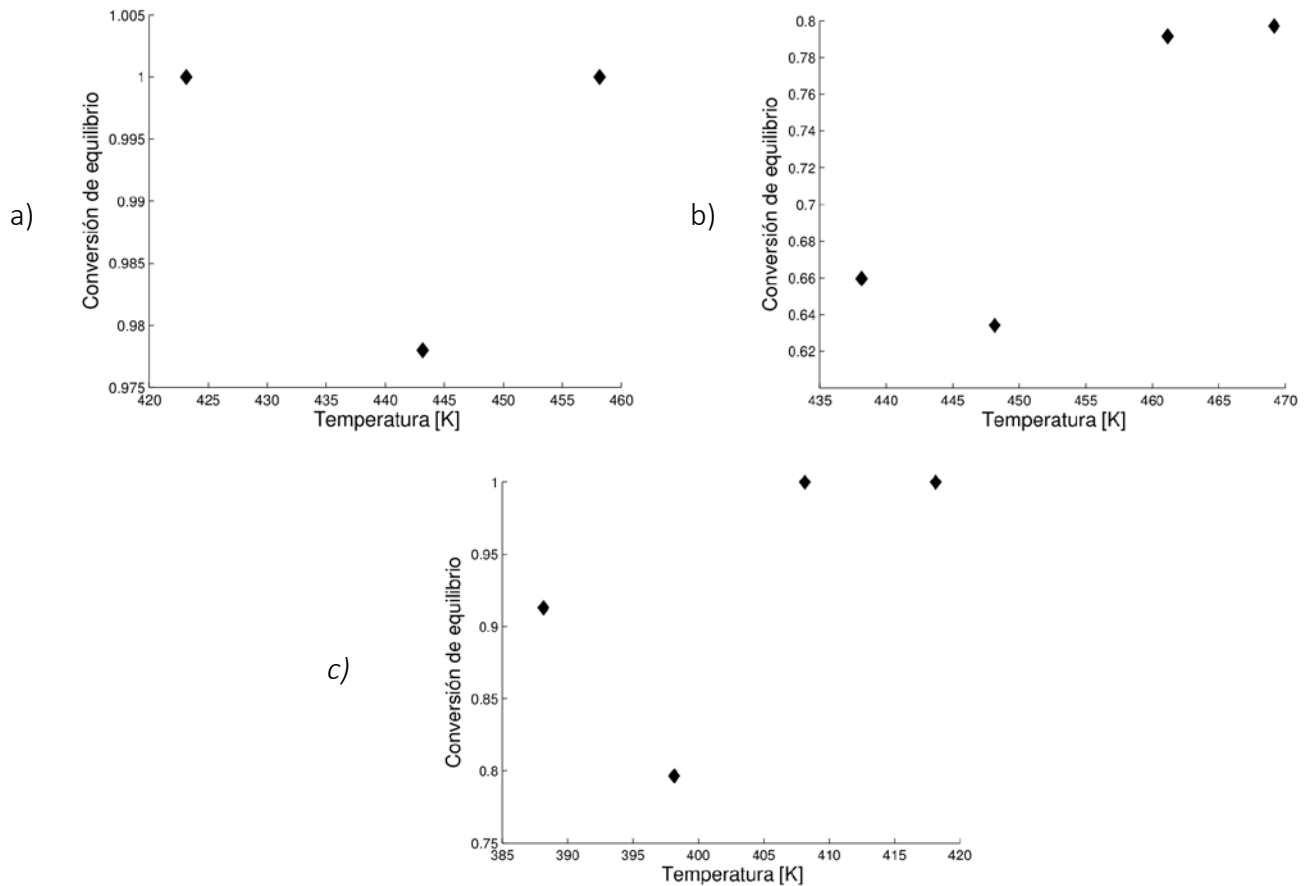


Figura 3-10 Conversión de equilibrio a varias temperaturas para los datos a) Ruvolo-Filho y Curti (2006). b) López-Fonseca y otros (2011). c) Zhang (2014).

En la figura 3-5 se muestra la predicción de este modelo para los datos de cada autor estudiado. Comparando con los resultados de los modelos previos este modelo sólo mejoró para los datos de López-Fonseca et al. (2011)(Figura 3-11b). Aunque los datos de Ruvolo-Filho y Curti (2006)(figura 3-11a), Karayannidis y Achilias (2007)(figura 3-11c) pueden ser descritos con este modelo.

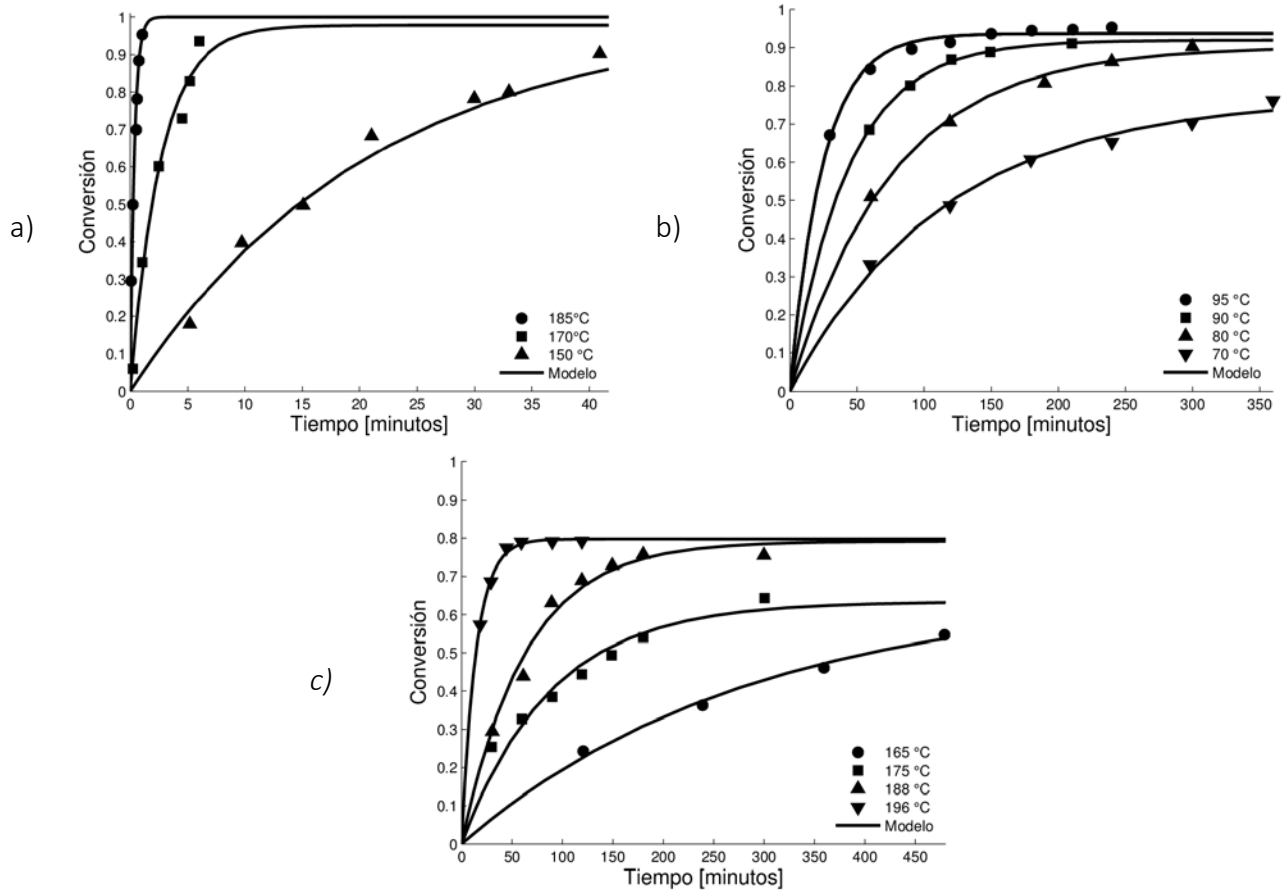


Figura 3-11 Modelo de López-Fonseca y otros (2011) para los datos a) Ruvolo-Filho y Curti (2006). b) Karayannidis y Achilias (2007). c) López-Fonseca y otros (2011).

El modelo de López-Fonseca puede predecir los datos de Ding et al. (2014)(figura 3-12a) y Zhang (2014)(figura 3-12b) pero la predicción es mejor con el modelo de Ruvolo-Filho y Curti (2006)

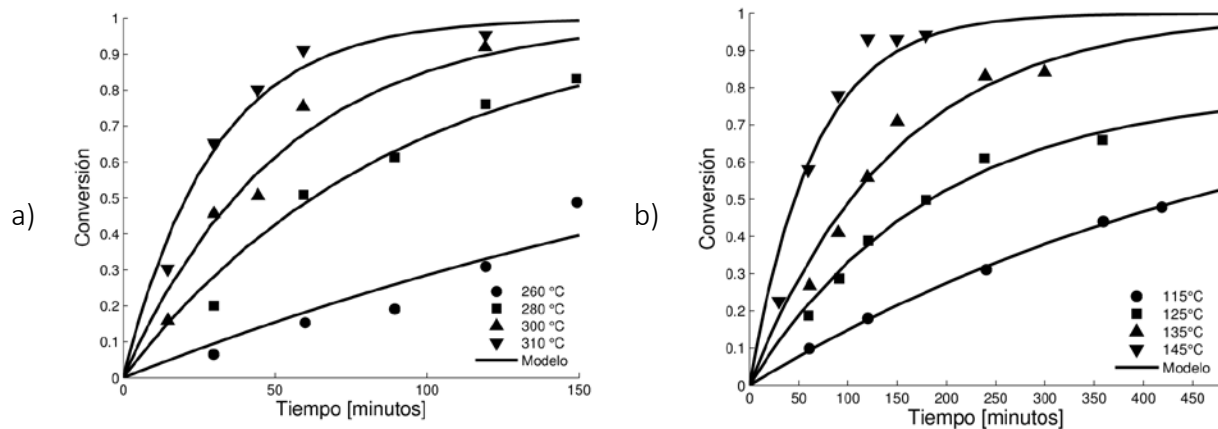


Figura 3-12 Modelo de López-Fonseca y otros (2011) para los datos a) Zhang (2014). b) Ding y otros,(2014).

En la figura 3-13 se muestra la comparación del modelo de López-Fonseca contra los datos de Mishra y Goje (2003)(figura 3-13a) y M. Viana et al. (2011)(figura 3-13b), como se puede ver este modelo no se puede ajustar a los datos. Estos datos presenta una singularidad, al inicio la reacción avanza de manera muy lento después presenta una etapa en donde aumenta la conversión de manera muy rápida para después disminuir, hasta el momento ninguno de los modelos ha podido ajustarse a este comportamiento.

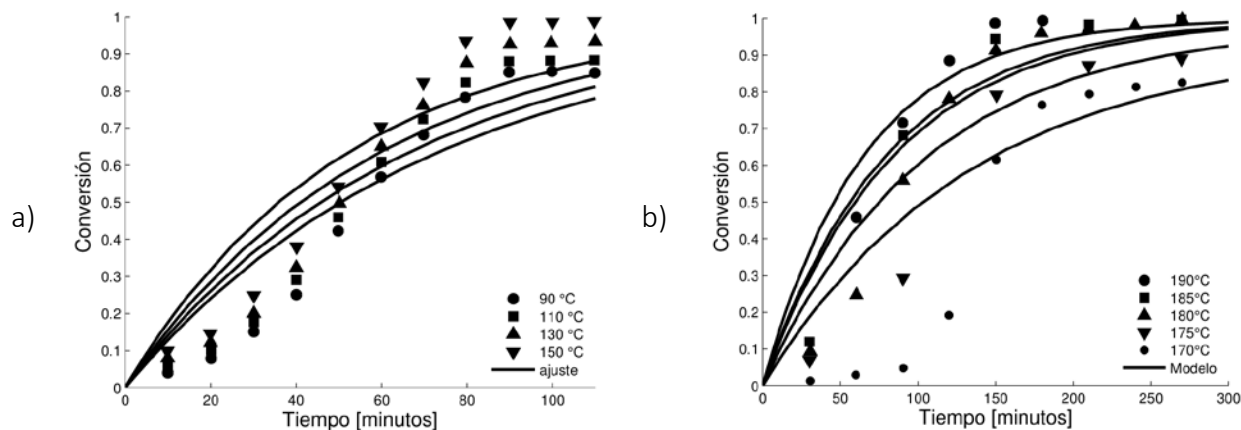


Figura 3-13 Modelo de López-Fonseca y otros (2011) para los datos a) Mishra & Goje (2003). b) Viana y otros (2011)

Modelo de Viana y col. 2011.

Cómo se mencionó en el capítulo 1, este modelo toma en cuenta la fracción de sitios (finales y centrales) para determinar la velocidad de reacción. Además, supone que se necesita la misma energía para hacer un corte en el centro y para realizarlo en una punta de la cadena.

Los resultados de este modelo se obtienen por la solución de tres ecuaciones diferenciales 2-9 a 2-11.

En la tabla 3-5 se muestra un resumen de los parámetros obtenidos al ajustar el modelo a los datos experimentales de diferentes autores además del coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar (σ) utilizados.

Tabla 3-5 Parámetros Obtenidos al ajustar el modelo de (Viana, et al., 2011) a los datos de diferentes autores

Autor	Energía de activación (kJ·mol ⁻¹)	Prefactor de Arrhenius. (min ⁻¹)	R ²	σ
Mishra y Goje (2003)	5.14	0.1459	0.9720	0.0549
Ruvolo-Filho y Curti, (2006)	179.7	1.31*10 ²¹	0.7709	0.1248
Karayannidis y Achilias, (2007)	70.29	5.16*10 ⁸	0.7918	0.1038
López-Fonseca y otros. (2011)	145.45	8.33*10 ¹⁴	0.8427	0.1510

M. Viana y otros (2011)	41.67	572.15	0.9604	0.0591
Yang y otros (2001)	31.30	157.03	0.9823	0.0443
Zhang (2011)	87.20	$2.09 \cdot 10^9$	0.7457	0.0781
Ding y otros (2014)	83.31	$1.45 \cdot 10^6$	0.9215	0.0618

Este modelo solo es capaz de describir los datos reportados por Viana et al. (2011)(figura 3-14a) y Yang et al. (2002)(figura 3-14b), pero con el inconveniente de que predice una conversión negativa. Debido a que este modelo define la conversión como el cambio de peso dentro de la partícula, supone que al inicio el peso aumenta cuando las cadenas se rompen para producir cadenas de longitud pequeña.

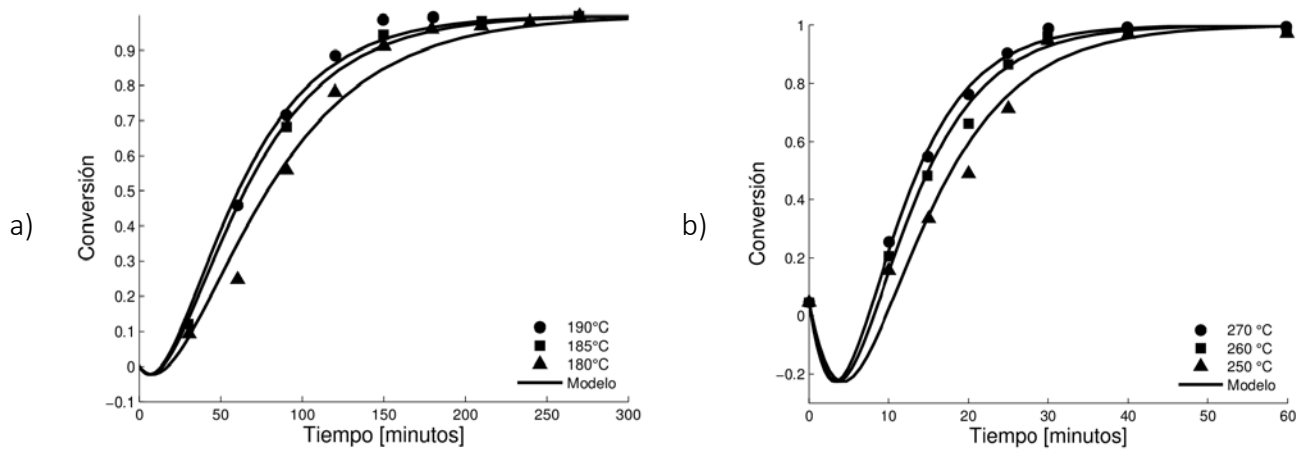


Figura 3-14 Modelo de Viana y col. 2011 para los datos. a) Viana y col. 2011. b) Yang y col., 2001

Los datos de Mishra & Goje, (2003) Karayannidis y Achilias, (2007), López-Fonseca y col. (2011), Zhang (2014) y Ding, et al. (2014)

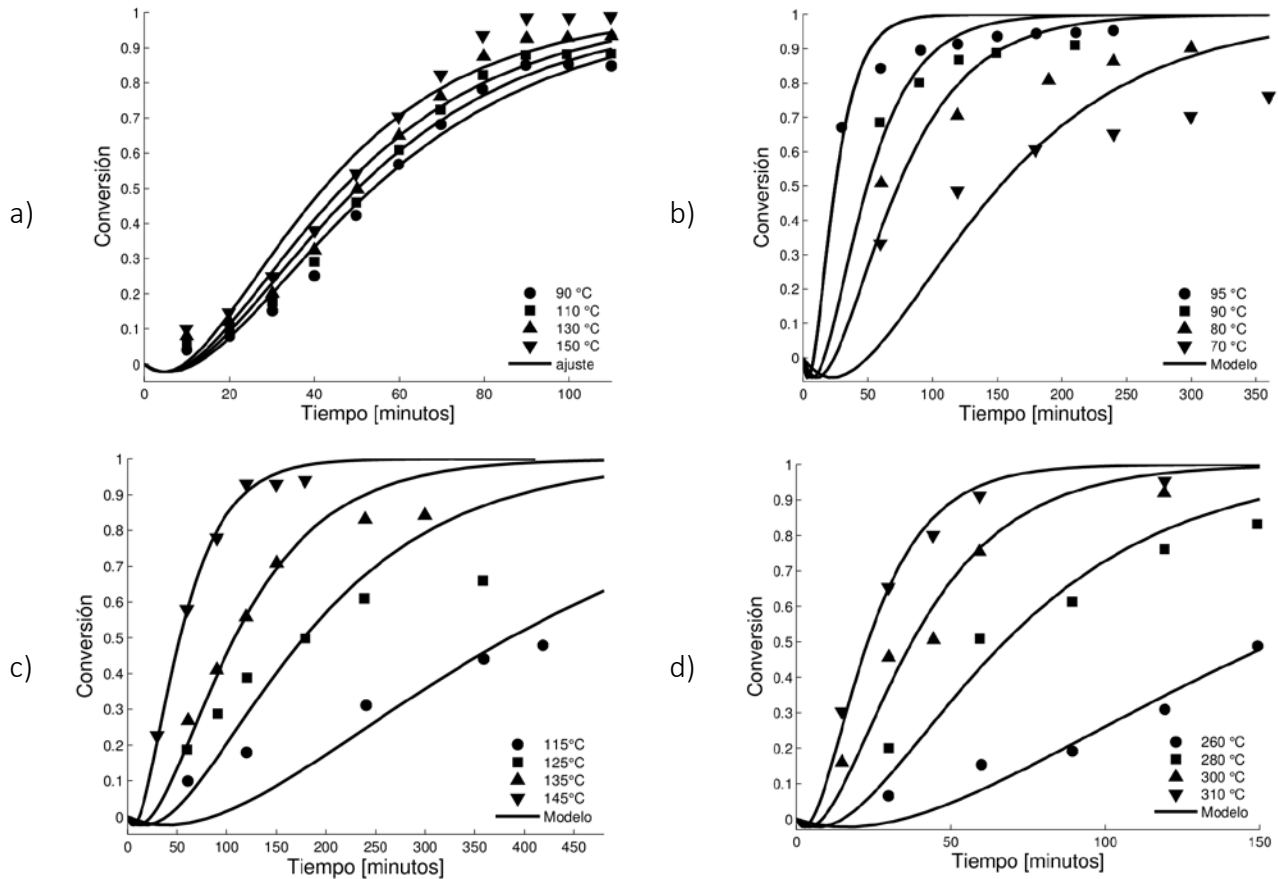


Figura 3-15 Modelo de Viana y col. 2011 para los datos a) Mishra & Goje, 2003. c) Karayannidis y Achilias, 2007 d) López-Fonseca y col., 2011. g) Zhang, 2014 h) Ding, et al., 2014

Para los datos de López-Fonseca y col. (2011), este modelo no es capaz de describir los datos obtenidos. Como se puede ver en la figura 3-16 a mayor temperatura el aumento de la masa es mayor, si suponemos que el aumento de la masa se da este debería de ser el mismo sin importar la temperatura. Por otra parte el modelo no es capaz de ajustarse a una conversión máxima (equilibrio).

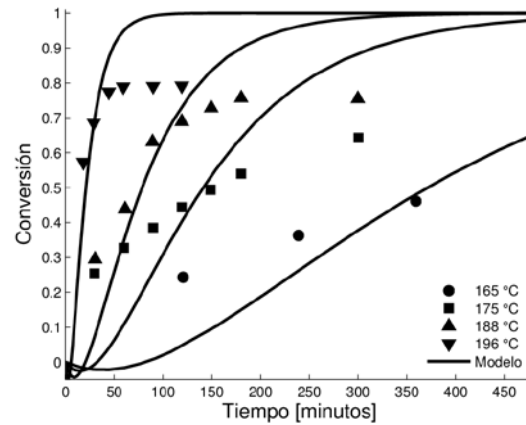


Figura 3-16 Modelo de Viana y col. 2011 para los datos de López-Fonseca y col. 2011

Resumen

En general en los trabajos revisados cada modelo describe satisfactoriamente sus propios datos, sin encontrar un modelo que pueda ser utilizado en cualquier condición.

El modelo que mejor describe un mayor número de condiciones experimentales, a pesar de tener pocos parámetros, es el de por Ruvolo-Filho y col. (2006), este modelo es una mejora del modelo de primer orden, ya que éste se multiplica por un término exponencial el cual varía al aumentar la conversión.

4 Modelo propuesto

En este capítulo primero se presentan las dificultades del problema real que es muy complicado, posteriormente se hacen las suposiciones y finalmente se proponen los mecanismos que ponderan los mecanismos extremos en la despolimerización del PET.

4.1 Dificultades del problema real

Para el fenómeno real se deben tener las siguientes consideraciones:

- Se tiene una complicación de geometría; las partículas no tienen la misma forma ni tamaño
- Es una reacción heterofase, se tiene un solvente (liquido) y una partícula (solido), y se necesita una condición de frontera.
- Frontera móvil, dado que la partícula se consume.
- Heterogeneidad en el interior de la partícula, dado que el solvente se está difundiendo.
- Puede ser un problema no isotérmico, ya que la capacidad calorífica de los polímeros es muy baja y hasta se tendrá un diferencial de temperatura.

En la ilustración 4-1 se muestra el esquema gráfico de la reacción. En el inciso a) se ve cómo la partícula cambia de tamaño mientras avanza la reacción, mientras que en el inciso b) se muestra cómo se va difundiendo el solvente. Es importante tomar en cuenta que estos dos fenómenos suceden al mismo tiempo, lo que hace más complicado el sistema.

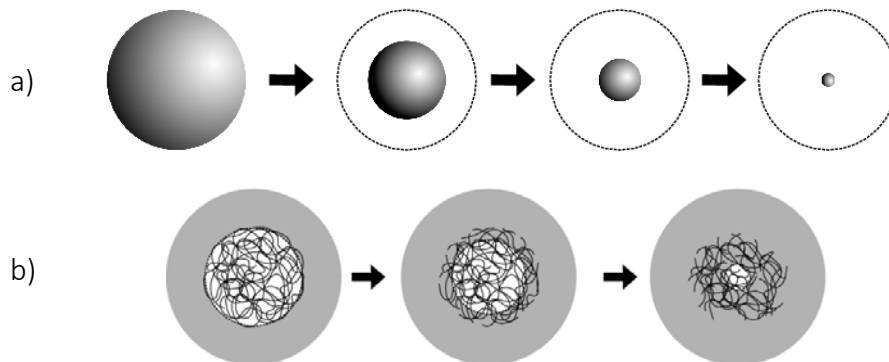


Ilustración 4-1 Esquema gráfico de la despolimerización

Debido a la dificultad del problema completo, se hacen las siguientes suposiciones para intentar entender el fenómeno:

- El solvente se encuentra en exceso y la temperatura es lo suficientemente elevada como para que la reacción no sea reversible.
- El proceso es isotérmico.
- La difusión, en caso de existir, es instantánea.

- El polímero se encuentra disuelto en el solvente por lo que los cortes se puedan dar en cualquier lugar de la cadena (reacción homogénea).
- La distribución de pesos moleculares inicial del polímero es una distribución más probable (Dotson, et al., 1995).
- La constante de reacción es independiente de la longitud de la cadena o el lugar en donde se den los cortes.
- Solo existen dos mecanismos de despolimerización, aleatorio y unzipping.
- En el caso de la despolimerización unzipping, ésta sólo ocurre en uno de los extremos de la cadena.

Con las suposiciones anteriores el problema es mas sencillo de resolver como se aprecia en la ilustración 4-2. Como se puede ver al inicio el solvente se encuentra rodeando la partícula, luego sucede la difusión instantánea del solvente y por último el solvente puede reaccionar con la molécula de polímero.

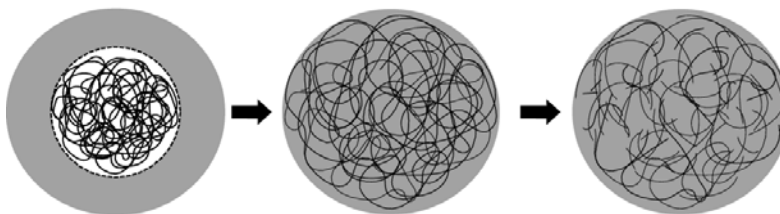


Ilustración 4-2 Esquema grafico de la despolimerización simplificada

Una vez que se enlistaron las suposiciones con las que se trabajaron, se va a evaluar cada uno de los mecanismos.

4.2 Mecanismo Aleatorio

La reacción general para la despolimerización aleatoria es (Dotson, et al., 1995):



en donde B es el solvente, P_n , P_{n-m} y P_m corresponden al polímero de longitud n , $n-m$ y m , respectivamente. La ecuación de cambio resultante es:

$$\frac{dP_n}{dt} = -k_d [B] P_n (n-1) + 2k_d [B] \sum_{i=n+1}^{\infty} P_i \quad P_n(0) = P_{n,0} \quad (4-2)$$

En donde $P_n(0)$ es la concentración molar inicial del polímero de tamaño n . Dado que conocemos la distribución inicial, podemos conocer la condición inicial.

El desarrollo de esta reacción para obtener las ecuaciones de cambio de los momentos se encuentra en el apéndice A. Para seguir la reacción se definió la conversión como la relación entre los moles de monómero con respecto a los moles de monómero iniciales. En la tabla 4-1 se muestran cuáles son las ecuaciones a resolver en este mecanismo.

4.3 Mecanismo unzipping

La reacción general para la despolimerización unzipping es (Madras, et al., 1996):



Las ecuaciones de cambio para las especies son:

$$\frac{dP_1}{dt} = k_d [B] \left(P_2 + \sum_{n=2}^{\infty} P_n \right) \quad (4-4)$$

$$\frac{dP_n}{dt} = k_d [B] (P_{n+1} - P_n) \quad n \geq 2 \quad (4-5)$$

Dado que conocemos la distribución inicial, podemos conocer la condición inicial.

El desarrollo de esta reacción para obtener las ecuaciones de cambio de los momentos se encuentra en el apéndice B. El lector puede observar que en la ecuación 4-4 la especie n depende de especies superiores, en el apéndice C se muestra como se resolvió este problema. En el apéndice D se muestra cómo se obtiene para ambos casos la distribución gamma.

La conversión se definió de manera similar que el mecanismo aleatorio. Las ecuaciones a resolver se encuentran en la tabla 4-1.

Tabla 4-1 Comparación de las ecuaciones a resolver dependiendo del mecanismo de despolimerización.

Aleatorio	Eq.	Unzipping	Eq.	Condiciones iniciales
$\frac{d\mu_{0a}}{dt} = k_d [B] (\mu_1 - \mu_{0a})$	A-6	$\frac{d\mu_{0u}}{dt} = k_d [B] (\mu_{0u} - P_{1u})$	B-5	$\mu_0(0) = P_0(1-p)$
$\frac{d\mu_1}{dt} = 0$	A-9	$\frac{d\mu_1}{dt} = 0$	B-6	$\mu_1(0) = P_0$
$\frac{d\mu_{2a}}{dt} = \frac{k_d [B]}{3} \left(\mu_1 - 2 \frac{\mu_{2a}^2}{\mu_1} + \frac{\mu_1 \mu_{2a}}{\mu_{0a}} \right)$	A-13	$\frac{d\mu_{2u}}{dt} = 2k_d [B] (\mu_{0u} - \mu_1)$	B-8	$\mu_2(0) = P_0 \frac{1-p}{1+p}$
$\frac{dP_{1a}}{dt} = 2k_d [B] (\mu_{0a} - P_{1a})$	A-15	$\frac{dP_{1u}}{dt} = k_d [B] (\mu_{0u} - P_{1u} + P_{2u})$	B-9	$P_1(0) = P_0(1-p)^2$
		$P_{2u} = P_2(0)e^{-(1-p)k_d[B]}$	C-16	
$\frac{dx_a}{dt} = 2k_d [B] \left(\frac{\mu_{0a}}{\mu_1} - x \right)$		$\frac{dx_u}{dt} = k_d [B] \left(\frac{\mu_{0u}}{\mu_1} - x + \frac{P_{2u}}{\mu_1} \right)$		$x(0) = (1-p)^2$

Los modelos de los mecanismos, aleatorio y unzipping, mostrados en la tabla 4-1, fueron utilizados para describir los datos de (Viana, et al., 2011) a 170 °C utilizando la constante de reacción presentada por los autores. Cabe recalcar que la despolimerización aleatoria es más rápida debido a que los cortes pueden darse en toda la cadena, mientras que en la unzipping es más lenta ya que los cortes solo se pueden dar en una de las puntas de éstas.

Como se puede ver en la figura 4-1, al inicio la reacción ésta se comporta como una despolimerización unzipping ya que cambia de manera suave. Después existe una etapa en donde aumenta la proporción del modelo aleatorio, por lo que el cambio en la conversión es más rápido y, por último, hay de nuevo una disminución de la conversión para asemejarse a una despolimerización unzipping.

Este comportamiento sugiere que durante la despolimerización se pueden dar los dos mecanismos de manera simultánea. A continuación se proponen dos modelos en el que se considera la contribución de cada mecanismo a la despolimerización con el fin de obtener la conversión y la distribución de tamaño de cadena a partir de los momentos.

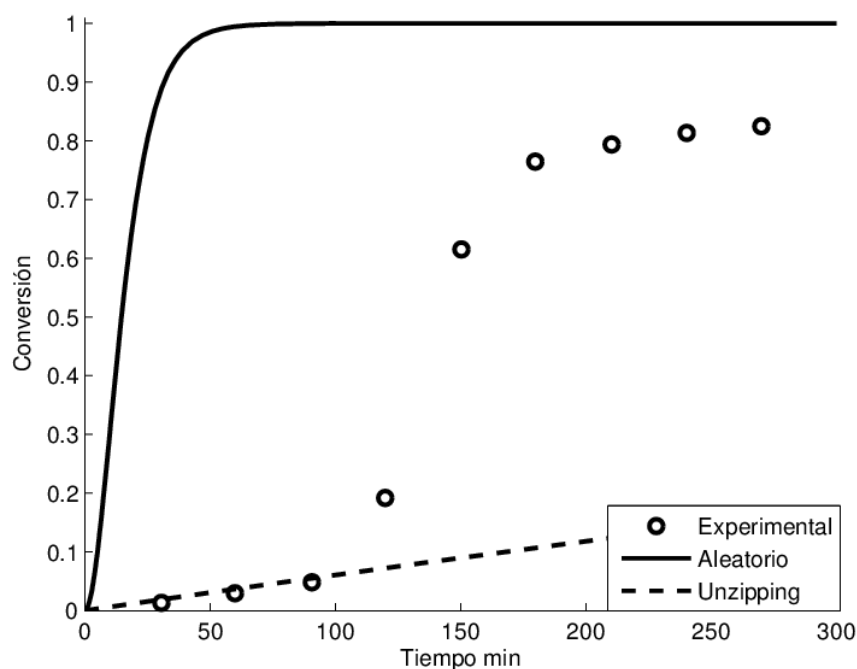


Figura 4-1 Comparación entre los dos modelos extremos para la despolimerización utilizando la constante de reacción $k = 0.007 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $[B] = 14.89 \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$. Datos experimentales (Viana, et al., 2011) a 170°C.

Los polímeros se degradan por cortes en la cadena que pueden ocurrir al azar a lo largo de la cadena, estos pueden darse en un punto medio de la cadena, en un extremo, o por una

combinación de ambos casos. (Madras & McCoy, 1998). En este capítulo se plantearán modelos que ponderen los mecanismos presentes en la despolimerización.

4.4 Modelo I

Este modelo hace la suposición de que se tienen dos sistemas segregados en donde en cada uno ocurre un tipo de despolimerización, y se toman fracciones correspondientes de cada sistema para explicar la despolimerización global. Se permite que la fracción de cada sistema cambie a lo largo de la reacción de la siguiente manera:

$$x_t = yx_u + (1 - y)x_a \quad (4-6)$$

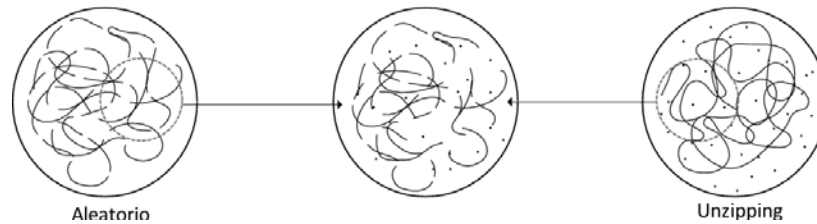


Ilustración 4-3 Esquema grafico del modelo I

En donde x_t , x_u y x_a es la conversión total, la obtenida por el mecanismo unzipping y la obtenida por aleatorio respectivamente, y tiene valores entre 0 y 1, cuando $y=0$ la reacción es aleatoria y cuando $y=1$ es unzipping.

En la figura 4-2 se muestra una comparación entre el modelo unzipping, el aleatorio y el combinado propuesto en la ecuación 4-6 utilizando un valor de “ y ” constante.

Como se puede ver, a bajas conversiones la despolimerización se comporta como el mecanismo unzipping, después es conveniente aumentar la fracción del aleatorio para que los resultados se ajusten mejor a los datos experimentales. Esto quiere decir que el valor de “ y ” no es constante y que varía con respecto al tiempo.

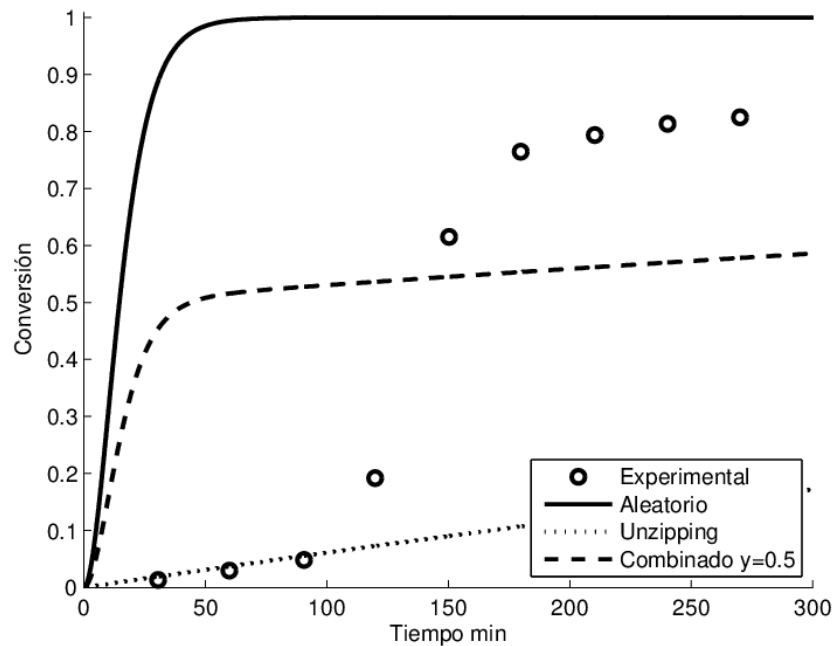


Figura 4-2 Comparación entre los modelos aleatorio, unzipping y combinado para la despolimerización utilizando la constante de reacción $k = 0.0070$. Datos experimentales (Viana, et al., 2011) a 170°C .

Para conocer el valor de “ y ” con respecto al tiempo, sólo es necesario despejar este valor de la ecuación 4-6 quedando la expresión como:

$$y(t) = \frac{x_t(t) - x_a(t)}{x_u(t) - x_a(t)} \quad (4-7)$$

El valor de x_t se obtiene ajustando los datos experimentales a una función continua (López-Serrano, et al., 2014) y se resuelven las ecuaciones diferenciales de la tabla 4-1. Los valores de x_u y x_a a diferentes tiempos, pueden ser obtenidos de la misma manera resolviendo las ecuaciones correspondientes.

En la figura 4-3 se muestra el comportamiento de “ y ” con respecto al tiempo. Como se había comentado antes, al inicio la reacción se comporta según el mecanismo unzipping y después aumenta la contribución del mecanismo aleatorio. Esto es consistente con el esquema de reacción mostrado en la ilustración 4-2.

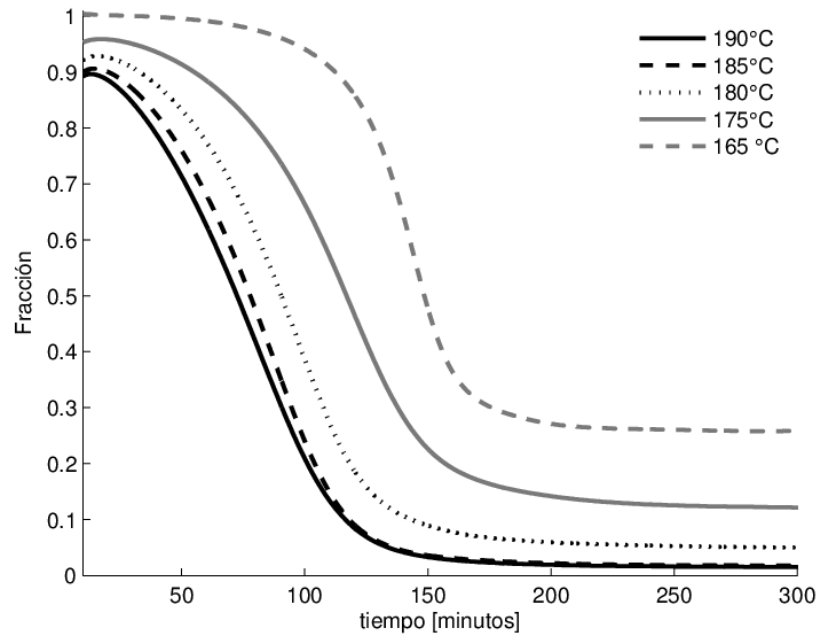


Figura 4-3 Comparación de los valores de “y” para el modelo combinado utilizando la constante de reacción y datos experimentales de (Viana, et al., 2011).

Por último, la distribución completa está dada por la expresión:

$$P_n = yP_{nu} + (1 - y)P_{na} \quad (4-8)$$

Donde P_n , P_{nu} y P_{na} es la probabilidad de la distribución gamma que se explica en el apéndice D. Se utilizó la distribución gamma ya que al depender de dos parámetros se puede ajustar a la distribución más probable, que es la que presenta la polimerización por pasos, o más complejas como las que se obtienen en una polimerización por adición.

En la figura 4-4 se muestra la distribución obtenida para la despolimerización utilizando los modelos aleatorio, unzipping y el combinado. En la figura 4-4 b) se hace un acercamiento para poder distinguir cómo es que se suma la distribución de cada uno de los mecanismos.

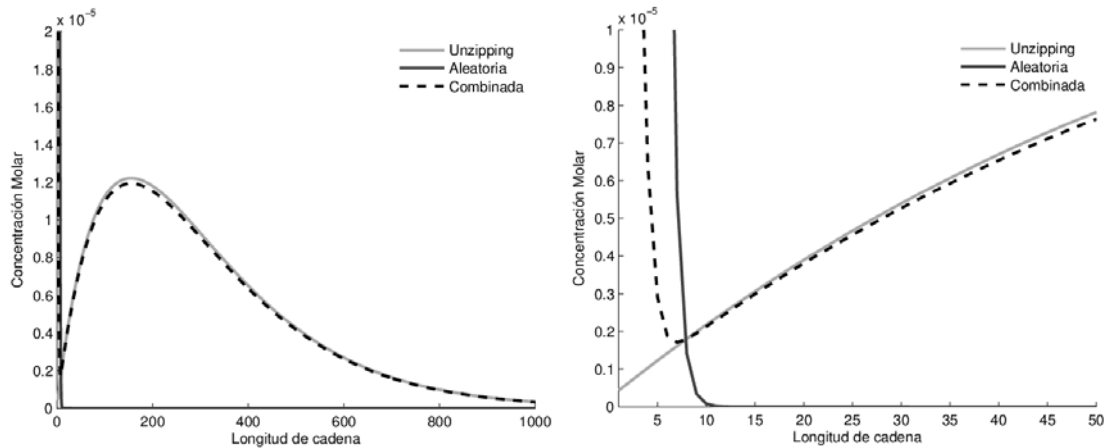


Figura 4-4 Distribución combinada para la despolimerización del PET, conversión $x=0.0152$ utilizando la constante de reacción presentada por (Viana, et al., 2011) a $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $[B]=14.05$ “ y ”= 0.9769 .

4.5 Modelo II

En esta propuesta en lugar de ponderar la conversión se pondera la rapidez de cambio de conversión y de los momentos resolviendo ecuaciones que agrupan ambos mecanismos dentro de la partícula.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = yk_d[B](\mu_0 - P_1) + k_d[B](1-y)(\mu_1 - \mu_0) \quad (4-9)$$

$$\frac{d\mu_1}{d\tau} = 0 \quad (4-10)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2yk_d[B](\mu_0 - \mu_1) + \frac{(1-y)k_d[B]}{3} \left(\mu_1 - 2\frac{\mu_2^2}{\mu_1} + \frac{\mu_1\mu_2}{\mu_0} \right) \quad (4-11)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_d[B](\mu_0 - P_1 + P_2) \quad (4-12)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = 2(\mu_0 - P_1 - P_2) \quad (4-13)$$

En la gráfica 4-5 se muestra una comparación entre el comportamiento del modelo aleatorio, unzipping y la combinación de los dos utilizando un valor constante para el parámetro “ y ”. En esta propuesta se resuelve un solo sistema de ecuaciones dentro de la partícula a diferencia de la propuesta anterior en donde se resuelven dos sistemas segregados

Como es de esperarse, los valores se aproximan mejor a los datos experimentales utilizando una combinación de los dos modelos. Para poder conocer la trayectoria de “ y ” con respecto a la conversión se utilizará el método diferencial como se muestra en el apéndice E.

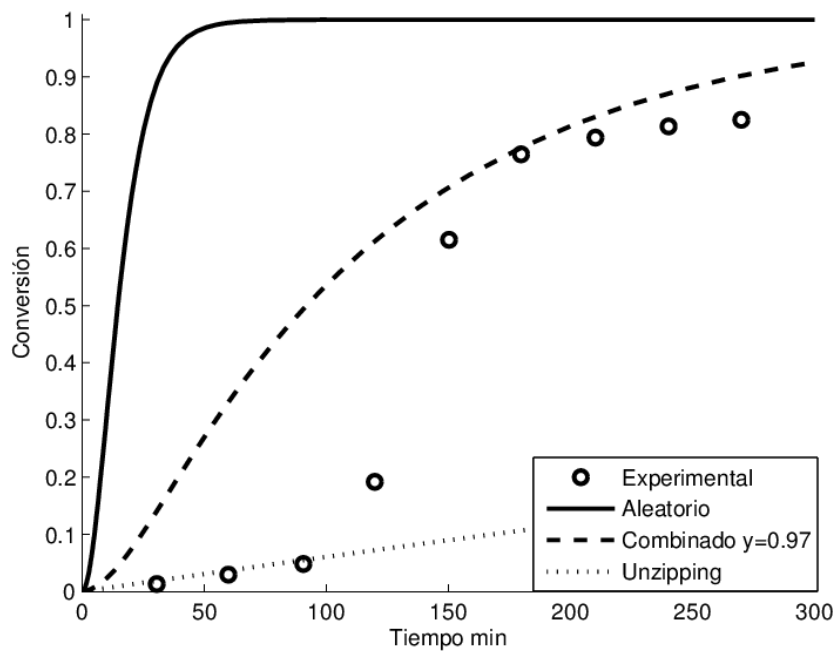


Figura 4-5 Comparación entre los modelos aleatorio, unzipping y combinado para la despolimerización utilizando la constante de reacción $k=0.0070$. Datos experimentales (Viana, et al., 2011) a 170°C .

Para conocer ahora la distribución de longitud de cadena se utiliza la función gamma, el desarrollo de esta distribución se muestra en el apéndice D, utilizando los valores de los momentos obtenidos con las ecuaciones 4-9 a la 4-13.

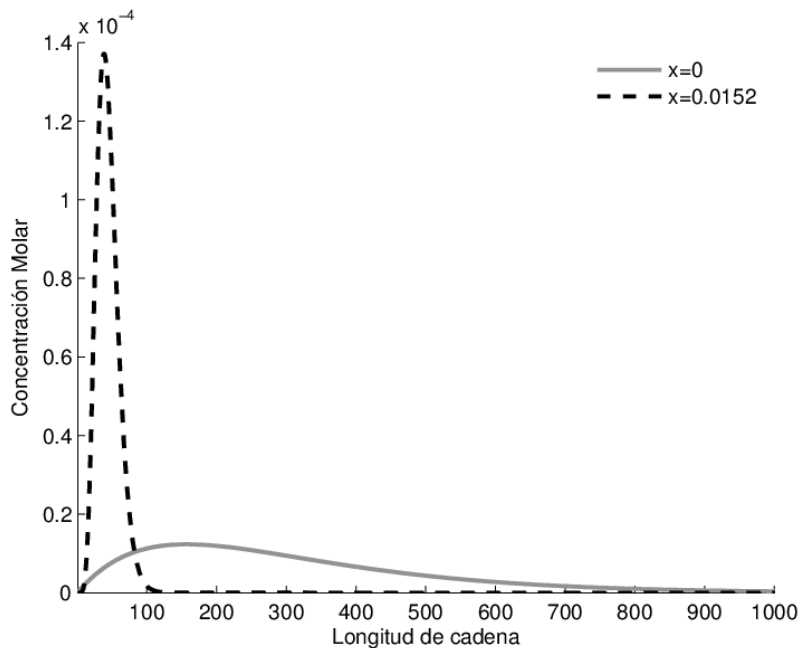


Figura 4-6 Distribución combinada para la despolimerización del PET, conversión $x=0.0152$ utilizando la constante de reacción presentada por (Viana, et al., 2011) a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $[B]=14.05$ " y "= 0.97 .

Como se puede ver en la figura 4-6, al aumentar la conversión aumenta la concentración de las cadenas de bajo peso molecular, como sucede en una despolimerización aleatoria.

Al comparar las distribuciones obtenidas con los dos modelos se puede ver que en el modelo I la distribución se ve claramente como una suma de dos distribuciones, mientras que en el modelo II se asemeja más a una distribución aleatoria.

5 Resultados

En este trabajo se propusieron dos modelos que pueden ser utilizados, sin importar las condiciones de los experimentos, para describir la conversión del monómero y predecir la distribución de peso molecular durante la reacción de despolimerización del PET.

Las constantes de reacción utilizadas en este trabajo se obtuvieron según el modelo propuesto por cada autor. En la tabla 5-1 se muestran los parámetros de las constantes de reacción para cada grupo de datos experimentales. Además, se muestra la concentración molar del solvente, la cual se calculó con la información reportada de los experimentos correspondientes.

Tabla 6-1 Parámetros utilizados para el cálculo de la constante de reacción para cada autor.

Autor	Energía de activación (kJ/mol)	Prefactor de Arrhenius. (L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)	Concentración molar de B (mol·L ⁻¹)
Mishra y Goje (2003)	7.23	0.1445	48.5232
Ruvolo-Filho y Curti, (2006)	172.49	1.42*10 ²²	12.7538
Karayannidis y Achilias, (2007)	82.27	9.5*10 ¹¹	46.9826
López-Fonseca et al. (2011)	158.93	2.04*10 ¹⁶	12.7568
M. Viana et al. (2011)	572.5	41.679	14.0513
Yang et al. (2001)	45.43	1.47*10 ³	23.3704
Zhang (20114)	99.99	2.04*10 ⁹	51.7443
Ding y otros (2014)	82.14	5.61*10 ⁵	5.5577

En la tabla 5-2 se muestran las medidas de ajuste de los dos modelos contra los datos experimentales de cada autor. Como se puede ver, los dos modelos combinados predicen los datos experimentales reportados por los autores. Esto quiere decir que sin importar cuales sean las condiciones de experimentación, la despolimerización se da por una combinación de los dos mecanismos, como se planteó en el capítulo 5.

Tabla 6-2 Medidas de ajuste de los modelos propuestos a los datos de diferentes autores

Autor	Modelo I		Modelo II	
	R ²	σ	R ²	σ
Mishra y Goje (2003)	0.9922	0.0142	0.9976	0.0160
Ruvolo-Filho y Curti (2006)	0.9702	0.0433	0.8747	0.0873
Karayannidis y Achilias (2007)	0.9933	0.0089	0.9523	0.0209
López-Fonseca et al. (2011)	0.9622	0.0249	0.9727	0.0216
M. Viana et al. (2011)	0.9934	0.0186	0.9760	0.0300
Yang et al. (2001)	0.9939	0.0269	0.9929	0.0292
Zhang (20114)	0.9907	0.0184	0.9762	0.0313

Ding et al. (2014)	0.9797	0.0340	09676	0.0402
--------------------	--------	--------	-------	--------

Valor del parámetro “ γ ”

En las figuras 5-1 b) a la 5-8 b) se muestra el comportamiento del parámetro “ γ ” según cada modelo. Para los dos modelos se muestra la contribución del mecanismo unzipping (parámetro “ γ ”) contra un tiempo adimensional.

En el modelo I, para los datos de Mishra et al. (2003)(figura 5-1b), Viana et al. (2011) (figura 5-5b) y Yang et al. (2002) (figura 5-6b), la contribución al inicio de la reacción es mayoritariamente unzipping. Después presenta una zona en donde aumenta de manera considerable la contribución del mecanismo aleatorio. Por último, al final de la reacción, el mecanismo aleatorio se mantiene constante.

Con otros datos de autores como: Ruvolo-Filho et al. (2006) (figura 5-2b), Karayannidis et al. (2007) (figura 5-3b), López-Fonseca et al. (2011) (figura 5-4b), Zhang (2014) (figura 5-7b) y Ding et al. (2014) (figura 5-8b), el modelo I describe que la reacción inicia siendo principalmente unzipping pero la proporción del mecanismo aleatorio aumenta de manera gradual durante toda la reacción.

Este modelo I puede verse como si tuviéramos los dos mecanismos pero de manera separada, y para obtener la conversión total tomamos una proporción de un mecanismo y otra del otro. El aumento en la proporción del mecanismo aleatorio se debe a que existen una mayor cantidad de cadenas cortas.

Para el modelo II, el aumento de la contribución del mecanismo aleatorio sólo se puede dar con el aumento de la concentración de sitios en el cuerpo de la cadena. En el capítulo 5 se hizo la suposición de que en la superficie los sitios en el cuerpo de la cadena disminuyen al aumentar la conversión (se generan más puntas de cadena). Para que esto suceda, por lo tanto, la única posibilidad para que aumente la contribución del mecanismo aleatorio es que el solvente se esté difundiendo hacia el interior de la partícula y reaccionando en los sitios centrales dentro de ésta.

Para algunos autores como Mishra et al. (2003) (figura 5-1b), Viana et al. (2011) (figura 5-5b) y Yang et al. (2002) (figura 5-1b), el modelo II describe que la reacción comienza siendo principalmente unzipping, luego presenta un aumento de la contribución del mecanismo aleatorio y por último, esta contribución disminuye, por lo que el parámetro “ γ ” presenta una forma de parábola. El comportamiento del parámetro se pueden interpretar como si en la primera etapa de la reacción la difusión no es tan importante, luego hay una etapa en donde el solvente se difunde hacia el centro de la partícula haciendo los cortes de las cadenas, y por ultimo las cadenas son tan cortas que aunque exista difusión no hay tantos sitios de cuerpos de cadena para cortar por lo que la reacción es principalmente unzipping.

Para los datos de Ruvolo-Filho et al. (2006) (figura 5-2b) y Zhang (2014) (figura 5-7b), el parámetro “ γ ” se mantuvo constante durante toda la reacción. Estos autores estudiaron la despolimerización de placas, ya que en las placas, al tener dimensiones más grandes, el

efecto difusivo no es tan importante como en los otros autores que estudiaron la despolimerización de polvo de PET.

Para los datos de López-Fonseca et al. (2011) (figura 5-4b) la reacción inicia siendo principalmente unzipping, pero contribución del modelo aleatorio aumenta con respecto a la conversión. Esto se puede deber a que al inicio existe difusión, pero conforme la reacción avanza, el solvente disminuye y por lo tanto también lo hace la difusión.

Karayannidis et al. (2007) (figura 5-3b) presenta algo similar a lo observado con López-Fonseca et al. (2011) (figura 5-4b), solo que a menor temperatura, el aumento de la proporción unzipping es más lento, y al inicio de la reacción, a mayor temperatura, la proporción del mecanismo aleatorio es mayor. Estos autores observaron que la reacción solo se daba en la superficie, lo cual se puede confirmar con los datos obtenidos en este trabajo ya que al inicio de la reacción existe difusión pero conforme la reacción aumenta ésta es menos importante.

Para los datos de Ding et al. (2014) (figura 5-8b), la contribución se puede mantener constante o aumentar de manera lineal con respecto a la conversión. Esto se puede ver como una mezcla de lo observado para los datos de Ruvolo-Filho et al. (2006) (figura 5-2b) y López-Fonseca et al. (2011) (figura 5-4b), solo que este comportamiento no se puede asociar a la temperatura.

Distribución de longitud de cadena.

Para la distribución de longitud de cadena se comparó la conversión inicial con conversiones muy bajas ya que si se utilizaban conversiones altas no se podía apreciar adecuadamente la evolución de la distribución.

En el capítulo 4.4 se mostró que la distribución obtenida por el modelo I era similar a una combinación de dos distribuciones (aleatoria y unzipping) y para el modelo II la distribución es una. Para hacer la comparación de la distribución obtenida por cada uno de los modelos se utilizó una conversión baja debido a que los dos modelos tienen una similitud con la despolimerización aleatoria y a baja conversión las cadenas son principalmente cortas (O'dian, 2004).

En el modelo I se puede apreciar que en la reacción, las cadenas que son cortadas son aquellas que se encuentran en mayor proporción y de éstas se forman las cadenas más cortas. Es por esto que las distribuciones obtenidas para este modelo presentan dos crestas: la primera se forma de cadenas más cortas y la segunda es similar a la del inicio de la reacción pero más baja.

El modelo II es similar al obtenido en una despolimerización aleatoria, esto es, que las cadenas más largas son la primeras en ser cortadas para dar cadenas más cortas. Aquí, las distribuciones obtenidas muestran una concentración muy alta de cadenas cortas en comparación con la distribución al inicio de la reacción.

Viendo los resultados obtenidos para los dos modelos podemos decir que cada uno de ellos se puede obtener diferente información de cómo puede ocurrir la reacción y para poder validar cuál de los modelos describe mejor la reacción es necesario tener datos experimentales de la distribución de peso moleculares, las cuales se pueden obtener de la literatura o de experimentación propia.

Mishra y otros (2003)

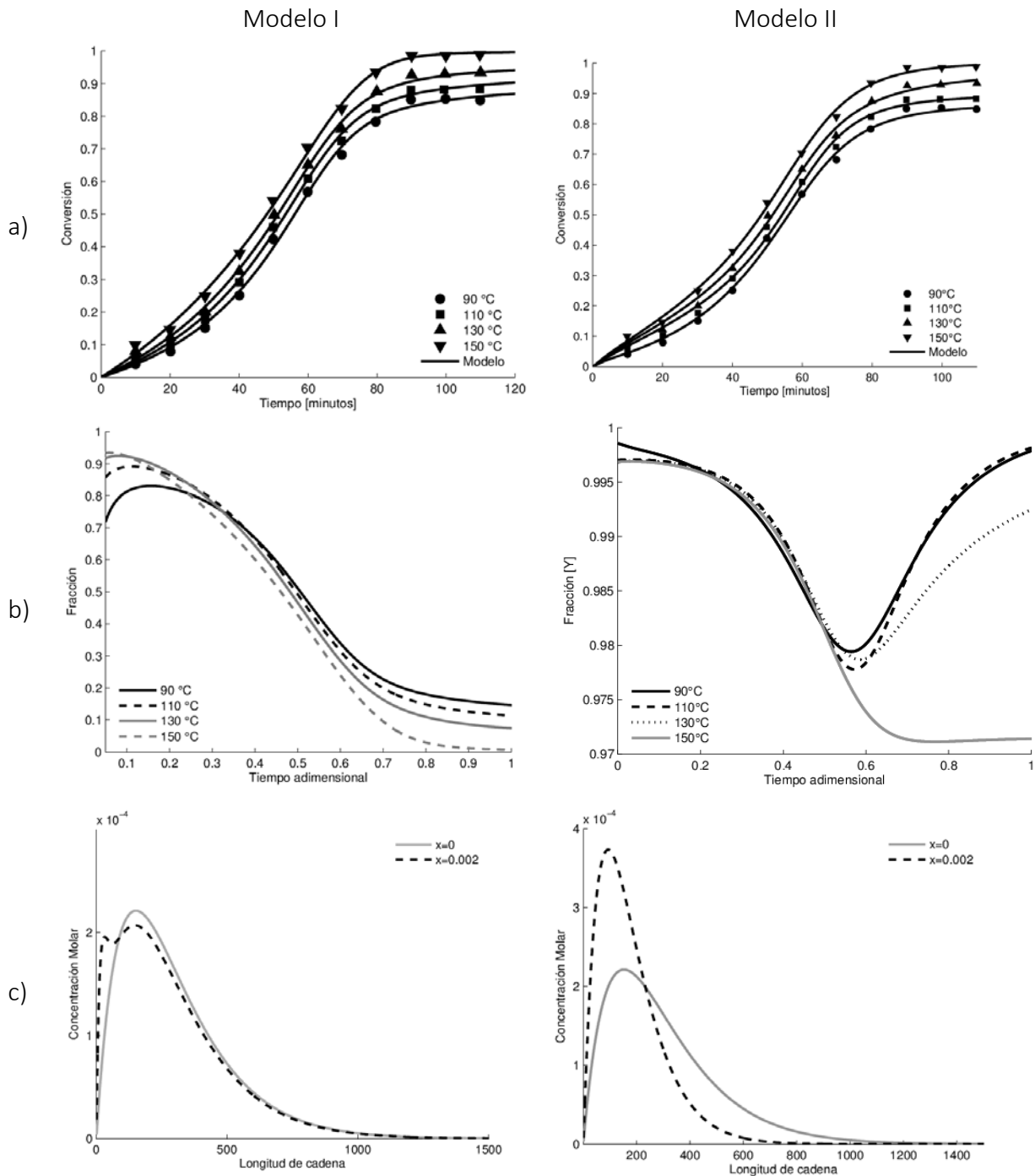


Figura 5-1 Comparación de los dos modelos para los datos de Mishra y otros (2003). a) Predicción del modelo para los datos de los autores b) fracción "y" c) distribución para la conversión de 0.002 a 150 °C.

Ruvolo-Filho y otros (2006)

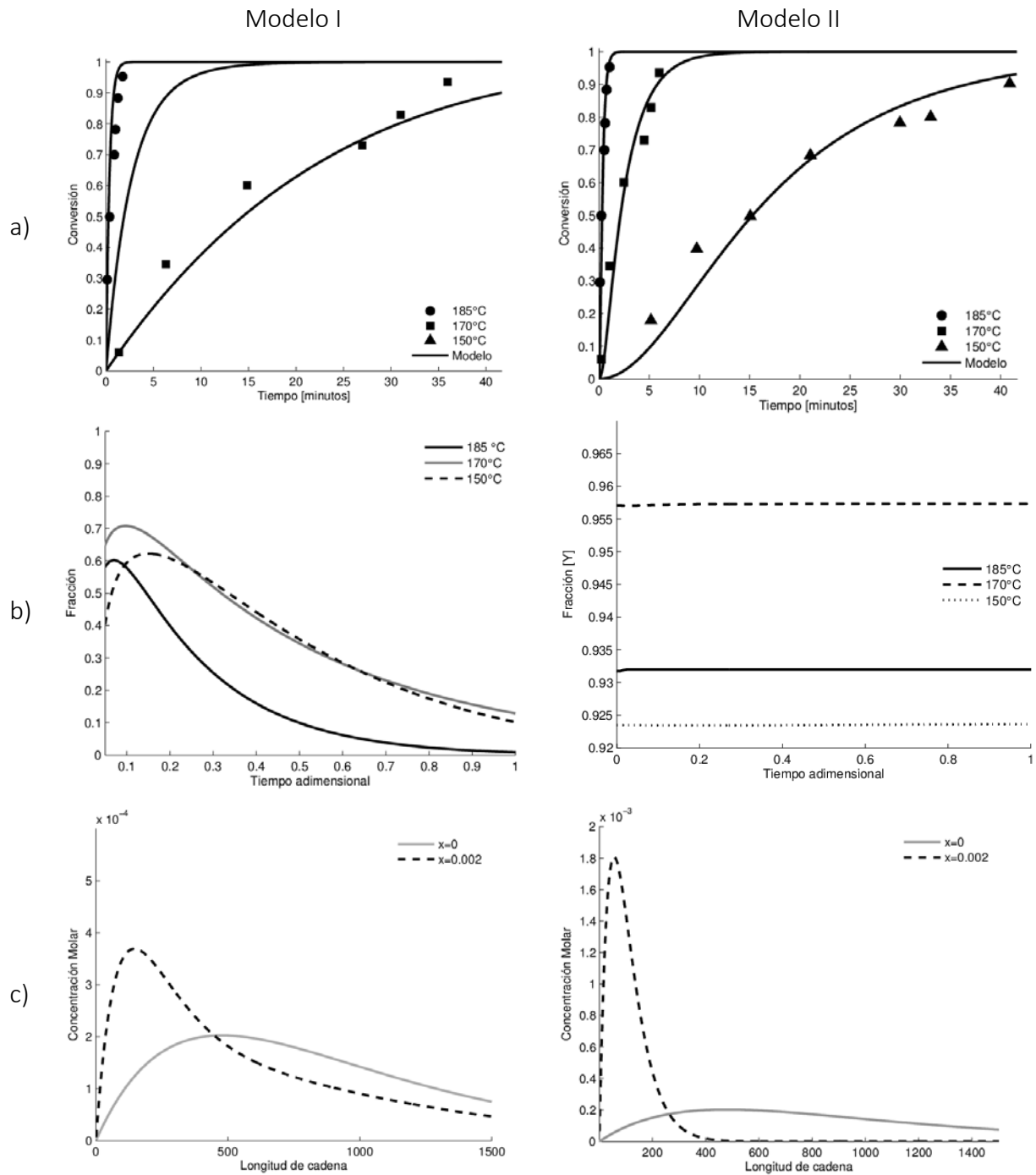


Figura 5-2 Comparación de los dos modelos para los datos de Ruvolo-Filho y otros (2006). a) Predicción del modelo para los datos de los autores b) fracción "y" c) distribución para la conversión de 0.002 a 150 °C.

Karayannidis y otros (2007)

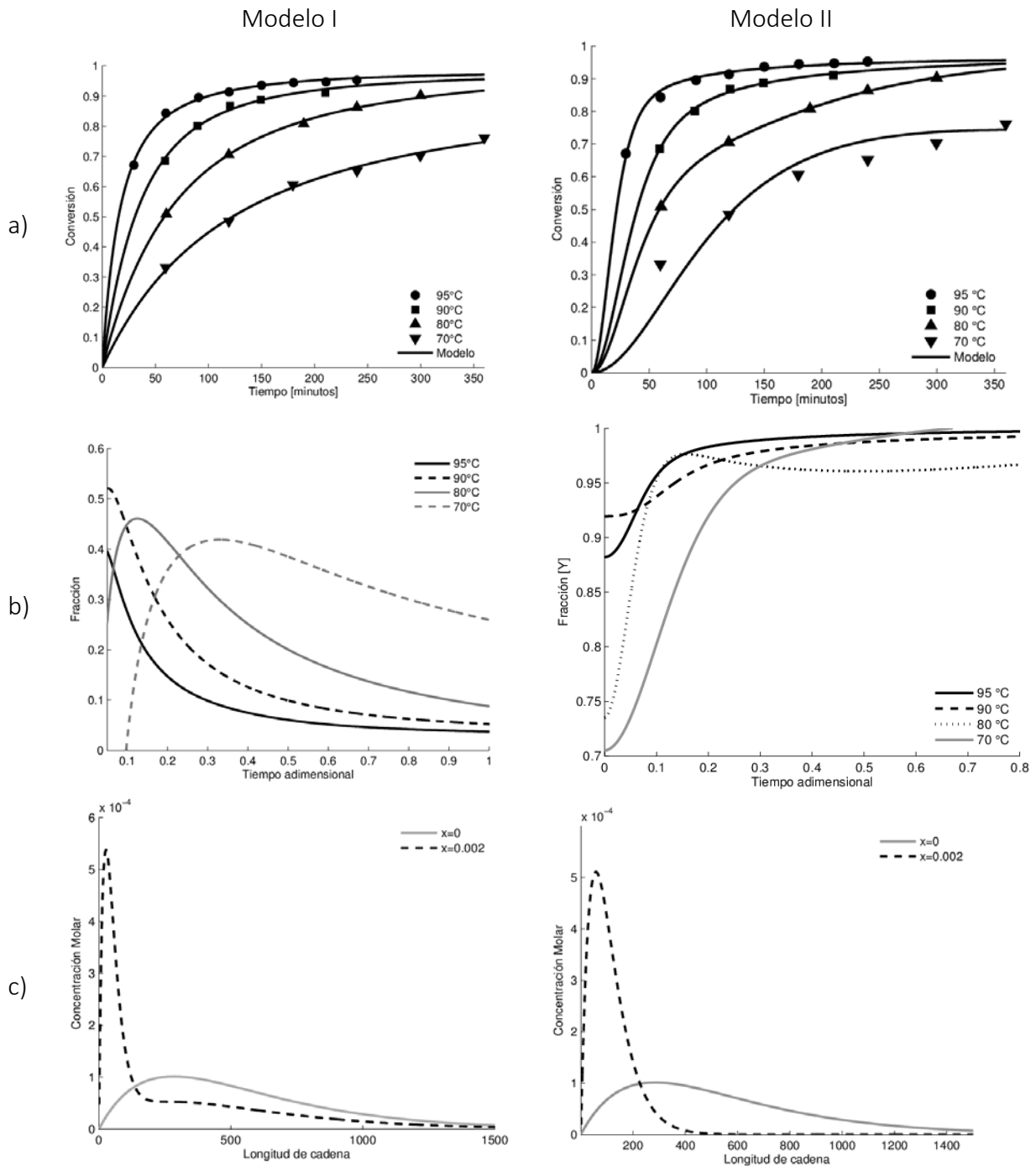


Figura 5-3 Comparación de los modelos propuestos para los datos de Karayannidis y otros (2007). a) Predicción del modelo para los datos de los autores b) fracción "y" c) distribución para la conversión de 0.002 a 90 °C.

López-Fonseca y otros (2011)

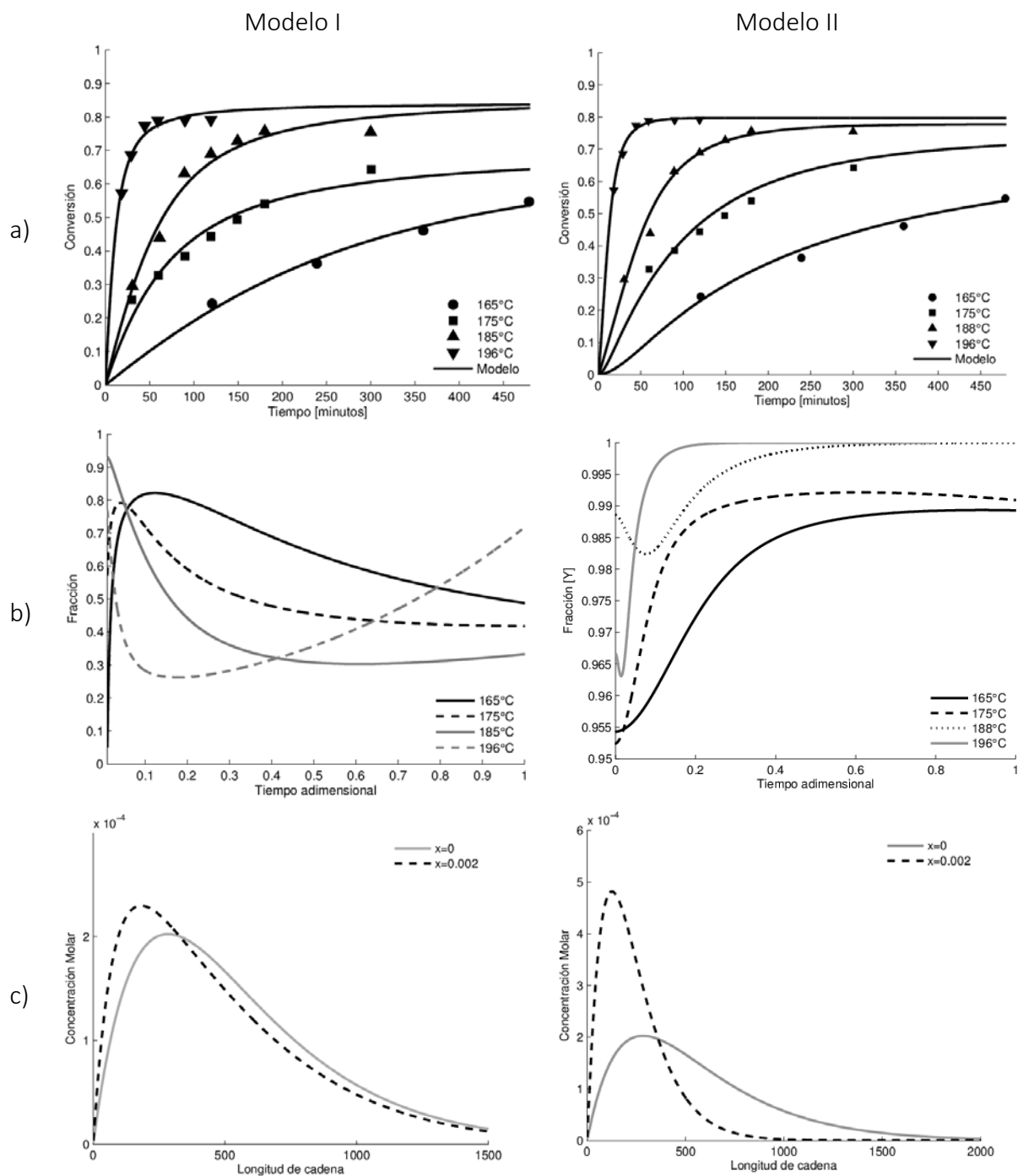


Figura 5-4 Comparación de los modelos propuestos para los datos de López-Fonseca y otros (2011). a) Predicción del modelo para los datos de los autores b) fracción "y" c) distribución para la conversión de 0.002 a 165 °C.

Viana y otros (2011)

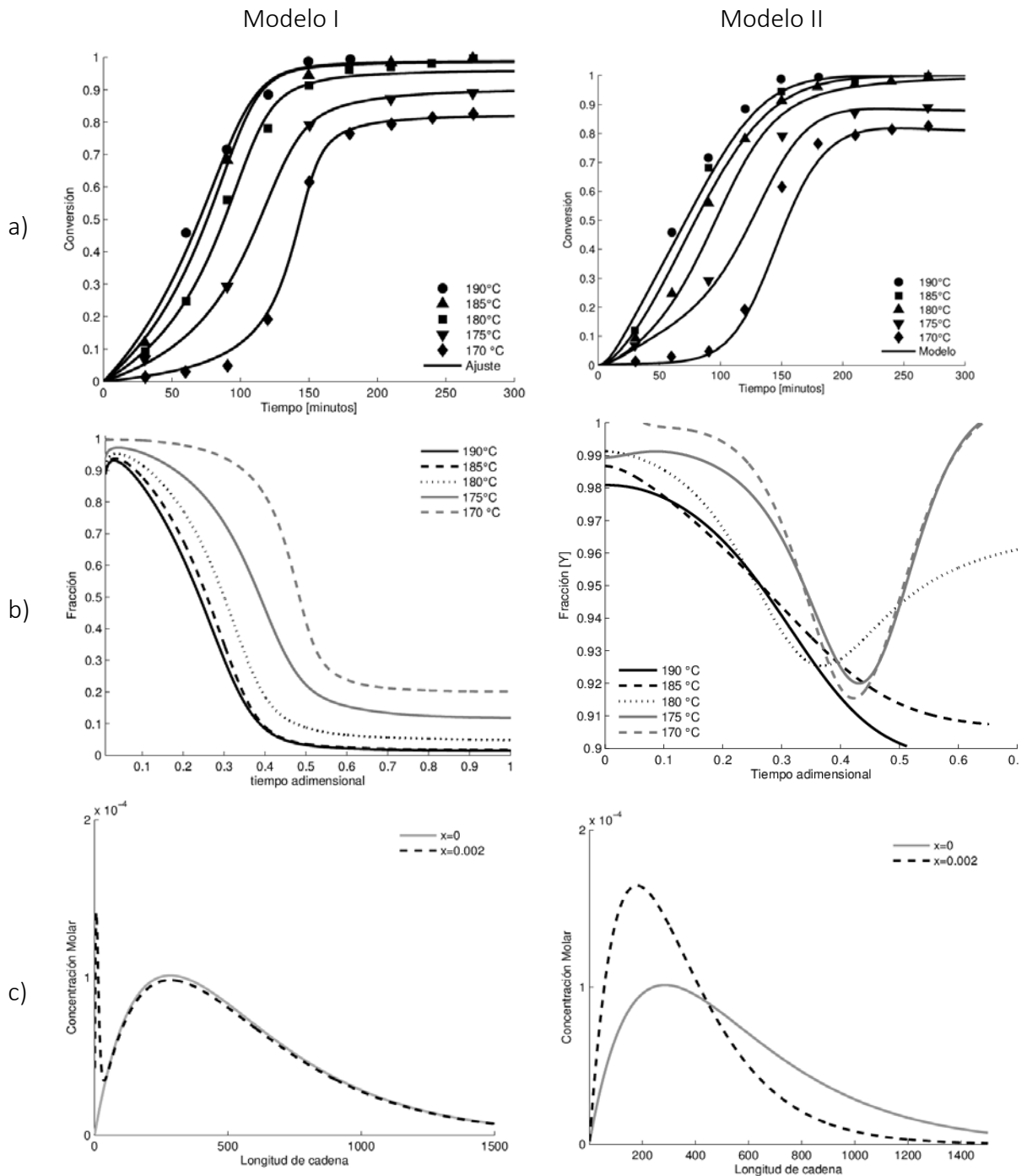


Figura 5-5 Comparación de los modelos propuestos para los datos de Viana y otros (2011). a) Predicción del modelo para los datos de los autores b) fracción "γ" c) distribución para la conversión de 0.002 a 175 °C.

Yang y otros (2002)

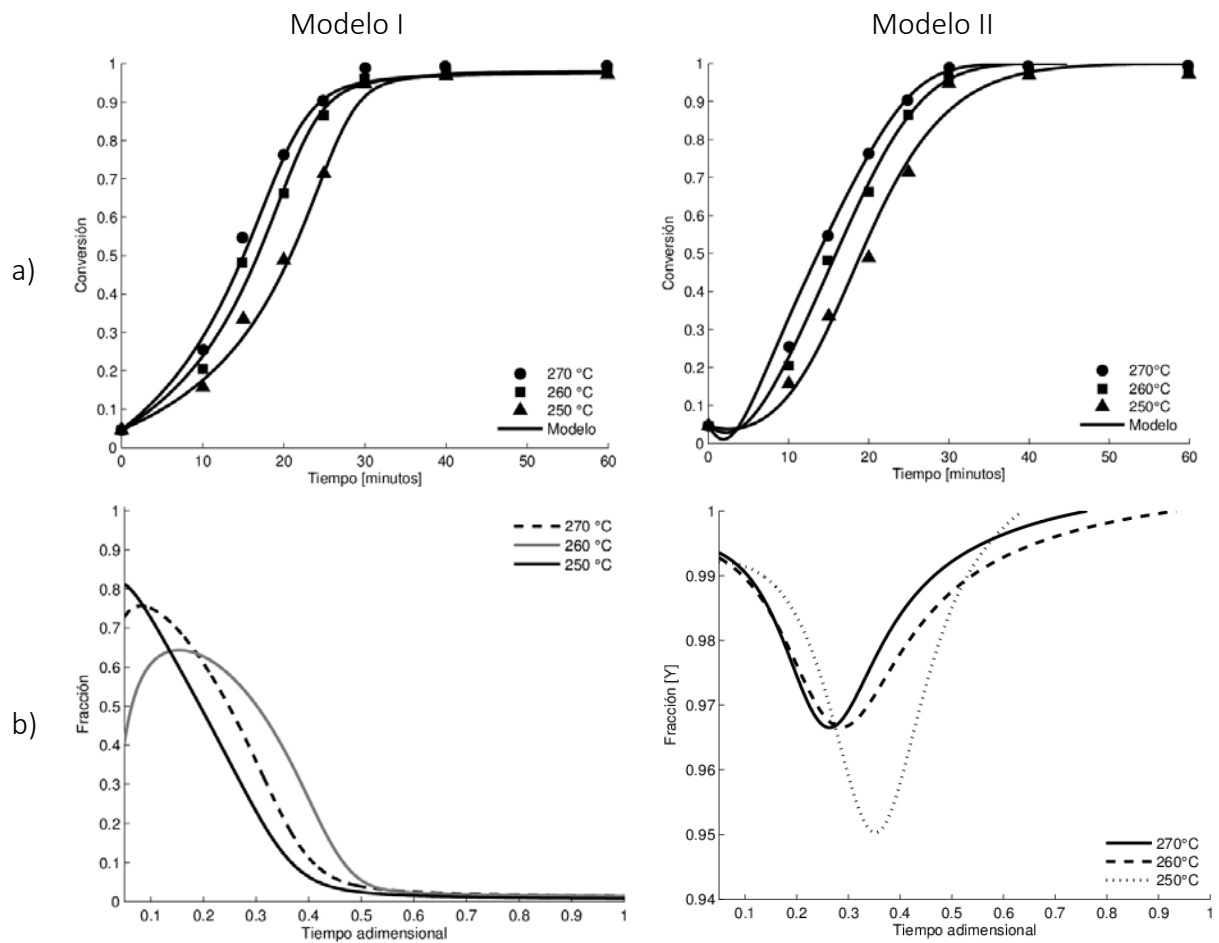


Figura 5-6 Comparación de los modelos propuestos para los datos de Yang y otros (2002). a) Predicción del modelo para los datos de los autores b) fracción "y"

Zhang (2014)

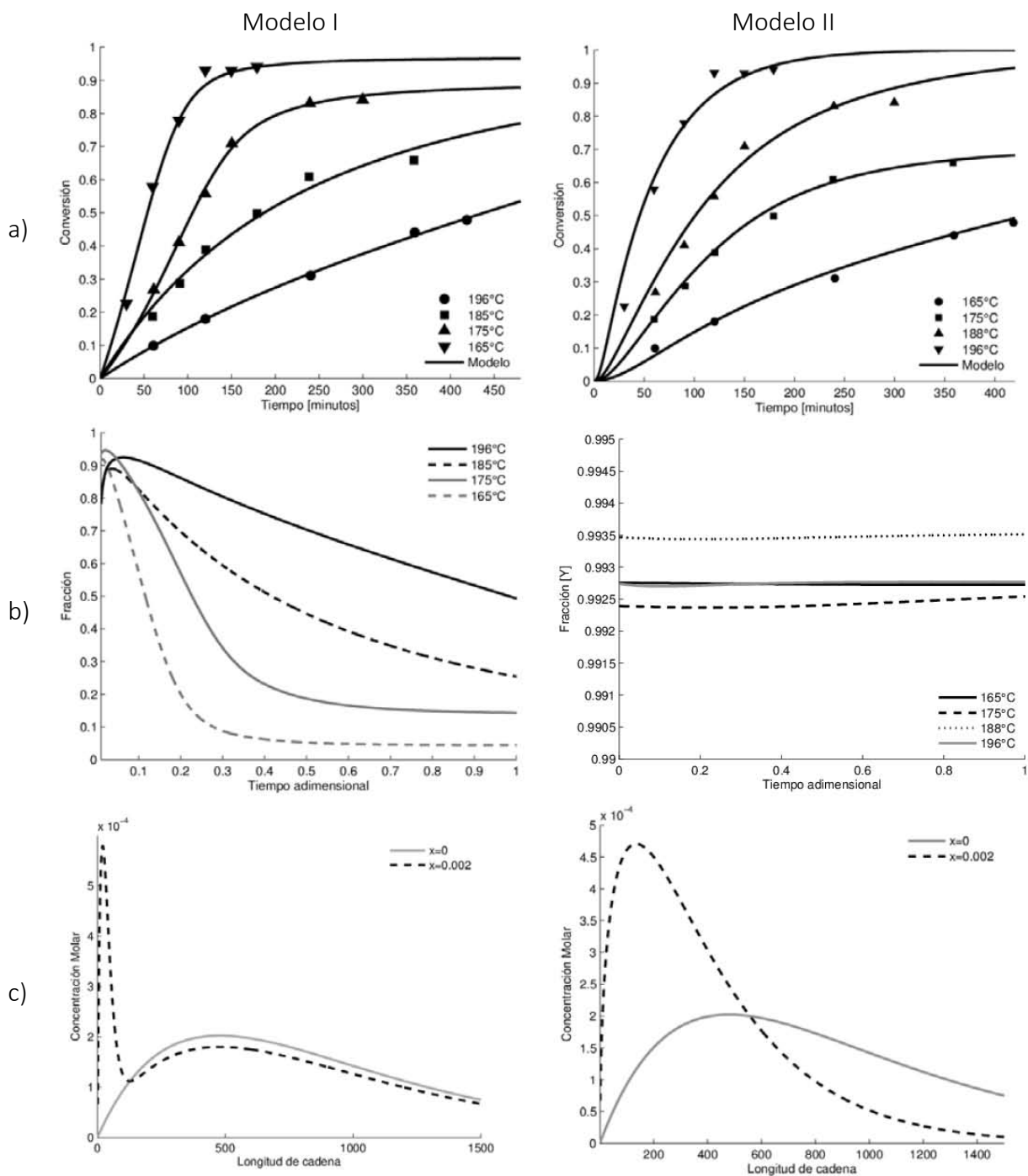


Figura 5-7 Comparación de los modelos propuestos para los datos de Zhang (2014). a) Predicción del modelo para los datos de los autores b) fracción "y" c) distribución para la conversión de 0.002 a 125 °C.

Ding y otros (2014)

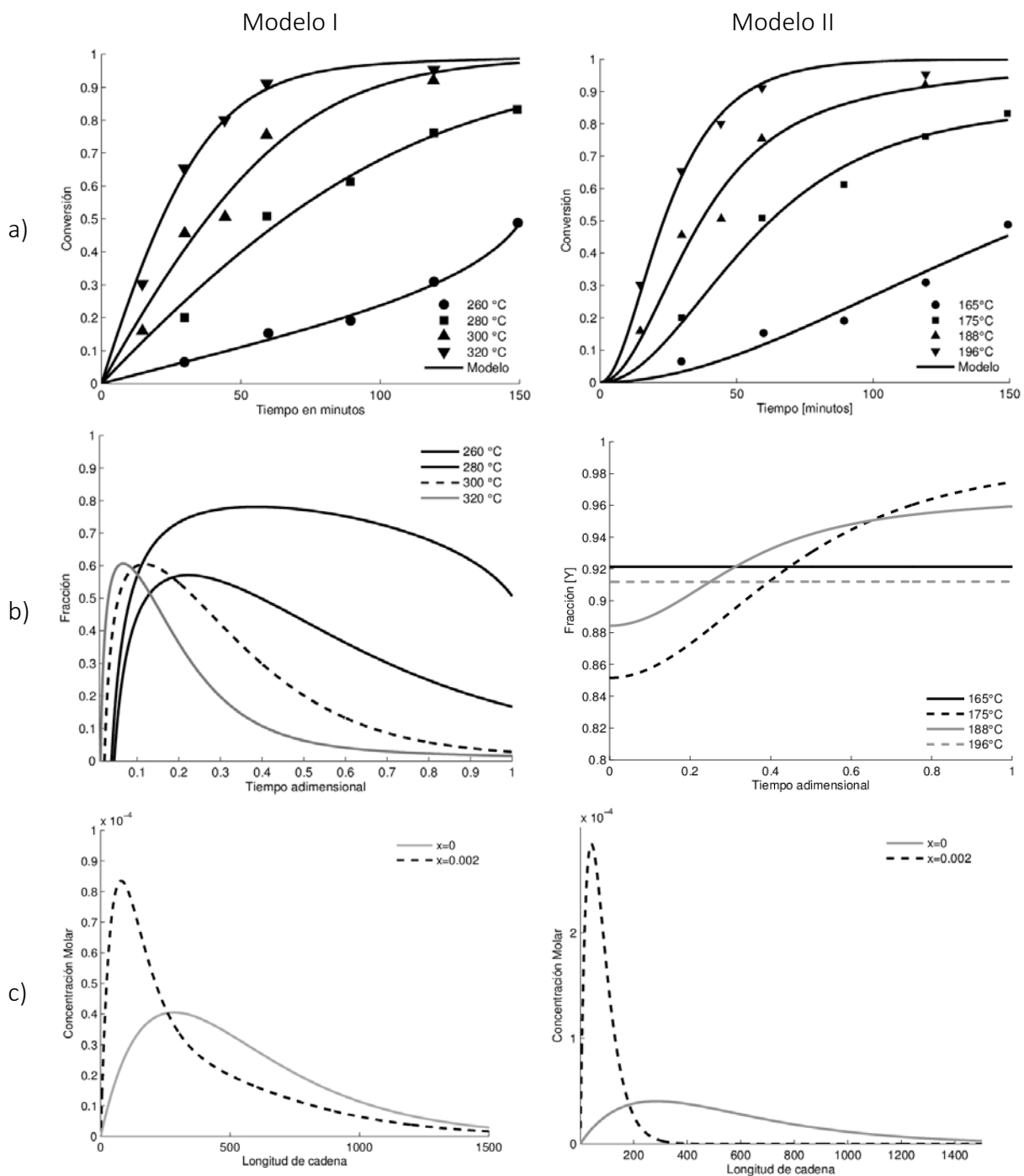


Figura 5-8 Comparación de los modelos propuestos para los datos de Ding y otros (2014). a) Predicción del modelo para los datos de los autores b) fracción "y" c) distribución para la conversión de 0.002 a 175 °C.

6 Conclusiones

Durante la búsqueda bibliográfica, se encontró que existen dos maneras para describir la despolimerización las cuales son: fenomenológica y determinista.

Después de probar los modelos fenomenológicos analizados en este trabajo, se encontró que en general estos únicamente pueden ser utilizados a las condiciones de experimentación de cada uno de ellos y ninguno describe la distribución de pesos moleculares.

Con los dos modelos deterministas propuestos en este trabajo, utilizando datos experimentales de conversión, se encontró que la despolimerización del PET puede ser explicada por la contribución de dos mecanismos, el unzipping y el aleatorio. La contribución del primero es muy importante al inicio y la segunda se manifiesta más adelante en la reacción.

No se encontró evidencia en la literatura de que el método determinista hubiera sido utilizado en la despolimerización del PET.

A pesar de la simplicidad de las propuestas se pudo entender que ocurren dos mecanismos en la despolimerización y que no son constantes. Al inicio prevalece el unzipping e inferimos que al aumentar la proporción de aleatorio es porque el solvente se difunde hacia el interior de la partícula. Estos hallazgos permitieron validar el esquema inicial de despolimerización, como se aprecia en la ilustración 4-3.

Para poder validar los modelos propuestos en este trabajo es necesario contar con la distribución completa de tamaños de cadena a diferentes conversiones.

Para validar el mecanismo aleatorio se requiere fijar condiciones experimentales tales que aseguren que el sistema sea homogéneo.

Los modelos presentados en este trabajo no son exclusivos para el PET y pueden extrapolarse para analizar otras despolimerizaciones.

Como trabajo futuro se recomienda conseguir datos de la distribución de pesos moleculares que pueden ser obtenidos de la literatura o con trabajo experimental propio y continuar el entendimiento de este complicado problema.

Bibliografía

- Aguado, A. y otros, 2014. Chemical depolymerisation of PET complex waste: hydrolysis vs. glycolysis. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16(1), pp. 201 - 210.
- Al-Salem, S. M., Lettieri, P. & Baeyens, J., 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. 29(10), p. 2625–2643.
- Canavos, G. C., 1988. *Probabilidad y estadística aplicaciones y métodos*. s.l.:McGraw-Hill.
- Carberry, J. J. & Varma, A., 1987. *Chemical Reaction and Reactor Engineering*. s.l.:Marcel Dekker, Inc..
- Ding, J. y otros, 2014. Kinetics of alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) in sub- and super-critical isooctyl alcohol to produce dioctyl terephthalate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volumen 106, pp. 99 - 103.
- Dotson, N. A., Rafael, G., Laurence, R. L. & Tirrell, M., 1995. *Polymerization Process Modelling*. s.l.:s.n.
- Edge, M. y otros, 1991. Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. *Polymer degradation and stability*, 32(2), pp. 131 - 153.
- Genta, M., Goto, M. & Sasaki, M., 2010. Heterogeneous continuous kinetics modeling of PET depolymerization in supercritical methanol. 52(3), p. 266–275.
- Hopewell, J., Dvorak, R. & Kosior, E., 2009. Plastics recycling: challenges and. 364(1526), p. 2115–2126.
- Karayannidis, G. P. & Achilias, D. S., 2007. Chemical Recycling of Poly(ethylene. Volumen 292, pp. 128 - 146.
- Kostoglou, M., 2000. Mathematical analysis of polymer degradation with chain-end. Volumen 55, pp. 2507 - 2513.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. s.l.:John Wiley & Sons.
- López-Fonseca, R. y otros, 2011. Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate. Volumen 168, pp. 312 - 320.
- López-Serrano, F., Puig, J. & Mendizábal, E., 2014. A Reaction Order Functional Relationship With the Williams–Landel–Ferry Equation in Curing Kinetics. *Polymer Engineering and Science*, 54(8), pp. 1900-1908.
- Madras, G., Chung, G. Y., Smith, J. M. & McCoy, B. J., 1997. Molecular Weight Effect on the Dynamics of Polystyrene. 26(6), pp. 2019-2024.
- Madras, G. & McCoy, B. J., 1998. Time Evolution to Similarity Solutions for Polymer Degradation. *AIChE Journal*, 44(3), pp. 647 - 655.

-
- Madras, G., Smith, J. M. & McCoy, B. J., 1996. Degradation of Poly(methyl methacrylate) in Solution. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(6), pp. 1795 - 1800.
- Mishra, S. & Goje, A. S., 2003. Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Alkaline Depolymerization of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) (PET). *Polymer Reaction Engineering*, 11(4), pp. 963 - 987.
- Montgomery, D. C. & Runger, G. C., 2003. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. s.l.:John Wiley and Sons, Inc..
- Odian, G., 2004. Principles of polymerization. En: New Jersey: John Wiley & Sons.
- Pascual, J.-P., Sautereau, H., Verdu, J. & Williams, R. J. J., 2002. *Thermosetting Polymers*. 1 ed. New York: Marcel Dekker, Inc..
- Rieckmann, T. & Völke, S., 2004. *Poly(Ethylene Terephthalate) Polymerization – Mechanism, Catalysis, Kinetics, Mass Transfer and Reactor Design, in Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. John Wiley & Sons: Chichester, UK.
- Roland, F., Bayer, F. & Welle, F., 2004. *Guidance and Criteria for Safe Recycling of Post Consumer Polyethylene Terephthalate (PET) into New Food*. s.l.:s.n.
- Ruvolo-Filho, A. & Curti, P. S., 2006. Chemical Kinetic Model and Thermodynamic Compensation Effect of Alkaline. *Volumen 45*, pp. 7985 - 7996.
- Scheirs, J., 1998. *Polymer Recycling: Science, Tecnology and Application*. New York: John Wiley & Sons.
- Scheirs, J. & Long, T. E., 2005. *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. s.l.:John Wiley & Sons.
- Sinha, V., Patel, M. R. & Patel, J. V., 2010. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(1), pp. 8 - 25.
- Staggs, J. E. J., 2002. Modelling random scission of linear polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 76(1), pp. 37 - 44.
- Staggs, J. E. J., 2007. Population balance models for the thermal degradation of PMMA. *Polymer*, 48(13), pp. 3868-3876.
- Staggs, J. E. S., 2004. Modelling end-chain scission and recombination of linear polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 85(2), p. 759 – 767.
- Viana, M. E., Carvalho, G., Rubira, A. & Muniz, E., 2011. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), pp. 210 - 219.
- Wang, M., Smith, J. M. & McCoy, B. J., 1995. Continuous kinetics for thermal degradation of polymer in solution. 41(6), pp. 1521-1533.

Yang, Y. y otros, 2002. Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical. Volumen 75, pp. 185 - 191.

Zhang, L., 2014. Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes catalyzed by dual functional phase transfer catalyst: A mechanism of chain-end scission. *European Polymer Journal*, Volumen 60, pp. 1 - 5.

Apéndice A

En este apéndice se muestra cómo se obtuvieron las ecuaciones para el cambio con respecto al tiempo de los primeros tres momentos, para la despolimerización aleatoria. Se utilizarán estas ecuaciones para predecir la evolución de la conversión, el peso molecular numeral y ponderal con respecto al tiempo.

Solución directa para los momentos en una despolimerización aleatoria.

Para este mecanismo se hicieron las siguientes suposiciones:

- El solvente se encuentra en exceso y la temperatura es lo suficientemente elevada como para que la reacción sea reversible.
- El polímero se encuentra disuelto en el solvente por lo que los cortes se puedan dar en cualquier lugar de la cadena (reacción homogénea).
- La distribución inicial de pesos moleculares del polímero es una distribución más probable (Dotson, et al., 1995).
- La constante de reacción es independiente de la longitud de la cadena o el lugar en donde se den los cortes.

La reacción general para la despolimerización aleatoria es:



En donde P_n es el polímero de tamaño n y B el solvente. Por otra parte, la velocidad de desaparición del polímero de tamaño n está dada por:

$$\frac{dP_n}{dt} = -k_d [B] P_n (n-1) + 2k_d [B] \sum_{i=n+1}^{\infty} P_i \quad (A-0-2)$$

Siendo k_d la constante de despolimerización, $[B]$ la concentración de solvente y P_n la concentración molar del polímero de tamaño n .

Para obtener la distribución de la longitud de cadenas de polímero es necesario calcular por lo menos los primeros tres momentos de la siguiente manera:

Se define el “ k -ésimo” momento como: (Dotson, et al., 1995):

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (A-0-3)$$

Para obtener los momentos ($k=0,1,2$), partimos de la ecuación A-2 para cada valor de n y se suman. Por ejemplo, para el momento cero, tenemos:

$$\frac{dP_1}{dt} = k_d [B] \{ - (0)P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + \dots \}$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_d [B] \{-(1)P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + \dots\}$$

$$\frac{dP_3}{dt} = k_d [B] \{-(2)P_3 + 2P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7 + \dots\}$$

$$\frac{dP_4}{dt} = k_d [B] \{-(3)P_4 + 2P_5 + 2P_6 + 2P_7 + 2P_8 + \dots\}$$

Sumando las ecuaciones anteriores queda:

$$\frac{d\mu_{0a}}{dt} = k_d [B] \{P_2 + 2P_3 + 3P_4 + 4P_5 + \dots\} \quad (A-0-4)$$

Simplificando la ecuación A-4 poniéndola en función de los momentos resulta:

$$\frac{d\mu_{0a}}{dt} = k_d [B] \{\mu_1 - \mu_0\} \quad (A-0-5)$$

Para la condición inicial se hizo la suposición de que el polímero presenta la distribución más probable, por lo que la condición inicial del momento cero queda:

$$\mu_0(0) = P_0(1 - p) \quad (A-0-6)$$

$$P_0 = \frac{m_0}{PM} \quad (A-0-7)$$

$$p = 1 - \frac{PM}{Mn} \quad (A-0-8)$$

Donde m_0 es la masa inicial del polímero, PM es el peso molecular de la unidad repetitiva y Mn es el peso molecular numeral inicial del polímero.

Para el momento 1, desarrollamos la ecuación A-2 de la siguiente manera:

$$\frac{d1P_1}{dt} = k_d [B] \{-(0)P_1 + 2P_2 + 2P_3 + 2P_4 + 2P_5 + \dots\}$$

$$\frac{d2P_2}{dt} = k_d [B] \{-2^1(1)P_2 + 2^1 2P_3 + 2^1 2P_4 + 2^1 2P_5 + \dots\}$$

$$\frac{d3P_3}{dt} = k_d [B] \{-3^1(2)P_3 + 3^1 2P_4 + 3^1 2P_5 + 3^1 2P_6 + \dots\}$$

$$\frac{d4P_4}{dt} = k_d [B] \{-4^1(3)P_4 + 4^1 2P_5 + 4^1 2P_6 + 4^1 2P_7 + \dots\}$$

De la misma manera que para el momento cero, la suma de las ecuaciones anteriores proporciona el cambio del momento uno con respecto al tiempo, y para la condición inicial se hace la misma suposición de que el polímero presenta la distribución más probable:

$$\frac{d\mu_{1a}}{dt} = 0 \quad \mu_1(0) = P_0 \quad (A-0-9)$$

Una vez más se realiza el mismo procedimiento para obtener la expresión del cambio del momento dos:

$$\frac{d1^2 P_1}{dt} = k_d [B] \{-1^2(0)P_1 + 1^2 2P_2 + 1^2 2P_3 + 1^2 2P_4 + 1^2 2P_5 + \dots\}$$

$$\frac{d2^2 P_2}{dt} = k_d [B] \{-2^2(1)P_2 + 2^2 2P_3 + 2^2 2P_4 + 2^2 2P_5 + \dots\}$$

$$\frac{d3^2 P_3}{dt} = k_d [B] \{-3^2(2)P_3 + 3^2 2P_4 + 3^2 2P_5 + 3^2 2P_6 + \dots\}$$

$$\frac{d4^2 P_4}{dt} = k_d [B] \{-4^2(3)P_4 + 4^2 2P_5 + 4^2 2P_6 + 4^2 2P_7 + \dots\}$$

Sumando las ecuaciones anteriores y simplificando tenemos:

$$\frac{d\mu_{2a}}{dt} = k_d [B] \{-2P_2 - 8P_3 - 20P_4 - 40P_5 + \dots\} \quad (A-0-10)$$

$$\frac{d\mu_{2a}}{dt} = \frac{k_d [B]}{3} \{\mu_1 - \mu_3\} \quad \mu_2(0) = P_0 \frac{1-p}{1+p} \quad (A-0-11)$$

Se puede observar que en el segundo momento tiene dependencia del tercer momento, por lo que es conveniente escribir el tercer momento en función de momentos inferiores. Para esto, se utilizará la siguiente cuadratura (Carberry & Varma, 1987):

$$\mu_3 = \frac{\mu_2}{\mu_0 \mu_1} (2\mu_0 \mu_2 - \mu_1^2) \quad (A-0-12)$$

Sustituyendo la ecuación A-12 en la A-11:

$$\frac{d\mu_{2a}}{dt} = \frac{k_d [B]}{3} \left(\mu_1 - 2 \frac{\mu_2^2}{\mu_1} + \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_0} \right) \quad (A-0-13)$$

Por último, se define la conversión para la despolimerización como la relación entre el monómero formado y el monómero inicial:

$$x = \frac{P_1}{\mu_1(0)} \quad (A-0-14)$$

Donde P_1 viene dado por el desarrollo de la ecuación A-2 que es:

$$\frac{dP_1}{dt} = 2k_d [B](P_2 + P_3 + P_4 + \dots) = 2k_d [B](\mu_0 - P_1) \quad (A-0-15)$$

Apéndice B

En este apéndice se muestra cómo se obtuvieron las ecuaciones para el cambio de los primeros tres momentos, para la despolimerización unzipping, con respecto al tiempo. Se usaron estas ecuaciones para predecir la evolución de la conversión, el peso molecular numeral y ponderal con respecto al tiempo.

Solución directa para los momentos en una despolimerización unzipping.

La reacción general para la despolimerización unzipping es la siguiente:



Por lo que las ecuaciones diferenciales para el cambio del tamaño del polímero quedan:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_d [B] (P_{n+1} - P_n) \quad n \geq 2 \quad (B-0-2)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_d [B] (2P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + \dots) \quad (B-0-3)$$

Siendo k_d la constante de despolimerización, $[B]$ la concentración de solvente y P_n la concentración molar del polímero de tamaño n .

Para obtener el momento cero se resolvieron las ecuaciones B-2 y B-3 de la siguiente manera:

$$\frac{dP_1}{dt} = k_d [B] (2P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + \dots)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = k_d [B] (-P_2 + P_3)$$

$$\frac{dP_3}{dt} = k_d [B] (-P_3 + P_4)$$

$$\frac{dP_4}{dt} = k_d [B] (-P_4 + P_5)$$

Sumando las ecuaciones anteriores y poniendo el resultado en función de los momentos tenemos:

$$\frac{d\mu_{0u}}{dt} = k_d [B] (P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + \dots) \quad (B-0-4)$$

$$\frac{d\mu_{0u}}{dt} = k_d [B] (\mu_0 - P_1) \quad (B-0-5)$$

Para la condición inicial se hizo la suposición de que el polímero presenta la distribución más probable, por lo que el momento cero inicial queda:

$$\mu_0(0) = P_0(1 - p) \quad (A-0-6)$$

$$P_0 = \frac{m_0}{PM} \quad (A-0-7)$$

$$p = 1 - \frac{PM}{Mn} \quad (A-0-8)$$

Donde m_0 es la masa inicial del polímero, PM es el peso molecular de la unidad repetitiva y Mn es el peso molecular numeral inicial del polímero.

Ahora, para el momento uno se hace un procedimiento similar al del momento cero partiendo de:

$$\frac{d(1P_1)}{dt} = k_d[B](2P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + \dots)$$

$$\frac{d(2P_2)}{dt} = k_d[B](-2P_2 + 2P_3)$$

$$\frac{d(3P_3)}{dt} = k_d[B](-3P_3 + 3P_4)$$

$$\frac{d(4P_4)}{dt} = k_d[B](-4P_4 + 4P_5)$$

Sumando las ecuaciones anteriores se obtiene el cambio del momento uno con respecto al tiempo junto con su condición inicial:

$$\frac{d\mu_{1u}}{dt} = 0 \quad \mu_1(0) = P_0 \quad (B-0-9)$$

Para obtener la expresión del cambio del momento dos se realiza el mismo procedimiento:

$$\frac{d(1P_1)}{dt} = k_d[B](2P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + \dots)$$

$$\frac{d(2^2 P_2)}{dt} = k_d[B](-4P_2 + 4P_3)$$

$$\frac{d(3^2 P_3)}{dt} = k_d[B](-9P_3 + 9P_4)$$

$$\frac{d(4^2 P_4)}{dt} = k_d[B](-16P_4 + 16P_5)$$

Sumamos las ecuaciones anteriores y reescribiendo en función de los momentos inferiores queda:

$$\frac{d\mu_{2u}}{dt} = k_d [B](-2P_2 - 4P_3 - 6P_4 - 8P_5 + \dots) \quad (B-0-10)$$

$$\frac{d\mu_{2u}}{dt} = 2k_d [B](\mu_0 - \mu_1) \quad \mu_2(0) = P_0 \frac{1-p}{1+p} \quad (B-0-11)$$

Definimos la conversión para la despolimerización de la misma manera que A-14:

$$x = \frac{P_1}{\mu_1(0)}$$

Pero en este caso, para resolver el cambio del monómero con respecto al tiempo (P_1), se utiliza la ecuación B-3 en función del momento cero.

$$\frac{dP_{1u}}{dt} = k_d [B](\mu_0 - P_1 + P_2) \quad P_1(0) = P_0(1-p)^2 \quad (B-0-12)$$

Si, como se dijo antes, sabemos que el polímero fue obtenido por una polimerización por pasos y consecuentemente presenta la distribución "más probable", el valor de P_2 se puede aproximar a la siguiente función, como se explica en el apéndice C.

$$P_{2u} = P_2(0)e^{-(1-p)k_d[B]} \quad (B-0-13)$$

Apéndice C

En este apéndice se resuelven las ecuaciones diferenciales obtenidas para la despolimerización unzipping, por medio de sustitución sucesiva para obtener la concentración molar del polímero de tamaño "n".

La ecuación general para el cambio del polímero con respecto al tiempo es:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_d [B] (P_{n+1} - P_n) \quad n \geq 2 \quad (C-0-1)$$

Suponiendo que el polímero de mayor tamaño es el de longitud seis, y haciendo $\tau = k_d [B]$ la ecuación C-1 queda:

$$\frac{dP_6}{d\tau} = -P_6 \quad P_6(0) = P_{0,6} \quad (C-0-2)$$

$$P_6 = P_{0,6} e^{-\tau} \quad (C-0-3)$$

Haciendo lo mismo para P_5

$$\frac{dP_5}{d\tau} = -P_5 + P_6 \quad P_5(0) = P_{0,5} \quad (C-0-4)$$

Sustituyendo la ecuación C-3 en C-4 e integrando:

$$\frac{dP_5}{d\tau} = -P_5 + P_{0,6} e^{-\tau} \quad P_5(0) = P_{0,5} \quad (C-0-5)$$

$$P_5 = P_{0,5} e^{-\tau} + \tau P_{0,6} e^{-\tau} \quad (C-0-6)$$

Ahora, de manera similar que en las ecuaciones anteriores podemos obtener la ecuación de cambio para P_4 :

$$\frac{dP_4}{d\tau} = -P_4 + P_5 \quad P_4(0) = P_{0,4} \quad (C-0-7)$$

$$\frac{dP_4}{d\tau} = -P_4 + (P_{0,5} e^{-\tau} + \tau P_{0,6} e^{-\tau}) \quad P_4(0) = P_{0,4} \quad (C-0-8)$$

$$P_4 = P_{0,4} e^{-\tau} + P_{0,5} \tau e^{-\tau} + \frac{\tau^2 P_{0,6} e^{-\tau}}{2} \quad (C-0-9)$$

La ecuación de cambio para P_3 queda:

$$\frac{dP_3}{d\tau} = P_3 + \left(P_{0,4}e^{-\tau} + P_{0,5}\tau e^{-\tau} + \frac{\tau^2 P_{0,6}e^{-\tau}}{2} \right) \quad P_3(0) = P_{0,3} \quad (C-0-10)$$

$$P_3 = P_{0,3}e^{-\tau} + P_{0,4}\tau e^{-\tau} + \frac{\tau^2 P_{0,5}e^{-\tau}}{2} + \frac{\tau^3 P_{0,6}e^{-\tau}}{6} \quad (C-0-11)$$

Y Para P_2 quedaría:

$$P_2 = P_{0,2}e^{-\tau} + P_{0,3}\tau e^{-\tau} + \frac{\tau^2 P_{0,4}e^{-\tau}}{2} + \frac{\tau^3 P_{0,5}e^{-\tau}}{6} + \frac{\tau^4 P_{0,6}e^{-\tau}}{24} \quad (C-0-12)$$

Analizando estos resultados, la ecuación general para el polímero de tamaño n (Kostoglou, 2000) queda:

$$P_n = e^{-\tau} \sum_{i=n}^{\infty} P_{0i} \frac{\tau^{i-n}}{(i-n)!} \quad n \leq 2 \quad (C-0-13)$$

En la figura 1 se muestra cómo se utilizó la ecuación C-13 para obtener la distribución a varios valores de τ . Para la distribución inicial se utilizó la distribución más probable. Como se puede ver, al aumentar el valor de τ la distribución parecería recorrerse a la izquierda. Este comportamiento es coherente con la reacción planteada, ya que si se tiene una distribución dada y a todas las cadenas se les quita una unidad repetitiva, el resultado es que la distribución se recorra una unidad repetitiva a la izquierda.

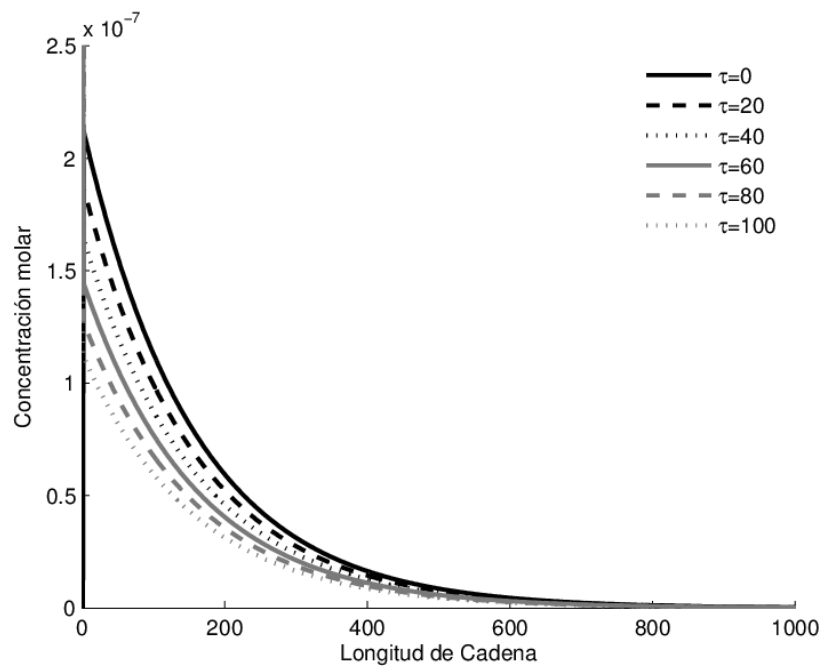


Figura C-0-1 Distribución a varios valores de τ

Para obtener la figura C-1 se necesitó mucho tiempo de cálculo computacional debido a la cantidad de términos que se suman.

Por ejemplo, si truncamos el polímero hasta una longitud de cadena de 1500 unidades, en la distribución completa a cierto valor de τ se necesitan sumar más de 1×10^9 términos. Para evitar todo esto, se ajustó la ecuación C-13 a una función más simple. Analizando estos datos, es posible aproximarlos a una función exponencial de la siguiente forma:

$$P_2 = a_1 e^{(a_2 \tau)} \quad (C-0-14)$$

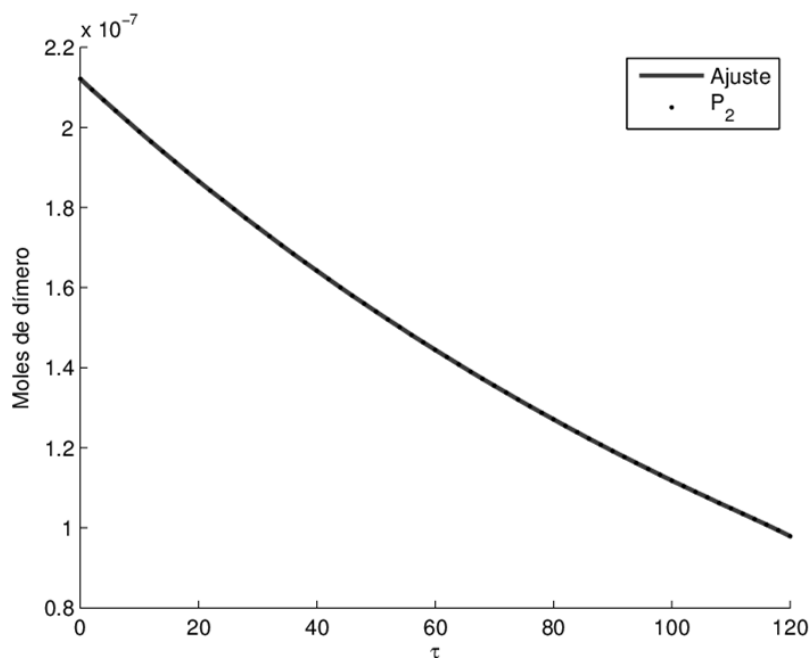


Figura C-0-2 Comparación entre las ecuaciones C-13 y C-14 utilizando los parámetros obtenidos

El ajuste se realizó utilizando los datos obtenidos con la ecuación C-13 contra la ecuación C-14, y se obtuvieron los siguientes parámetros: $a_1 = 2.122 \times 10^{-7}$ y $a_2 = -0.006408$ con un coeficiente de determinación $R^2 = 1$.

Habiendo hecho lo mismo para P_3 , P_4 y P_5 se llegó a la conclusión de que, sin importar la longitud de la cadena el parámetro a_2 es constante, y el parámetro a_1 es la concentración molar inicial del polímero de tamaño n , por lo que la forma general de la ecuación C-13 es:

$$P_n = P_{0,n} e^{(-0.006408 \tau)} \quad (C-0-15)$$

Donde $P_{0,n}$ son los moles de polímero de tamaño n iniciales. Con esta ecuación es posible obtener la distribución molar completa para una despolimerización unzipping con una distribución inicial más probable.

Por último, es necesario relacionar el parámetro a_2 , por lo que se calculó el cambio de la concentración molar del polímero de tamaño n suponiendo diferentes pesos moleculares iniciales y se encontró que $a_2 = p - 1$, en donde p es la conversión que se obtuvo durante la polimerización.

Finalmente, la ecuación general de un polímero de tamaño n para una despolimerización aleatoria queda como sigue:

$$P_n = P_{0,n} e^{-(1-p)\tau} \quad (C-0-16)$$

Apéndice D

En este apéndice se muestra cómo a partir de los primeros tres momentos se puede obtener la distribución completa de tamaños de cadena (pesos moleculares) del polímero.

Distribución de pesos moleculares

Para describir la distribución de pesos moleculares del polímero se utilizó la *distribución gamma*, en la que la función de densidad de probabilidad (P_n) es (Montgomery & Runger, 2003):

$$P_n = \frac{\beta^{-\alpha} l^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} e^{(-n/\beta)} \quad (D-0-1)$$

Siendo $\Gamma(\alpha)$ la función gamma, l es la longitud de cadena y α, β son parámetros de la distribución.

Estos parámetros pueden ser calculados a partir de los primeros 3 momentos, obtenidos con los modelos propuestos en capítulos anteriores, como se explica a continuación.

La varianza (σ^2) y la media (μ_1') para esta distribución están definidos con las siguientes ecuaciones (Montgomery & Runger, 2003):

$$\mu_1' = \alpha\beta \quad (D-0-2)$$

$$\sigma^2 = \alpha\beta^2 \quad (D-0-3)$$

El momento dos se define con respecto a la media y la varianza con la siguiente ecuación (Canavos, 1988) :

$$\mu_2' = \mu_1'^2 + \sigma^2 \quad (D-0-4)$$

Si se sustituyen las ecuaciones D-3 en la D-4 y se despejan los parámetros obtenemos:

$$\beta = \frac{\mu_2' - \mu_1'^2}{\mu_1'} \quad (D-0-5)$$

$$\alpha = \frac{\mu_1'}{\beta} \quad (D-0-6)$$

Ahora, para poder obtener P_n a partir de los momentos obtenidos de los modelos planteados es necesario normalizarlos como se muestra a continuación:

$$\mu_k' = \frac{\mu_k}{\mu_0} \quad (D-0-7)$$

Además, para los casos de despolimerización unzipping y combinada, como son mezclas de dos distribuciones (monómero y oligómeros), se realiza la siguiente sustitución:

$$\mu_{k1} = \mu_k - P_1 \quad k = 0,1,2,\dots \quad (D-0-8)$$

Finalmente, para obtener la distribución ponderal a cierta conversión, es necesario multiplicar la ecuación D-1 por la longitud de la cadena. La ecuación resultante es una distribución normalizada del peso molecular, por esto es conveniente dividirla por el momento uno para obtener la distribución ponderada, quedando:

$$lP_l = \frac{l\beta^{-\alpha}l^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)\mu_1'} e^{(-l/\beta)} \quad (D-0-9)$$

En las figuras D-1 y D-2 se muestra la distribución para una despolimerización aleatoria y unzipping a diferentes conversiones.

Como puede apreciarse, en la despolimerización aleatoria a bajas conversiones, las cadenas más grandes desaparecen para formar cadenas cortas, mientras que en la despolimerización unzipping, como el corte solo se realiza en las puntas de las cadenas, la distribución parecería que se corre hacia la izquierda conforme aumenta la conversión.

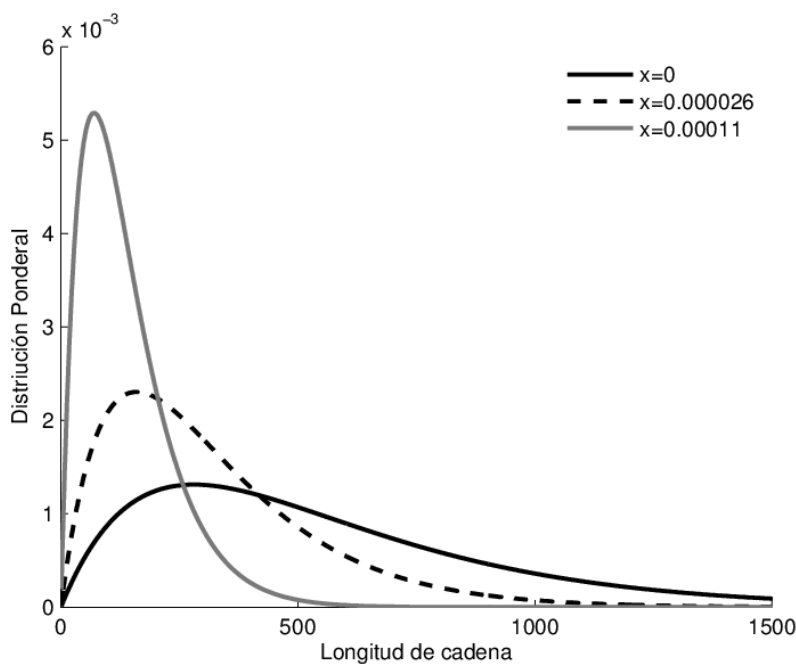


Figura D-0-1 Distribución para la despolimerización aleatoria a diferentes valores de conversión

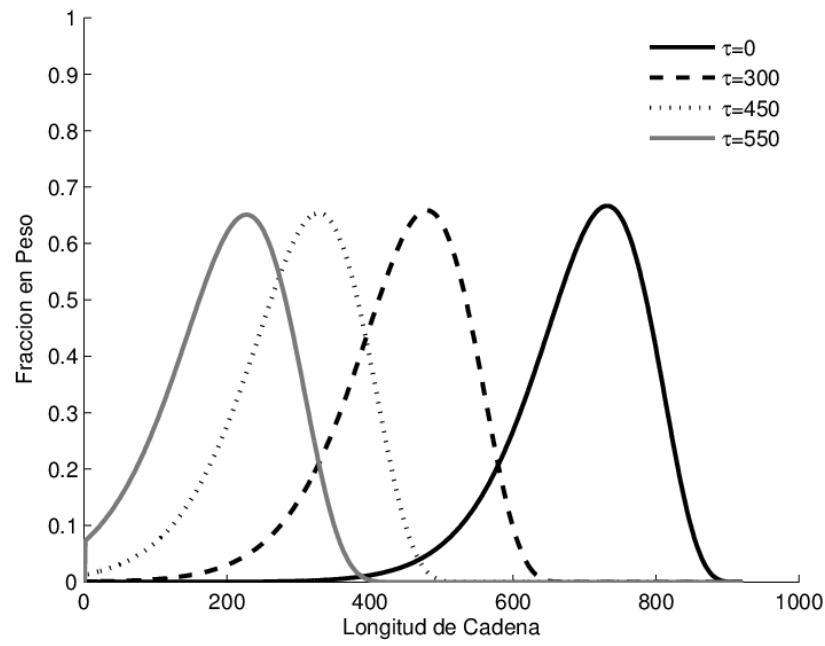


Figura D-0-2 Distribución para la despolimerización aleatoria a diferentes valores de conversión

Apéndice E

En este apéndice se explica cómo se utiliza el método diferencial para obtener la trayectoria de “y” en el método II.

Método diferencial para el cálculo de la trayectoria “y”

Las ecuaciones de cambio del modelo combinado son:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = yk_d B(\mu_0 - P_1) + k_d B(1 - y)(\mu_1 - \mu_0) \quad \mu_0(0) = P_0(1 - p) \quad (E-0-1)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_d [B](\mu_0 - P_1 + P_2) \quad P_1(0) = P_0(1 - p)^2 \quad (E-0-2)$$

Tomando la definición de conversión A-14 y suponiendo que el valor de P_2 es muy pequeño en comparación de P_1 o μ_0 , las ecuaciones anteriores quedan:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = yk_d B(\mu_0 - x\mu_1) + k_d B(1 - y)(\mu_1 - \mu_0) \quad \mu_0(0) = P_0(1 - p) \quad (E-0-3)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_d [B] \left(\frac{\mu_0}{\mu_1} - x \right) \quad x(0) = 0 \quad (E-0-4)$$

Si se despeja el momento cero (μ_0) de la ecuación E-4 tenemos:

$$\mu_0 = \left(\frac{1}{k_d [B]} \frac{dx}{dt} + x \right) \mu_1 \quad (E-0-5)$$

Derivando esta ecuación queda:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left(\frac{1}{k_d [B]} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dx}{dt} \right) \mu_1 \quad (E-0-6)$$

Por último, despejando el valor de “y” de la ecuación E-3, se sustituyen las ecuaciones E-5 y E-6 y se incorpora la definición $A = 1/k_d [B]$, entonces se obtiene la ecuación deseada:

$$y = \frac{A^2 \frac{d^2x}{dt^2} + 2A \frac{dx}{dt} + x - 1}{2A \frac{dx}{dt} + x - 1} \quad (E-0-7)$$

Para obtener la primera y la segunda derivada de la conversión con respecto al tiempo se utilizó el método diferencial, en el cual se ajustan los datos a una función para poder obtener

su primera y segunda derivada (López-Serrano, et al., 2014). En este trabajo se utilizan las ecuaciones:

$$\frac{dx_s}{dt} = q_1(1 - x_s)z \quad x(0) = 0 \quad (E-0-8)$$

$$\frac{dz}{dt} = (q_2 + q_3t)z^2 \quad z(0) = 0 \quad (E-0-9)$$

Siendo x_s una conversión ficticia que permita la descripción de los datos de manera similar que z .

Derivado la ecuación E-8 se obtiene la segunda derivada la cual queda:

$$\frac{d^2x_s}{dt^2} = q_1 \left[(1 - x_s) \frac{dz}{dt} - z \frac{dx_s}{dt} \right] \quad (E-0-10)$$

A continuación se muestra un ejemplo de la obtención de “ y ” con respecto a la conversión utilizando el método diferencial.

Ejemplo

A partir de los datos experimentales de Viana, et al. (2011), se ajustan las constantes q_1 , q_2 y q_3 de las ecuaciones E-8 y E-9 utilizando el programa Matlab para encontrar los parámetros en los cuales la diferencia entre los datos experimentales y los calculados sea el mínimo.

En la tabla E-1 se muestran los valores que se obtuvieron para estas constantes y en la figura E-1 se muestra la predicción de la ecuación E-8 con estas constantes.

Tabla E-0-1 Parámetros obtenidos para la ecuación 3-6 y 3-7 a diferentes temperaturas

	q_1	q_2	q_3
190 °C	443265	1647969	-15030
185 °C	354478	1687857	-15343
180 °C	246857	1640045	-14373
175 °C	143961	1437350	-10936

Una vez obtenidos los parámetros, se resuelven numéricamente las ecuaciones E-8 y E-9 para obtener los valores de x_s , z y sus derivadas con respecto al tiempo.

Después, con esta información se resuelve la ecuación E-10 para obtener la segunda derivada con respecto al tiempo y poder resolver finalmente la ecuación E-7.

Con este procedimiento, se obtiene la figura E-2 donde se muestra la trayectoria de la fracción del mecanismo unzipping con respecto a la conversión.

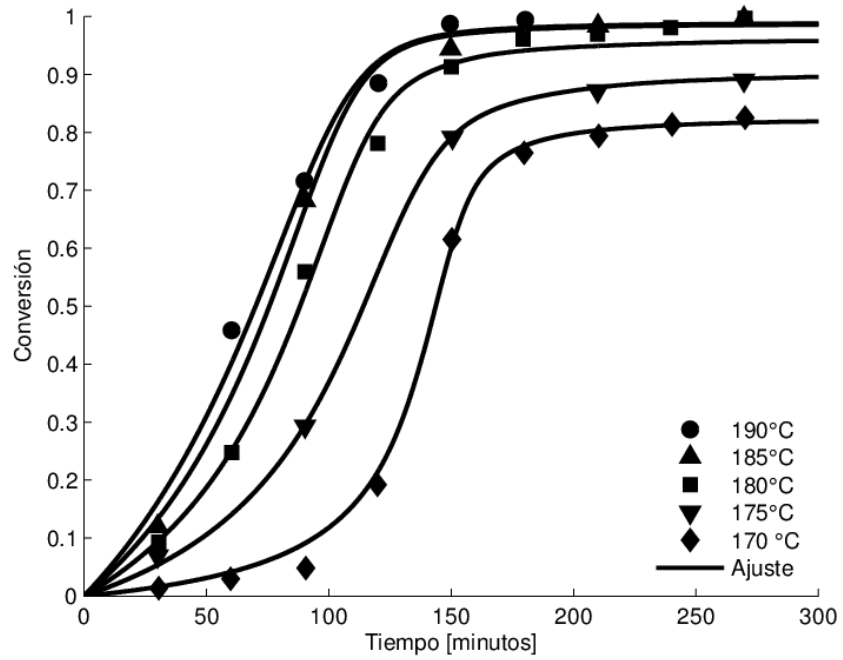


Figura E-0-1 Ajuste de la conversión contra el tiempo utilizando la ecuación E-8.

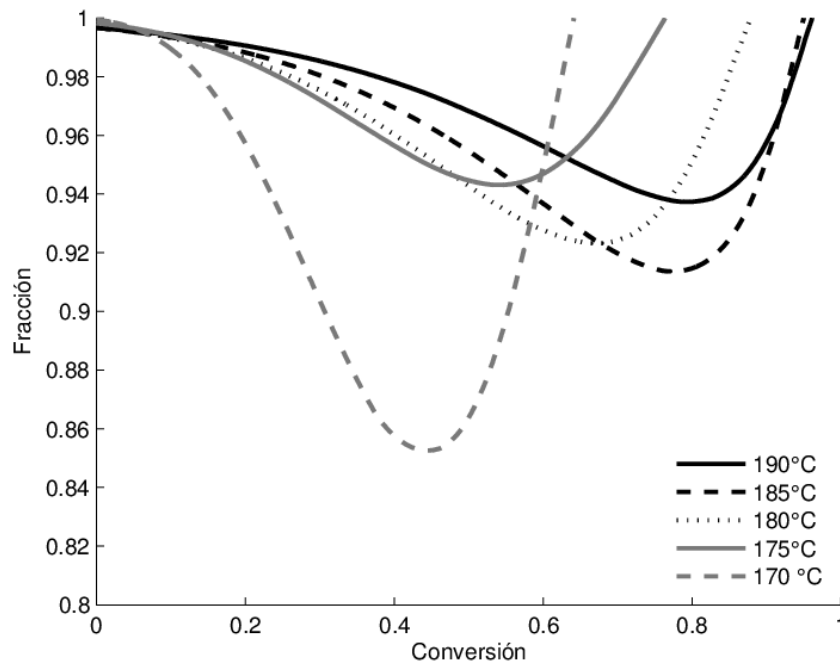


Figura E-0-2 Fracción del mecanismo unzipping con respecto a la conversión a varias temperaturas utilizando la constante de (Viana, et al., 2011)