UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA



TESIS

EVALUACIÓN DE LA DESULFURIZACIÓN DEL PRODUCTO LÍQUIDO DE PIRÓLISIS TÉRMICA DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO UTILIZANDO SALES DE MAGNESIO (MgCl₂-MgCO₃)

PRESENTADO POR:

Br. LINVER TADEO CCOICCA GARCIA Br. ROYHER GUISTI MEZA CONDORI

PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO PETROQUÍMICO

ASESOR: Mgt. WASHINGTON JULIO LECHUGA CANAL

CUSCO –PERÚ 2025

INFORME DE ORIGINALIDAD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-303-2020-UNSAAC)

El que susseibe Asesser del trabajo de investigación/tesis titulada:
El que suscribe, Asesor del trabajo dell'vestigación tesis trunada
EVALUACIÓN DE LA DESULFURIZACIÓN DEL PRODUCTO LÍQUIDO DE PIRÓLISIS TÉRMICA DE NEUMÁTICOS FUERA
DE USO UTILIZANDO SALES DE MAGNESIO (MgCl2-MgCO3)
presentado por: CCOICCA GARCIA, LINVER TADEO con DNI Nro.:73130245 presentado
por: MEZA CONDORI, ROYHER GUISTI con DNI Nro.:72378976 para optar el
título profesional/grado académico de Ingeniero Petroquímico
Informe que el trabaje de investigación ha sido cometido a revisión por 01 veces mediante el

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No se considera plagio.	х
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las correcciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, quien a su vez eleva el informe a la autoridad académica para que tome las acciones correspondientes. Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto la primera página del reporte del Sistema Antiplagio.

Cusco, ...28. deabril..... de 2025......

Firma

Post firma Washington Julio Lechuga Canal

Nro. de DNI...23801349

ORCID del Asesor...0000-0003-1967-1720

Se adjunta:

- 1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
- 2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio: oid: oid:27259:453207339



Ccoicca Garcia - Meza Condori

TESIS desulfuracion NFU con Mg - Ccoica García - Meza Condori.pdf

📚 🛛 Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco

Detalles del documento

Identificador de la entrega trn:oid:::27259:453207339

Fecha de entrega 27 abr 2025, 5:31 p.m. GMT-5

Fecha de descarga 27 abr 2025, 5:55 p.m. GMT-5

Nombre de archivo TESIS desulfuracion NFU con Mg - Ccoica García - Meza Condori.pdf

Tamaño de archivo

4.1 MB

124 Páginas

23.507 Palabras

128.793 Caracteres

Página 1 of 127 - Portada

Identificador de la entrega trn:oid:::27259:453207339



1% Overall Similarity

The combined total of all matches, including overlapping sources, for each database.

Filtered from the Report

- Bibliography
- Quoted Text
- Small Matches (less than 20 words)

Exclusions

9 Excluded Matches

Top Sources

- 0% 🔳 Publications
- 0% Submitted works (Student Papers)

Integrity Flags

0 Integrity Flags for Review

No suspicious text manipulations found.

Our system's algorithms look deeply at a document for any inconsistencies that would set it apart from a normal submission. If we notice something strange, we flag it for you to review.

A Flag is not necessarily an indicator of a problem. However, we'd recommend you focus your attention there for further review.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Dios por darnos salud, sabiduría y entrega para culminar el presente trabajo de investigación.

Así mismo, agradecemos especialmente a nuestro asesor, Mgt. Washington Julio Lechuga Canal, el cual gracias a su apoyo infinito como profesional apasionado en la investigación; hizo los esfuerzos para el desarrollo y culminación del presente trabajo de investigación.

A nuestras familias por su apoyo incondicional y emocional en esta etapa importante en nuestras vidas.

Finalmente, a nuestros amigos: Harol, Mauricio, Junior, Luis Roa, Joseph, Eydie, Eli, Geby, Gian, Hebert, Andy, Rafael, Lucho, Katy, Roy, Nick, Lola, Kike, Oliver, Herson y a los que no pudimos nombrar, pero igual los apreciamos.

Sin el apoyo de estos pilares no hubiese sido posible la ejecución del presente trabajo, por lo cual estamos eternamente agradecidos.

Linver Tadeo Ccoicca Garcia Royher Guisti Meza Condori

DEDICATORIA

Dedico esta tesis con todo corazón y entrega a mi familia; especialmente a mi mamá, Albereyna Vilma García Cuellar, que es mi ángel y guía en este camino al igual que mis tíos Marco García Cuellar y Maria Huamanquispe Alejo; a mis abuelitos Tadeo Ccoicca Tello, Julia Ayquipa Benites y Celedonia Cuellar Vargas por su inmenso amor; a mi papá, Donato Ccoicca Ayquipa, por su inmenso apoyo, afecto, esfuerzo y cariño; y a mis hermanos: Ingrid, Hareth, Joel y Milagritos por su apoyo emocional e incondicional en todo momento.

Linver Tadeo Ccoicca Garcia

Dedico este trabajo de investigación a mi amada madre, Carmen Condori, por brindarme su apoyo y motivación, enseñándome a seguir adelante ante las adversidades de la vida. A mi padre Justino Meza, a mis hermanas; Lisbeth, Amaya y a mi sobrino Rafael, quienes contribuyeron a seguir adelante y alcanzar mis metas con su apoyo constante e incondicional. De igual manera lo dedico a todos los que estuvieron involucrados indirectamente en la realización del proyecto, los cuales hicieron posible que este camino haya sido posible con su apoyo. Para ellos todo mi esfuerzo y dedicación.

Royher Guisti Meza Condori

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE	CONTENIDOIV
GLOSARIO	XII
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	SXIV
INTRODUC	CCIÓN 1
1. CAPÍTU	JLO I: GENERALIDADES
1.1 Pla	nteamiento de Problema2
1.2 For	mulación del Problema
1.2.1	Problema General
1.2.2	Problema Específico
1.3 Jus	tificación e importancia4
1.3.1	Objetivo general
1.3.2	Objetivos específicos
2. CAPÍTU	JLO II: MARCO TEÓRICO
2.1 An	tecedentes
2.1.1	Antecedentes Nacionales
2.1.2	Antecedentes Internacionales
2.2 Ma	teria Prima: Neumático Fuera de Uso (NFU) 10
2.3 Pire	ólisis térmica de NFU 11
2.4 Tip	os de reactores de pirolisis
2.4.1	Reactor de Pirólisis Tipo Batch 12
2.4.2	Reactor de Lecho Fijo
2.4.3	Reactor de Lecho Burbujeante14
2.4.4	Reactor de cono rotatorio15
2.4.5	Reactor de Tornillo Sin Fin
2.4.6	Reactor de Caída Libre 17
2.5 Pro	ductos de Pirólisis de NFU 18
2.6 Car	racterización y evaluación del combustible

2.6.1	Propiedades físicas	21
2.6.2	Propiedades químicas	23
2.7 Des	sulfurización	24
2.7.1	Tipos de desulfurización en la pirólisis	26
2.8 Sel	ección de sales	27
2.8.1	Carbonato de Magnesio (CAS-No. 39409-82-0)	29
2.8.2	Cloruro de Magnesio (CAS-No. 10034-99-8)	30
2.1 Bas	ses Teóricas	31
2.1.1	Presión (psi)	31
2.1.2	Gradiente o velocidad de calentamiento (°C/min)	31
2.1.3	Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio	32
2.1.4	Rendimiento de productos de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio	33
2.1.5	Desulfurización de líquido de pirólisis	34
2.1.6	Variables en el proceso de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio	34
3. CAPÍTU	ULO III: MATERIALES Y MÉTODOS	35
3.1 Tip	o y Diseño de Investigación	35
3.1.1	Tipo de investigación	35
3.1.2	Diseño de investigación	35
3.1.3	Alcance de investigación	35
3.1.4	Enfoque de investigación	36
3.2 Mu	iestra	36
3.3 Ma	teriales	36
3.4 Equ	uipos	37
3.5 Ins	trumentos	37
3.6 Rea	activos	38
3.7 Pro	cedimientos	38
3.7.1	Etapa 1: Preparación de insumos	38
3.7.2	Etapa 2: Operación del reactor de pirólisis	41
3.7.3	Etapa 3: Medición de resultados	45
3.8 Dis	eño Experimental	45
4. CAPÍTU	ULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49

4.1 Pre	paración de insumos	49
4.1.1	Granulometría de NFU:	49
4.1.2	Análisis elemental de muestra de NFU:	49
4.1.3	Preparación de sales de magnesio:	51
4.2 Pire	ólisis de NFU empleando sales de magnesio	52
4.2.1	Resultados del proceso de pirólisis usando sales de magnesio	52
4.3 Rei	ndimiento de los productos de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio	58
4.4 Inf NFU emp	luencia de las variables en el rendimiento de productos obtenidos de la pirólisis de leando sales de magnesio	59
4.4.1	Influencia de las variables en el producto sólido	60
4.4.2	Influencia de las variables en el producto líquido	65
4.4.3	Influencia de las variables en el producto gaseoso	72
4.4.4	Efecto de sales en el contenido de azufre del líquido de pirólisis	75
4.4.5 mediant	Influencia de las variables en el contenido de azufre del líquido de pirólisis de NE te sales de magnesio	7U 79
4.5 Car	racterización fisicoquímica de productos	82
4.5.1	Caracterización del producto sólido	82
4.5.2	Caracterización del producto líquido	84
CONCLUSI	ONES	87
RECOMEN	DACIONES	88
REFERENC	CIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÉNDICE		94
ANEXOS		03

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Caracterización química del neumático 11
Tabla 2 Tipos de pirólisis en función a su temperatura de operación
Tabla 3 Tipos de pirólisis en función al gradiente de calentamiento y temperatura de
operación12
Tabla 4 Análisis próximo y elemental de gránulo de caucho reciclado 19
Tabla 5 Propiedades del aceite de pirólisis 20
Tabla 6 Grados API del petróleo
Tabla 7 Características de los crudos peruanos (Crudo Selva y Crudo Talara)
Tabla 8 Tipos de desulfurización 26
Tabla 9 Propiedades fisicoquímicas del MgCO3 y del MgCl2
Tabla 10 Especificaciones fisicoquímicas del carbonato de magnesio
Tabla 11 Especificaciones fisicoquímicas de Cloruro de magnesio 30
Tabla 12 Tópico de seguridad de personal en el proceso de pirólisis
Tabla 13 Diseño experimental
Tabla 14 Grados de libertad según el diseño experimental 2 ³
Tabla 15 Lectura del contenido de azufre de la muestra de NFU mediante espectrometría
XRF
Tabla 16 Contenido de azufre promedio de la muestra de NFU
Tabla 17 Porcentaje de fracción másica de la mezcla de sales de magnesio MgCO3 y
MgCl ₂ con NFU
Tabla 18 Tiempo de calentamiento en la pirólisis de NFU con tratamiento de sales de
magnesio

Tabla 19 Tiempo de calentamiento para la pirólisis de NFU sin tratamiento de sales de
magnesio
Tabla 20 Porcentaje de rendimiento de productos de pirolisis empleando sales de
magnesio (MgCl ₂ y MgCO ₃)
Tabla 21 Promedio, desviación estándar y coeficiente de variabilidad de los rendimientos
de los productos de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio 59
Tabla 22 Efectos de las variables en el rendimiento del producto sólido
Tabla 23 Análisis de varianza (ANOVA) de las variables en el rendimiento del producto
sólido
Tabla 24 Efectos de las variables en el rendimiento del producto líquido
Tabla 25 Análisis de varianza (ANOVA) de las variables en el rendimiento del producto
líquido 68
Tabla 26 Efectos de las variables en el rendimiento del producto gaseoso
Tabla 27 Análisis de varianza (ANOVA) de las variables en el rendimiento del producto
gaseoso
Tabla 28 Contenido de azufre por espectrometría XRF en el líquido de pirólisis de NFU
con tratamiento de sales de magnesio (MgCl ₂ -MgCO ₃)76
Tabla 29 Contenido de azufre por espectrometría XRF del líquido de pirólisis de NFU
sin tratamiento de sales de magnesio77
Tabla 30 Comparación del contenido de azufre en líquido de pirólisis de NFU con y sin
tratamiento de sales de magnesio77
Tabla 31 Efectos de las variables en el contenido de azufre del líquido de pirólisis 81

Tabla 32 Análisis de varianza (ANOVA) de las variables en el contenido de azufre del
líquido de pirólisis
Tabla 33 Contenido elemental del sólido char obtenido de la pirólisis de NFU mediante
sales de magnesio (MgCl ₂ y MgCO ₃)
Tabla 34 Contenido elemental del sólido char obtenido de la pirólisis de NFU mediante
sales de magnesio (MgCl ₂ y MgCO ₃)
Tabla 35 Propiedades fisicoquímicas del producto liquido de pirolisis de NFU con
tratamiento de sales de magnesio
Tabla 36 Comparación de características fisicoquímicas de productos de pirolisis de
NFU

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Reactor de Pirólisis Tipo Batch
Figura 2 Reactor de Lecho Fijo 14
Figura 3 Reactor de Lecho Burbujeante 15
Figura 4 Reactor de cono rotatorio 16
Figura 5 Reactor de Tornillo Sin Fin 17
Figura 6 Reactor de Caída Libre
Figura 7 Esquema de procedimientos para el proceso de pirólisis de NFU mediante sales
de magnesio (MgCl ₂ y MgCO ₃)
Figura 8 Operación de tamizaje de material participado de NFU
Figura 9 Deshidratación del cloruro de magnesio de grado analítico (N° CAS 10034-99-
8) en la estufa Memmert UNE 400 40
Figura 10 Cloruro de magnesio de grado analítico (Nº CAS 10034-99-8) deshidratado 40
Figura 11 Mezcla de 200 g de NFU (0.595 mm) con mezcla de sales de magnesio
(MgCl ₂ y MgCO ₃)
Figura 12 Diagrama de flujo para el proceso de pirólisis de NFU mediante sales de
magnesio (MgCl ₂ y MgCO ₃) 41
Figura 13 Diseño experimental cúbico 2 ³
Figura 14 Diagrama de bloques del proceso de pirólisis de NFU empleando sales de
magnesio
Figura 15 Montaje del reactor de pirólisis
Figura 16 Gráfico del perfil de temperatura para el proceso de pirólisis de NFU 53

Figura 17 Gráfica del efecto térmico vs tiempo en la pirólisis del NFU mediante sales de
magnesio (MgCl ₂ y MgCO ₃) 54
Figura 18 Gráfica del efecto térmico vs tiempo en la pirólisis del NFU 56
Figura 19 Diagrama de Pareto de efectos de las variables en el rendimiento del producto
sólido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio60
Figura 20 Gráfica de efectos principales de las variables en el rendimiento del producto
sólido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio63
Figura 21 Gráfica de contorno de las variables en el rendimiento del producto sólido de
pirólisis de NFU mediante sales de magnesio64
Figura 22 Diagrama de Pareto de efectos de las variables en el rendimiento del producto
líquido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio66
Figura 23 Gráfica de efectos principales de las variables en el rendimiento del producto
líquido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio69
Figura 24 Gráfica de contorno de las variables en el rendimiento del producto líquido de
pirólisis de NFU mediante sales de magnesio70
Figura 25 Diagrama de Pareto de efectos de las variables en el rendimiento del producto
gaseoso de la pirólisis de NFU mediante sales de magnesio
Figura 26 Gráfica de efectos principales de las variables en el rendimiento del producto
gaseoso de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio75
Figura 27 Contenido de azufre en el líquido de pirolisis de NFU en porcentaje
Figura 28 Diagrama de Pareto de efectos de las variables en el contenido de azufre del
líquido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio 80

GLOSARIO

- -NFU: Neumático fuera de uso
- -MgCl₂: Cloruro de magnesio
- -MgCO3: Carbonato de magnesio
- -ppm: partes por millón
- -DSO: Desulfurización oxidativa
- -DSA: Desulfurización adsortiva
- -ASTM: American Society for Testing and Materials
- -XRF: Fluorescenia de rayos X
- -%p/p: porcentaje en peso
- -pH: Potencial de hidrogeniones
- -CAS: Chemical Abstract Service
- -CaMg(CO₃)₂: Dolomita
- -CaCO3: Calcita
- -Na2CO3 y NaOH: Sales alcalinas binarias (Carbonato de sodio e hidróxido de sodio)

RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivo evaluar el contenido de azufre en el producto líquido a partir de la pirólisis de neumático fuera de uso (NFU) empleando sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃) en un reactor de lecho fijo, con el fin de establecer un método de desulfurización. El diseño experimental propuesto fue de 2³ con dos replicas, donde para todos los experimentos se consideró: Tamaño de partícula de NFU < 0.595 mm, tiempo de residencia de 150 minutos y una temperatura de operación 500 °C. Las variables del proceso considerados fueron el porcentaje en masa de sales de magnesio (5% y 10%), presión de operación (10 psi y 20 psi) y gradiente de calentamiento (7.5°C/min y 10 °C/min); y las variables analizadas fueron los rendimientos de los productos obtenidos y el contenido de azufre en el líquido de pirólisis. El mayor rendimiento del producto el sólido (10 % p/p, 20 psi y 7.5 °C/min), líquido (5 % p/p y 7.5 °C/min) y gas (10 °C/min) fueron 51.462%, 43.748 % y 20.310% respectivamente. La menor concentración de azufre (0.993 ppm) en el líquido de pirólisis fue al 10% p/p.

El análisis del contenido de azufre en el líquido de pirólisis empleando sales de magnesio (espectrometría XRF) se comparó con respecto a un líquido de pirólisis de NFU sin usar sales de magnesio; donde se evidenció una desulfurización del 22.5% y 26.3% empleando un porcentaje de fracción másica de sales de magnesio al 5 % p/p y 10 % p/p respectivamente. La comparación de estos resultados demuestra una desulfurización.

Palabras clave: Pirólisis, sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃), azufre, rendimiento y desulfurización.

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the sulfur content in the liquid product from the pyrolysis of end-of-life tires (NFU) using magnesium salts (MgCl2-MgCO3) in a fixed-bed reactor, in order to establish a desulfurization method. The proposed experimental design was 2^3 with two replicates, where for all experiments the following were considered: NFU particle size < 0.595 mm, residence time of 150 minutes and an operating temperature of 500 °C. The process variables considered were the mass percentage of magnesium salts (5% and 10%), operating pressure (10 psi and 20 psi) and heating gradient (7.5 °C/min and 10 °C/min); and the variables analyzed were the yields of the obtained products and the sulfur content in the pyrolysis liquid. The highest product yields for solids (10% w/w, 20 psi, and 7.5 °C/min), liquids (5% w/w and 7.5 °C/min), and gases (10 °C/min) were 51.462%, 43.748%, and 20.310%, respectively. The lowest sulfur concentration (0.993 ppm) in the pyrolysis liquid was at 10% w/w.

Analysis of the sulfur content in the pyrolysis liquid using magnesium salts (XRF spectrometry) was compared with that of a NFU pyrolysis liquid without the use of magnesium salts; desulfurization of 22.5% and 26.3% was observed using a mass fraction of magnesium salts at 5% w/w and 10% w/w, respectively. The comparison of these results demonstrates desulfurization.

Keywords: Keywords: Pyrolysis, magnesium salts (MgCl2-MgCO3), sulfur, yield, and desulfurization.

INTRODUCCIÓN

La presente investigación busca evaluar cómo posibilidad de solución la desulfurización presente en los combustibles líquidos que se obtienen a partir de la pirólisis térmica de neumáticos fuera de uso (NFU), a fin de emplear este combustible como fuente de energía directa en motores de combustión interna cumpliendo con el límite máximo permisible de 50 ppm de contenido de azufre, según la normativa peruana con Decreto Supremo N° 006-2022-EM (Ver anexo N° 1).

En el proceso de pirólisis de NFU se generan altas concentraciones de azufre en sus diferentes productos (sólido, líquido y gas), debido al proceso de vulcanización de los neumáticos. La disposición directa del combustible que se obtiene a partir del líquido de pirólisis de NFU para la combustión interna en el sector automotriz ocasionaría la formación de SO_x generando problemas ambientales (lluvia ácida y contaminación del aire); así como, el envenenamiento de los catalizadores que procesan las emisiones de NO_x y CO (Pretell et al., 2023).

El principal enfoque de la respectiva investigación es evaluar la reducción del contenido de azufre en el combustible líquido mediante la pirólisis térmica de NFU utilizando sales de magnesio, MgCO₃ (Carbonato de Magnesio) y MgCl₂ (Cloruro de Magnesio). En general el tratamiento térmico mediante sales posee favorable actividad para la eliminación de impurezas, otorgando al combustible líquido un mayor potencial (Tang et al., 2021).

Por ello, la desulfurización mediante el uso de sales de magnesio en la pirólisis de NFU se muestra como una alternativa de solución que permite obtener combustibles líquidos mejorando su calidad y dándole una posibilidad de lograr una economía circular.

1. CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1 Planteamiento de Problema

En la actualidad la tecnología de pirólisis del NFU está siendo cada vez más desarrollada, la producción de combustibles por este método tiene la posibilidad de satisfacer la demanda energética promoviendo una economía circular. Sin embargo, el producto resultante (especialmente el aceite) tendría que ser tratado posteriormente para ser usado como combustible de transporte como gasolina y diésel (Suffo Aguilar, 2015).

Además, Mendia Rezola (2014), reporta que el líquido de pirólisis de NFU (neumático fuera de uso) es el producto de mayor potencial. Sin embargo, su uso no se aplica directamente a motores de combustión interna, debido al elevado contenido de azufre que posee.

Según Altamirano Quio & Pro Mamani, (2023), describen la presencia de un alto contenido de azufre en el combustible líquido que se obtiene a partir de la pirólisis de NFU, sostienen que es necesario realizar el proceso de desulfuración en el combustible líquido al tratarse como el producto con mayor relevancia debido a la presencia de hidrocarburos con potencial económico.

Durante el paso de los años, el contenido de azufre presente en los combustibles viene siendo regulada con el fin de evitar la presencia de compuestos perjudiciales para la salud y el medio ambiente. El azufre es un compuesto natural del petróleo crudo y en efecto este componente se presenta en sus productos derivados, tales como la gasolina o el diésel (Suárez Cóndor, 2017).

Según Guzmán Jiménez (2013), sostiene que el azufre es considerado indeseable desde el proceso de producción en el petróleo crudo; así como, en el producto final. Debido a que influye en la corrosión durante el proceso de refinamiento y produce el envenenamiento de catalizadores dentro del proceso de reformado catalítico.

A nivel mundial los combustibles con altas concentraciones de azufre causan problemas ambientales debido a la formación de gases tóxicos en su combustión (especialmente el SO₂). Así como, la corrosión en los motores y tuberías de los vehículos (Gusukuma Higa, 2024).

Según Coro et al., (2009), reportan que la calidad de los combustibles experimenta variaciones que no son solo debido al diseño y evolución de motores ni de tecnologías desarrolladas; sino debido a la preocupante protección del medio ambiente y los daños que ocasiona en la salud humana. Además, señala que el azufre es un parámetro de suma importancia en la calidad de los combustibles.

Al igual que en el caso de Perú, diferentes países afrontan como objetivo producir combustibles con menor contenido de azufre, al no tener la infraestructura adecuada se hace frente a una problemática de realizar altas inversiones para obtener tecnologías de desulfuración y nuevos catalizadores.

1.2 Formulación del Problema

1.2.1 Problema General

 - ¿Cuál es el efecto de utilizar sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃) en la desulfurización del producto líquido de pirólisis térmica de NFU?

1.2.2 Problema Específico

- ¿Cuál es el grado de relación entre el efecto de la presión y el rendimiento de los productos
 obtenidos a partir de la pirólisis de NFU usando sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃)?

- ¿Cuál es el grado de relación entre el efecto del gradiente de calentamiento y el rendimiento de los productos obtenidos a partir de la pirólisis de NFU usando sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃)?

- ¿Cuál es la influencia de la mezcla de sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃) en la concentración del azufre en el líquido pirolítico de NFU?

 - ¿Existe una diferencia significativa en el contenido de azufre del líquido de pirólisis de neumáticos fuera de uso con y sin tratamiento utilizando sales de magnesio, según espectrometría XRF?

1.3 Justificación e importancia

La pirólisis de NFU es un proceso térmico en donde las fracciones líquidas producidas (combustible pirolítico) tienen características similares a los combustibles del diésel, gasolina o residuales. Sin embargo, estos combustibles poseen elevadas concentraciones de azufre debido a la vulcanización y aditivos de los neumáticos; para ello la desulfurización es necesaria en el mejoramiento del combustible para mitigar la contaminación ambiental (Pretell et al., 2023).

En esta investigación se busca obtener un combustible con baja concentración de azufre a partir de la pirólisis de NFU con el uso de sales de magnesio; y que permita cumplir con las especificaciones del contenido de azufre de acuerdo al Decreto Supremo DS N° 006-2022-EM (ver anexo N° 1) en el que establece que el contenido de azufre para el Diésel B5, gasolinas y gasoholes no debe ser mayor a 50 ppm (mg/kg).

De igual manera la presente investigación busca obtener el combustible pirolítico mediante el tratamiento térmico con sales de magnesio que contribuye con mejorar la calidad del combustible sin generar contaminantes al medio ambiente a partir de su combustión, logrando minimizar los óxidos de azufre que al combinarse con el agua forman la lluvia ácida.

El aceite pirolítico presenta características similares a la de los petróleos típicos peruanos (Crudo Talara-Crudo Selva) y en su destilación se obtienen mayores proporciones de cortes diésel y gasolina; y por tanto puede ser una carga procesable a una refinería de petróleo (Ramos et al., 2021).

1.3.1 *Objetivo general*

-Evaluar la desulfurización del producto líquido de pirólisis térmica de NFU utilizando sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃).

1.3.2 *Objetivos específicos*

-Determinar el efecto de la presión en el rendimiento de los productos obtenidos a partir de la pirólisis de NFU usando sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃).

-Determinar el efecto del gradiente de calentamiento en el rendimiento de los productos obtenidos a partir de la pirólisis de NFU usando sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃).

-Determinar la influencia de la mezcla de sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃) en la concentración del azufre en el líquido pirolítico.

-Comparar el contenido de azufre del líquido de pirólisis de NFU con y sin tratamiento de sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃) mediante espectrometría XRF.

2. CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

2.1.1 Antecedentes Nacionales

- En el trabajo de Altamirano Quio & Pro Mamani, (2023), denominado "Evaluación del rendimiento del reactor de pirólisis de lecho fijo, para la obtención de combustibles a partir de neumáticos fuera de uso", se planteó la evaluación del rendimiento del reactor batch para obtener combustibles a partir del proceso termoquímico de la pirólisis de neumáticos fuera de uso (NFU) utilizando las siguientes variables independientes: Tamaño de partícula de NFU, gradiente de calentamiento y temperatura de operación. Esto se realizó mediante la metodología de experimentación por pirólisis. Como resultado, da a conocer el porcentaje de rendimiento máximo del aceite pirolítico (fracción líquida) de 52.87% bajo los siguientes parámetros 0.5 mm (tamaño de partícula de NFU), 5 °C/min (gradiente de calentamiento) y 500 °C (temperatura de operación); así mismo, el porcentaje de rendimiento máximo de la fracción sólida de 43.05% y de la fracción gaseosa fue de 11.60% bajo los siguientes parámetros 1 mm (tamaño de partícula de NFU), 25 °C/min (gradiente de calentamiento) y 600 °C (temperatura de operación). Todas estas pruebas realizadas a una presión absoluta de 2.034 atm. Se concluye que la pirólisis de NFU tiene como fin recuperar combustibles sólidos, líquidos y gaseosos; además, de caracterizar los combustibles presentes en la fracción líquida mediante la destilación al vacío (ASTM D1160). Los autores recomiendan realizar pruebas para la desulfurización presente en el aceite de pirólisis.

- En el trabajo de investigación de Ramos et al., (2021), intitulado "Producción de combustibles líquidos por pirólisis al vacío de neumáticos usados", se centra su problemática en los cálculos de dimensionamiento de una planta para realizar la pirólisis en particular de una carga de NFU. Los autores tienen como objetivo determinar la calidad y rendimiento de los combustibles

líquidos a partir de la pirólisis de NFU; paralelamente se busca determinar el efecto de la temperatura, tamaño de partícula y presión de vacío en los rendimientos de la fase líquida, esto mediante la metodología con enfoque experimental y cuantitativo. Los resultados donde se obtuvieron el mejor rendimiento en el producto líquido se dieron con las siguientes condiciones: temperatura de 550 °C, presión de 30.52 kPa y un tamaño de partícula de 25x25 mm; siendo los rendimientos de producto sólido de 39.87%, producto líquido 54.32% y producto gaseoso 5.81%. Además, los autores dan a conocer que el líquido de pirólisis posee elevada cantidad de azufre, viscosidad moderada y bajo punto de inflamación; y concluyen que los líquidos luego de la destilación presentan fracciones de gasolinas y diéseles que representan el 49.60% del producto líquido y el resto es una fracción pesada mayor a 282 °C. Este producto también puede utilizarse como combustible industrial (previamente fraccionado para separar las fracciones ligeras o mezclarse con productos más pesados para que cumpla con las normativas nacionales) o como carga de una refinería de petróleo.

- En el trabajo de investigación Pretell et al., (2023), denominado "Desulfurization of Pyrolytic Fuels by Adsorption and Oxidation", se centró en la problemática del elevado contenido de azufre presente en los combustibles provenientes de la pirólisis y tiene como objetivo principal esquematizar la desulfurización de combustibles obtenidos de la pirólisis a partir de procesos de oxidación y adsorción; esto mediante la metodología con enfoque experimental y cuantitativo de desulfurización oxidativa (DSO), desulfurización adsortiva (DSA) y desulfurización combinada (DSO+DSA). El resultado obtenido para la DSO es del 9.23% de remoción de azufre en el líquido pirolítico a condiciones de 90 °C, concentración al 3% de H₂O₂ y una masa de 1.7g de FeCl₃; respecto a la DSA, las mejores condiciones de remoción de azufre en el líquido pirolítico se dan a una temperatura ambiente y con un absorbente de carbón activado, obteniéndose 27.75% y para la

desulfurización combinada (DSA+DSO) se logra la remoción de azufre en el líquido pirolítico del 55.21% en una sola etapa utilizando como oxidante el H_2O_2 (3%), 1.7g de FeCl₃ y carbón activado como lecho adsorbente. Los autores concluyen que el proceso con mayor remoción de azufre es la desulfurización combinada (DSO+DSA). Inclusive se puede remover hasta el 92.56% combinando 1 etapa de DSO más 3 etapas de DSA en comparación con los otros procesos.

2.1.2 Antecedentes Internacionales

- En el trabajo de investigación de Gao et al., (2024), intitulado "In situ desulfurization mechanism of molten salt thermal treatment for waste tires", centra su problema en la cantidad de azufre presente en los productos obtenidos en la pirólisis de neumáticos (sólido, líquido y gas). Los autores plantean como objetivo la implementación de un método de eliminación de los compuestos azufrados mediante un sistema binario de sales empleando una proporción de 20:1 (20g de sal binaria NaOH -Na₂CO₃ por cada gramo de NFU). En esta investigación se usó la metodología de desulfurización in situ de la pirólisis mediante el tratamiento térmico de sales. Los resultados mostraron que el contenido de azufre de pirólisis de sales fundidas es significativamente menor que el de la pirólisis general, desulfurizando en un rango del 37%-49% para el producto gaseoso, 19%-40% del producto líquido y 67%-84% del producto sólido. Concluyendo que a medida que aumenta la temperatura (425 °C-575 °C) la eficiencia de eliminación de azufre mejora significativamente.

- En el trabajo de investigación de Tang et al., (2021), con título "Removal of impurities from waste tire pyrolysis char using the molten salt thermal treatment" centran su problema en la eliminación de las impurezas de los neumáticos de desecho (Zn, Si, Ca y S) presente en la pirólisis. Además, la eliminación de estas impurezas otorga gran relevancia en el reciclaje del carbón. Se plantea como objetivo eliminar impurezas mediante sales fundidas (Na₂CO₃ y NaOH) con el fin de evitar la presencia de gases contaminantes y ácidos residuales. En este artículo se usó la metodología de pirólisis con sales fundidas, donde la influencia de temperaturas (350 a 450 °C) relaciona la eliminación de impurezas. Los resultados muestran que el rendimiento de eliminación es favorable al aumentar la temperatura del rango de 350 °C - 450 °C. Se concluye que las sales fundidas muestran efectividad al eliminar impurezas superiores al 70% de Azufre; y de esa forma evitar la formación de H₂S.

- En el trabajo de investigación de Recalde Rosero, (2015), bajo el nombre de "Desulfurización en situ de gas de síntesis producto de gasificación de carbón colombiano en lecho fluidizado burbujeante con sorbentes cálcicos", define como problema principal la limpieza de compuestos azufrados presentes en el gas de síntesis, que es producto del carbón sólido en un proceso de gasificación. Se plantea como objetivo desulfurizar el carbón sólido. En esta investigación se usó la captura "in situ" como método de eliminación del azufre mediante la calcinación de los siguientes sorbentes: calcita (CaCO₃), la dolomita (CaMg(CO₃)₂) y mezcla de dolomita-calcita. Los resultados muestran que el tipo de sorbente (dolomita calcinada) en el proceso de desulfurización en situ es la variable más importante. Los autores concluyen que la mejor eficiencia en la captura de azufre es del 71.67% a condiciones de 20% de dolomita calcinada y como agente gasificante el aire húmedo.

- En el trabajo de investigación de Margui et al., (2019), intitulado "A sustainable and simple energy dispersive X-ray fluorescence method for sulfur determination at trace levels in biodiesel samples via formation of biodiesel spots on a suitable solid support", define como problema la determinación de trazas azufre en combustibles alternativos (biodiesel). Se plantea como objetivo desarrollar un método simple y sostenible para determinar trazas de azufre en muestras de biodiesel. En este trabajo de investigación se usó el método de fluorescencia de rayos

X, que consiste en la inserción de muestras biodiesel sobre diferentes capas delgadas adsorbentes (filtro de fibra de vidrio, celulosa y papel) para realizar el análisis de mancha de la muestra adsorbida (biodiesel) con el fin de determinar el contenido de azufre mediante un espectrómetro de mesa XRF. Los resultados muestran un límite de cuantificación de 7 ppm utilizando las mejores condiciones de muestra (muestra de 50 µL de biodiesel en filtro de fibra de vidrio). Los autores concluyen que este método para la determinación de trazas azufre en el biodiesel resulta ser sostenible y rentable, además puede aplicarse a otros productos derivados del petróleo.

2.2 Materia Prima: Neumático Fuera de Uso (NFU)

Se refieren a los residuos sólidos del neumático usado, el cual presenta una elevada producción anual haciendo que sea una principal fuente para causar daño al medio ambiente. Los métodos de eliminación y tratamiento para estos neumáticos van desde el reciclaje del caucho hasta la eliminación en vertederos como residuos. No obstante, su degradación en estos vertederos ocasiona daños al medio ambiente debido a su composición; tales como el azufre, plomo, cadmio y zinc (Gao et al., 2022).

Como se aprecia en la tabla N° 1, el contenido de azufre presente en los NFU se debe al proceso de vulcanización (inserción de azufre en el caucho a elevadas presiones y temperaturas), debido a que este proceso otorga el incremento de la elasticidad y la reducción de la deformación, es decir que, el cuerpo retorna a su forma original posterior a una deformación por medio de una fuerza externa. Este proceso hizo posible la producción en masa de los neumáticos y adaptarlos a las crecientes necesidades de los vehículos (Olivero Carrascal, 2022).

Tabla 1

Partes por millón (ppm)
700,000.00 ppm
70,000.00 ppm
10,000.00-30,000.00 ppm
2,000.00-6,000.00 ppm
150,000.00 ppm
20,000.00 ppm
50,000.00 ppm
97.00 ppm
77.00 ppm
60.00-760.00 ppm
5.00-10.00 ppm
0.2-0.3 ppm

Caracterización química del neumático

Nota. Extraído de (Mejia Vargas, 2021).

2.3 Pirólisis térmica de NFU

Es un proceso termoquímico de una sustancia polimérica (NFU) en ausencia de oxígeno, estos compuestos poliméricos se descomponen mediante la adición de calor en moléculas de menor tamaño (Alvarado Suárez & Reyes Mosquera, 2022).

Además, Mejía Madrigal & Upegui Sosa, (2021), sostienen que la degradación térmica en la pirólisis del NFU inicia a la temperatura de 300 °C, donde las moléculas se descomponen mediante reacciones químicas de termólisis, la despolimerización y craqueo térmico.

Los parámetros en el proceso de pirólisis (temperatura, gradiente de calentamiento, presión, tamaño de partícula, tipo de reactor, catalizadores, entre otros) determinan el rendimiento y composición de los productos pirolizados (sólido, líquido y gas). Como se aprecia en la tabla N° 2, la temperatura es una variable importante en el proceso de pirólisis, este conlleva a la distribución en 3 categorías: Pirólisis lenta (Temperatura inferior a 300 °C), pirólisis media (temperatura entre 300 °C y 500 °C) y pirólisis rápida (Temperatura superior a 500 °C), (Papuga et al., 2023).

Tabla 2

Tipos de pirólisis en función a su temperatura de operación

Tipos de Pirólisis	Rango de temperatura
Pirólisis lenta	< 300 °C
Pirólisis media	$300 \ ^\circ\mathrm{C} - 500 \ ^\circ\mathrm{C}$
Pirólisis rápida	>500 °C

Nota. Extraída de (Papuga et al., 2023).

Además, los tipos de pirólisis en función del gradiente de calentamiento y temperatura de operación se clasifican en pirólisis convencional (lenta o suave), rápida y flash como se aprecia en la tabla N° 3.

Tabla 3

Tipos de pirólisis en función al gradiente de calentamiento y temperatura de operación

Tipos de pirólisis	Gradiente de calentamiento	Temperatura máxima de operación		
Pirolisis convencional	menor a 100 °C/min	600 °C		
Rápida	mayor a 100°C/min	650 °C		
Flash	mayor a 1000 °C/min	mayores a 650 °C		

Nota. Tomada de (Cones Ferrer, 1996).

2.4 Tipos de reactores de pirolisis

2.4.1 *Reactor de Pirólisis Tipo Batch*

Este reactor se distingue por tener un depósito cerrado con una superficie calefactora en la cual se colocan los materiales reactivos, como se evidencia en la figura N°1. Además, este reactor incluye un sistema de agitación mecánica en su interior para facilitar la mezcla de los reactivos durante el proceso.

Este tipo de reactor no dispone de flujos inertes que ayuden en la evacuación de los volátiles generados por la reacción, lo que puede dar lugar a reacciones secundarias formando productos no deseados que afectan el desempeño del equipo (Rodríguez López & Tunjacipa Martínez, 2023).

Figura 1





Nota. Tomada de (Rodríguez López & Tunjacipa Martínez, 2023)

2.4.2 Reactor de Lecho Fijo

Estos reactores son ampliamente utilizados en la industria debido a su eficiencia en la producción a gran escala de compuestos primarios o intermedios, como se evidencia en la figura N°2. Se caracterizan por operar de forma continua, lo cual representa una ventaja operativa, ya que no es necesario realizar procesos de separación ni regeneración del catalizador. Funcionan mediante el uso de gases y presentan una alta conversión respecto a la masa del catalizador. Además, su mantenimiento es sencillo y los costos de operación son relativamente bajos.

Para mejorar la eficiencia del proceso, es común implementar sistemas de recirculación que facilitan la reactivación del catalizador. Estos reactores operan en un rango amplio de temperaturas, que va desde los 200 °C hasta los 1200 °C, dependiendo del tipo de reacción que se lleve a cabo. (Rodríguez Lopéz & Tunjacipa Martínez, 2023)

Figura 2

Reactor de Lecho Fijo



Nota. Tomada de (Rodríguez Lopéz & Tunjacipa Martínez, 2023).

2.4.3 Reactor de Lecho Burbujeante

El reactor de lecho burbujeante es uno de los más utilizados en la obtención de aceite pirolítico, debido a su alto rendimiento, especialmente en la generación del producto líquido derivado del proceso. Este reactor consta de una cámara con arena caliente, en la cual se introduce un flujo constante de gas inerte que permite la fluidización de la arena. Además, este gas cumple una función adicional al mejorar la transferencia de calor, lo que favorece el desarrollo eficiente de las reacciones químicas al asegurar una mezcla homogénea de los materiales. En cuanto a la fuente de calor, el reactor puede calentarse mediante resistencias eléctricas, por recirculación de los gases generados en el mismo proceso, o, como se muestra en la figura N°3, a través de un sistema de calentamiento directo por combustión. (Rodríguez Lopéz & Tunjacipa Martínez, 2023)

Figura 3

Reactor de Lecho Burbujeante



Nota. Tomada de (Rodríguez Lopéz & Tunjacipa Martínez, 2023).

2.4.4 Reactor de cono rotatorio

Este tipo de reactor consiste en un recipiente vertical en el que se mantiene un lecho de materia prima (como biomasa y arena), el cual se mezcla de forma continua mediante el uso de un gas de fluidización.

El sistema emplea un cono giratorio y un medio sólido calefactor, comúnmente arena caliente, que permite la mezcla eficiente del material dentro del reactor. La fuerza centrífuga generada por la rotación del cono impulsa tanto la arena caliente como el carbón hacia las paredes superiores del reactor, tal como se ilustra en la figura N°4. Posteriormente, los productos generados

son dirigidos hacia un sistema de ciclones, donde se separa la fracción líquida y se recircula el gas no condensable.

Una de las principales ventajas de este diseño es que permite reducir significativamente la cantidad de gas utilizada en el proceso de pirólisis (Rodríguez López & Tunjacipa Martínez, 2023)

Figura 4





Nota. Tomada de (Rodríguez Lopéz & Tunjacipa Martínez, 2023)

2.4.5 Reactor de Tornillo Sin Fin

Este reactor comparte similitudes con el funcionamiento del reactor de cono rotatorio, ya que también mezcla la materia prima con un medio sólido calefactor para transferir calor a la muestra. Sin embargo, una diferencia clave es que no utiliza un gas de fluidización en el proceso.

El sistema opera dentro de un recipiente horizontal, donde un tornillo sin fin transporta y mezcla el material, que entra en contacto directo con el medio de calentamiento. Luego, los productos generados atraviesan un sistema de ciclones, en el cual se separan las fases sólida, gaseosa y líquida (producto condensado de la pirólisis). La fracción líquida es posteriormente

condensada, mientras que el gas no condensable se puede reutilizar como fuente de energía térmica, alimentando nuevamente el proceso.

Es importante destacar que, tal como se muestra en la figura 5, existe una variante tecnológica de este diseño que utiliza un sistema de doble tornillo, lo cual puede optimizar la eficiencia del mezclado y el transporte del material.

Figura 5





Nota. Tomada de (Rodríguez Lopéz & Tunjacipa Martínez, 2023)

2.4.6 Reactor de Caída Libre

Los reactores de caída libre están formados por un tubo vertical (reactor tubular), como se muestra en la Figura, a través del cual desciende la materia prima mientras es sometida a transferencia de calor, lo que permite su descomposición térmica. Al igual que el reactor de cono rotatorio, este diseño reduce la necesidad de utilizar un gas de fluidización, ya que la alimentación del material se realiza desde la parte superior del sistema.

Este tipo de reactores ha demostrado ser versátil y se ha empleado en diversos procesos, entre ellos, la gasificación del carbón. (Rodríguez López & Tunjacipa Martínez, 2023)

Figura 6

Reactor de Caída Libre



Nota. Tomada de (Rodríguez López & Tunjacipa Martínez, 2023)

2.5 Productos de Pirólisis de NFU

A partir de diferentes condiciones de operación (temperatura, velocidad de calentamiento del material, presión, tipo de reactor, tamaño de partícula, entre otros), en el proceso de pirólisis de NFU se logra obtener tres productos (sólido, líquido y gaseoso). Estos productos según sus características podrán utilizarse como combustible para producir energía o estar sujetos a otros procesos adicionales; además, los rendimientos de los productos obtenidos dependen de las condiciones de operación (Altamirano Quio & Pro Mamani, 2023).

Sólido.- Denominado también como char o carbón de pirólisis; este sólido se distribuye en una fracción orgánica rica en carbono (negro de humo) y una fracción inorgánica por los materiales añadidos dentro del proceso (Si, Zn, Ca y otros metales pesados) (Arya et al., 2020).

Además, cabe indicar que el carbón de pirólisis puede servir como portador de catalizador o adsorbente (Papuga et al., 2023).

En la tabla N° 4 se detalla el análisis elemental del char o carbón pirolítico, diferenciado por varios autores.

Tabla 4

Análisis próximo y elemental de gránulo de caucho reciclado

Referencia	(Tavera, 2015)	(Li,	(Casu,	(Martínez	(Roy,	Ponderado		
		2004)	2002)	et al.,	2005)			
				2013)				
Análisis próximo (Base seca)								
Muestra Volátil (%p/p)	6.94	7.00	11.08	7.01	7.00	7.95		
Cenizas(%p/p)	13.78	14.77	13.60	14.77	13.10	14.00		
Carbón Fijo (%p/p)	79.87	78.22	78.42	78.22	79.2	78.79		
Análisis elemental (Sin ceniza)								
C (%p/p)	92.41	94.83	95.61	94.84	94.20	94.38		
N (%p/p)	0.42	0.62	0.31	0.73	030	0.48		
Н (%р/р)	0.82	1.71	1.49	1.71	1.20	1.39		
S (%p/p)	2.57	2.83	2.59	2.83	4.20	3.00		
O (%p/p)	3.78	-	-	-	-	0.76		

Nota. Tomada de (Chivatá Trompetero & Duarte Fuentes, 2018).

Líquido.- Denominado también líquido o aceite pirolítico, es el producto más importante debido a su potencial como producto comercial. Generalmente se obtienen en mayor cantidad a comparación de los gases no condensables. Dentro de sus propiedades físicas principales del aceite pirolítico es la coloración marrón oscura (similar al petróleo crudo) cuyo poder calorífico dependiendo del NFU oscila entre un valor de 39 a 44 MJ/kg. Los líquidos pirolíticos poseen mezclas complejas de compuestos orgánicos, haciendo énfasis en los aromáticos (compuestos oxigenados y nitrogenados); así como, hidrocarburos ligeros (benceno, tolueno, xileno), (Arya et al., 2020).

En la siguiente tabla N° 5 se muestran las diferentes propiedades en el líquido de pirólisis dados por diversos autores. Se evidencia que el contenido de azufre posee un valor superior conforme a las especificaciones técnicas de combustibles en el Perú.
Tabla 5

Propiedades	Unidad	(Williams et	(Murugan et	(López et
		al., 1998)	al., 2008)	al., 2001)
Densidad 15 °C	Kg/cm ³	910	935	900
Viscosidad cinemática a 40 °C	cSt	6.2	3.2	2.81
Valor calorífico	MJ/kg	42	42.8	43.27
Punto de inflamabilidad	°C	20	43	20
Humedad	%p/p	4.6	N.A.	N.A.
Azufre	%p/p	1.45	0.95	0.6
Residuo de Carbono	%p/p	2.2	2.14	N.A.
Contenido de Aromáticos	%p/p	N.A.	64	N.A.

Propiedades del aceite de pirólisis

Nota. Tomado de (Arya et al., 2020).

El aceite pirolítico se clasifica en 2 tipos: Combustible ligero (liviano) y combustible pesado. Para clasificar el aceite pirolítico se efectúa la comparación con los crudos de petróleo (Altamirano Quio & Pro Mamani, 2023).

Gas.- Denominado también gas pirolítico, pirogas o gas de síntesis. Esta fracción corresponde a la formación de gases no condensables en el proceso de pirólisis, en general se conforma por gases de menor peso molecular como: Hidrógeno-H₂, monóxido de carbono-CO, dióxido de carbono-CO₂, metano-CH₄, eteno-C₂H₄, etano-C₂H₆, propeno-C₃H₆, propano- C₃H₈, butadieno-C₄H₆, buteno-C₄H₈, butano-C₄H₁₀ y sulfuro de hidrógeno- H₂S (Arya et al., 2020).

Esta fracción además tiene la capacidad de utilizar su poder energético dentro del mismo proceso como fuente de realimentación. El poder calorífico oscila entre 20 MJ/m³-65 MJ/m³, dependiendo de las condiciones de operación del proceso como: La temperatura, presión, gradiente de calentamiento, tipo de reactor, etc (Bolivar Rojas & Cuenca Maryoga, 2019).

2.6 Caracterización y evaluación del combustible

En el proceso de pirólisis, los rendimientos se ven condicionados por la materia prima y variables dentro del proceso; por ello es necesario mencionar las características de importancia en los productos, principalmente aquellos que son de interés en la caracterización como combustible.

A través de diferentes pruebas de laboratorio es posible caracterizar un combustible mediante sus propiedades físicas y químicas (Ramos et al., 2017).

2.6.1 Propiedades físicas

°API (American Petroleum Institute).- Los grados API son una medida que dan a

conocer el grado de densidad del petróleo o crudo en comparación con la del agua a 60 °F o 15.6 °C. Esta medida clasifica el petróleo crudo y sus productos derivados (Hidrocarburos), los cuales se distinguen en crudos ligeros o pesados (Rueda et al., 2023).

Como se aprecia en la tabla N° 6, para un crudo ligero (baja viscosidad y densidad) le corresponde valores mayores de grados API y para un crudo pesado (elevada viscosidad y densidad) le corresponde valores menores de grados API (Rueda et al., 2023).

Tabla 6

Crudo	Escala °API	Densidad (g/cm ³)
Ligero	30-40	0.87-0.83
Mediano	22-29.9	0.92-0.87
Pesado	10-21.9	1.00-0.92
Extrapesado	< 10	>1.00

Grados API del petróleo

Nota. Tomado de (Rueda et al., 2023).

Los grados API están en función de la gravedad específica o densidad relativa y estan representadas por la ecuación N° 1. Además, es determinante para caracterizar la fracción líquida (aceite pirolítico) de la pirólisis térmica de NFU (Altamirano Quio & Pro Mamani, 2023).

$$^{\circ}API = \left(\frac{141.5}{GE\left(\frac{60}{60}\circ F\right)}\right) - 131.5....(1)$$

Donde:

°API=Grados API

GE=Gravedad especifica del petróleo y el agua a 60° F

La gravedad específica o densidad relativa se calcula en la ecuación Nº 2.

$$GE\left(\frac{60}{60}\circ F\right) = \left(\frac{\rho L}{\rho agua}\right) \dots (2)$$

Donde:

 ρ_L : Densidad del aceite de pirólisis a 15.6 °C en g/cm³

 ρ_{agua} : Densidad del agua a 15.6 °C en g/cm³

Granulometría.- El objetivo del análisis granulométrico es dar a conocer la distribución de tamaño de partículas a través de muestras mediante tamices a diferentes escalas, como consecuencia se determina el tamaño de la partícula del material sólido. Este tamaño de partícula es un factor importante ya que influye dentro del proceso de pirólisis en la transferencia de calor y materia, es decir que a menor tamaño de partícula se presenta un comportamiento isotérmico siendo mayor la velocidad de reacción, en general cuanto más grande sea la partícula, menor será su velocidad reacción disminuyendo el gradiente de calentamiento (Bolivar Rojas & Cuenca Maryoga, 2019).

Para el NFU se da buena degradación térmica cuando el tamaño de partícula es menor a 5 mm, sin tener limitaciones en la transferencia de calor y masa (Bolivar Rojas & Cuenca Maryoga, 2019). *Punto de inflamabilidad.-* El punto de inflamabilidad es la medida de la temperatura mínima de una sustancia en la que los vapores generados de dicha sustancia arden al mezclarse con el aire en presencia de una fuente de ignición. Los procedimientos e instrumentos que se emplean para poder determinar el punto de inflamabilidad están estandarizados en diferentes países bajo especificaciones de las normas ASTM (Barrios Medina, 2018).

Viscosidad.- La viscosidad es un indicador relevante en los combustibles, como se sabe este parámetro cuantifica la resistencia al desplazamiento de los fluidos, el procedimiento estándar para determinar esta propiedad es la norma ASTM D7042 (Figueroa Guevara, 2020).

En particular la viscosidad cinemática resulta de la división entre viscosidad dinámica respecto densidad absoluta de la mezcla, el resultado es expresado en cm²/s (Rodríguez, 2018).

2.6.2 Propiedades químicas

Consiste en el análisis elemental de los productos sólidos y líquidos obtenidos en el proceso de pirólisis de NFU. En donde se determinan los porcentajes en peso de azufre, carbono, entre otros de cada muestra. Los autores Bolivar Rojas & Cuenca Maryoga, (2019), dan a conocer el elevado contenido de azufre en los productos obtenidos (carbón char y aceite de pirólisis) debido al efecto de la vulcanización.

Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF).- Se basa en la emisión de rayos X que sondea una determinada muestra al ser bombardeada o excitada con rayos X de elevada energía. En las capas internas de la muestra, la penetración de la radiación da como respuesta la absorción de la radiación de excitación; así como, de la fluorescencia. Esta técnica es usada ampliamente para determinar la presencia de azufre en combustibles diésel, gasolina y derivados del petróleo (Margui et al., 2019).

2.7 Desulfurización

La desulfurización es el proceso que tiene por objetivo la remoción de azufre y sus compuestos en las fracciones de hidrocarburos del petróleo o gas natural a fin de producir combustibles con bajo contenido de azufre. La concentración de este azufre en el crudo varía entre 0.1% al 8% en peso. Por ello con el tiempo se han desarrollado varios métodos y tecnologías para realizar la desulfurización; entre ellos el hidrotratamiento, oxidación, adsorción y extracción. A continuación, se describen las principales razones para realizar el proceso de desulfurización (Serefentse et al., 2019).

- Dentro del cumplimiento de la normativa en el ámbito ambiental a fin de limitar las emisiones de SO_x, los cuales producen la lluvia ácida.
- En los procesos de refinación los catalizadores son sensibles al azufre, reduciendo su actividad catalítica.
- Los equipos de refinación presentan corrosión debido a los compuestos organoazufrados en las fracciones de los hidrocarburos.

Los autores Pretell et al., (2023), mencionan que es necesario determinar un esquema de desulfurización en los combustibles que se obtienen a partir del proceso de pirólisis de NFU, este combustible pirolítico posee elevado contenido de azufre inclusive mayor que las fracciones de destilación del petróleo.

En la tabla N° 7, se muestran parámetros relevantes de las fracciones de los crudos que se producen en el Perú, el crudo liviano denominado "Talara" y el crudo pesado denominado "Selva". Se muestran sus diferentes propiedades fisicoquímicas principalmente el contenido de azufre y otras relevantes de las fracciones del crudo (Ramos et al., 2021).

Tabla 7

Darámatro	Cruc	lo Selva	Crudo Talara		
Tarametro	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Contenido de azufre (%p/p)	0.067	1.85	0.040	0.394	
Punto de Fluidez (°C)	-24	-3	-21	21	
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	42.869	44.601	41.717	46.213	
Contenido de agua (%v/v)	0.05	1.1	-	3.9	
Punto de Inflamación (°C)	-	-	62.5	62.5	
Viscosidad a 40 °C (cSt)	16.86	371	2.791	30.6	
Cenizas (%m/m)	0.009	0.021	0.001	0.13	
Densidad (g/mL)	0.8967	0.9054	-	-	

Características de los crudos peruanos (Crudo Selva y Crudo Talara)

Nota. Tomado de (Ramos et al., 2021).

2.7.1 Tipos de desulfurización en la pirólisis

En la tabla N° 8 se evidencia los diferentes tipos de desulfurización en la pirólisis.

Tabla 8

Tipos de desulfurización

Tipos	Proceso
Hidro- desulfuración	 Se realiza en presencia de un catalizador, finalmente una serie de reacciones químicas generan la eliminación de compuestos de azufre. Condiciones a 320 °C - 450 °C y 20 bar - 200 bar (hidrógeno). La eficacia depende del contacto entre el líquido y el catalizador, es decir una buena distribución de gas y líquido en el lecho del catalizador podrá realizar una adecuada desulfuración.
	 Los catalizadores comunes para este método son NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃.
Desulfurización por oxidación	 Proceso implica la conversión de compuestos que contienen azufre en sulfóxidos (unión de un oxígeno por átomo de azufre), posterior a ello en sulfonas (dos oxígenos unidos a un átomo de azufre). Condiciones a 50 °C - 100 °C. Posee dos etapas: Por oxidación en una primera etapa y en la segunda etapa por extracción/adsorción líquida.
Desulfurización por extracción	 Proceso de separación líquido-líquido. Los disolventes comúnmente utilizados son el metanol, la acetona, el polietilen glicol, etanol y disolventes a base de nitrógeno. La desulfurización en el líquido de pirólisis se debe tener una apropiada selección del disolvente (a fin de disolver los compuestos organosulfurados) y que estos sean inmiscibles. Se da a bajas condiciones de presión y temperaturas.
Desulfurización por adsorción	 Se basa en la efectividad de sorbente sólido para poder adsorber selectivamente los compuestos organosulfurados. Adsorción reactiva: Considera una reacción química entre la superficie del sorbente sólido y los compuestos organosulfurados, generando que los compuestos de azufre se conviertan en sulfuros. Adsorción física: Cuando no se altera químicamente los compuestos de azufre y la regeneración del adsorbente depende de qué tan fuerte fue la adsorción. Existen diferentes tipos de adsorbentes como sales, zeolitas, estructuras metalorgánicas, óxidos metálicos (SiO₂, Al₂O₃, etc.). Se da a bajas condiciones de presión y temperaturas.

Nota. Tomado de (Serefentse et al., 2019).

2.7.1.1 Desulfurización por adsorción in situ mediante el tratamiento térmico de sales

El método de desulfurización in situ en el proceso de pirólisis mediante el tratamiento de sales tiene por objetivo eliminar el contenido de azufre de manera sinérgica en los productos sólido, líquido y gas. Se sabe que el azufre se introdujo durante la vulcanización del caucho. Posteriormente los compuestos sulfurosos en el NFU se pueden dividir en dos grupos: Azufre inorgánico (ZnS, ZnSO₄, etc.) y azufre orgánico (azufre tiofénico, sulfonas, etc.), (Gao et al., 2024).

En el proceso de pirólisis se forma el CH₄ y el H₂ en el rango de temperaturas de 400 °C – 600 °C, paralelo con la despolimerización del caucho. Donde los radicales libres de HS⁻ generados reaccionan con los iones de la sal, esto conduce a que el azufre se adsorba en la sal (Gao et al., 2024).

La diferencia más significativa en comparación con una pirólisis tradicional es la reacción de los radicales libres de HS⁻ generados con los ZnO para la formación de ZnS, debido a su elevada afinidad. En resumen, la sal no solo reduce el contenido de azufre en los productos de pirólisis, sino que también cambia aún más la composición de azufre a un azufre más estable (tiofeno y sulfonas), (Gao et al., 2024).

2.8 Selección de sales

Respecto a la pirólisis de NFU, se han realizado estudios con diferentes sales básicas, la aplicación de sal fundida y sin fundir en la pirólisis de neumáticos puede reaccionar con el azufre formando sulfuros o sulfatos solubles, eliminando más del 70% del azufre inicial. Las sales alcalinas en general muestran una buena efectividad en la adsorción del azufre presente en forma de sulfuros inorgánicos (más del 50% del azufre total), azufre tiofénico y alifático (Tang et al., 2021).

En general el tratamiento térmico con sales puede eliminar diferentes impurezas y mejorar la calidad de los productos de pirólisis sin generar contaminantes. La tecnología propuesta de desulfuración con sales aún se encuentra en investigación teniendo como desafío la ampliación del proceso para el diseño conjunto completo del equipo y reciclaje de las sales a utilizar (Tang et al., 2021).

Las sales a utilizar para este estudio son el MgCO₃ y MgCl₂. El carbonato de magnesio es un compuesto básico de carácter alcalino, posee un color blanco y suave al tacto; y su aplicación se considera dentro de la industria del plástico, papel, pesticida, explosivos, vidrio y cerámica. Al calentarse este se disocia formando MgO (posee buena selectividad) y CO₂ (Lorenzana González, 2017).

El cloruro de magnesio es un compuesto ligeramente ácido que es delicuescente al aire húmedo, soluble en agua e incolora (Briones Martínez , 2018). Se encuentra en muchos minerales como la carnalita (KCl.MgCl₂.H₂O), en las salmueras naturales y en el agua de mar (Pradyot Patnaik, 2001). En la tabla N° 9 se muestran las propiedades físicoquímicas de ambas sales.

Tabla 9

Propiedades fisicoquímicas del MgCO₃ y del MgCl₂

Propiedades Fisicoquímicas	Valor (MgCO ₃)	Valor (MgCl ₂)
Punto de descomposición	350 °C	<300 °C
Punto de Fusión	990 °C	714 °C
Densidad	2.958 g/cm ³	2.32 g/cm ³
Masa Molar	84.31 g/mol	95.211 g/mol
Entalpia estándar de formación (ΔHf)	-261. 9 kcal/mol	-153.28 kcal/mol
Entropía (S°)	15.7 Cal/ degree mol	21.42 Cal/ degree mol
Energía liberada de formación (ΔGf)	-241.9 kcal/mol	-141.45 kcal/mol

Nota. Extraído de (Pradyot Patnaik, 2001).

2.8.1 Carbonato de Magnesio (CAS-No. 39409-82-0)

El carbonato de magnesio o carbonato básico de magnesio con Número CAS 39409-82-0 es una sal de grado analítico cuya especificación se aprecia en la tabla N° 10.

Tabla 10

Especificaciones de carbonato de magnesio (CAS-Nro. 39409-82-0)			
N° CAS	39409-82-0		
Concentración (%MgO)	40-45		
Fórmula química	MgCO ₃		
Peso molecular (g/mol)	84.35		
Densidad relativa	1.45		
pH	10.5		
Temperatura de descomposición (°C)	700		
Salubilidad	Soluble en ácidos e insoluble en		
Soluollidad	agua, etanol y acetona		
Apariencia	polvo sólido		
Color	blanco		
Olor	inodoro		
Punto de ebullición (°C)	3600		
Punto de fusión (°C)	2500		
Metales pesados (ppm)	<20		
Cl (ppm)	<700		
SO ₄ (ppm)	<3000		
As (ppm)	<2		

Especificaciones fisicoquímicas del carbonato de magnesio (CAS Nro. 39409-82-0)

Nota. Extraída de (Laboratoty reagents & fine chemicals, 2024).

2.8.2 Cloruro de Magnesio (CAS-No. 10034-99-8)

El cloruro de magnesio con Número CAS 39409-82-0 es una sal de grado analítico, cuya especificación se aprecia en la tabla N° 11.

Tabla 11

Especificaciones fisicoquímicas de Cloruro de magnesio (CAS-Nro. 10034-99-8)

Especificaciones de Cloruro de magnesio (CAS-Nro. 10034-99-8)			
N° CAS	10034-99-8		
Concentración (MgCl ₂ .6H ₂ O)	99-102 %		
Fórmula química	MgCl ₂ .6H ₂ O		
Peso molecular (g/mol)	203.30		
Densidad (g/cm3)	1.57		
pH de 5% en solución a 25 °C	4.5-7		
Temperatura de descomposición(°C)	116.7		
Apariencia	Sólido (polvo)		
Color	blanco		
Olor	inodoro		
Nitratos-NO ₃ (%)	<0.001 %		
K (%)	<0.005 %		
Sr (%)	<0.005 %		
Metales pesados	<5 %		
Fe (%)	<5 %		
Mn (%)	<5 %		
Punto de fusión (°C)	>100		
Punto de ebullición (°C)	No determinado		

Nota. Extraída de (ROTH, 2024).

2.1 Bases Teóricas

2.1.1 Presión (psi)

Dentro del proceso de pirólisis la presión influye en la calidad y en el rendimiento de los productos obtenidos (sólido, líquido y gas). Además, los gases generados bajo un aumento de presión se pueden descomponer en compuestos orgánicos pequeños a causa de reacciones secundarias. Por el contrario, una disminución de presión reduce la formación de reacciones secundarias; que conlleva a obtener mejores rendimientos en la fase gaseosa y líquida. En general, cuanto menor es la presión del proceso puede conllevar a una disminución de la temperatura reduciendo la demanda energética dentro del proceso de pirólisis (Gao et al., 2022).

2.1.2 Gradiente o velocidad de calentamiento (°C/min)

Según Rodríguez Lopéz & Tunjacipa Martínez, (2023), indica que esta variable influye en la degradación térmica; así como, en la transferencia de calor dentro del proceso de pirólisis de NFU. En general el autor concluye que a mayor gradiente de calentamiento favorece el rendimiento de gases.

Sin embargo, la variación del gradiente provoca modificaciones en la relación gas (no condensable) y líquido de pirólisis (López et al., 2009).

Los autores Altamirano Quio & Pro Mamani, (2023), señalaron que el gradiente de calentamiento tiene relevancia sobre el rendimiento de los productos obtenidos en el proceso de pirólisis convencional de NFU (sólido, líquido y gas). Además, la fase líquida ofrece un rendimiento (42.87% - 52.87%) a una gradiente de 15 °C/min y a medida que aumenta el gradiente de calentamiento hasta 25 °C/min se demostró un efecto negativo en el rendimiento de la fase líquida disminuyendo en un promedio de 2.48% y un efecto positivo en los rendimientos de la fase sólida y gaseosa.

2.1.3 Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio

Es la concentración porcentual o proporción en masa de sales de magnesio con respecto al neumático fuera de uso (Chang & Goldsby, 2013). Ver ecuación 3.

Porcentaje de fracción másica (%p/p)

$$%p/p = \frac{Wi}{Wtotal} * 100\%$$
(3)

Fuente: (Chang & Goldsby, 2013).

Wi: Masa del componente en g (Mezcla de sales de magnesio)

Wtotal: Masa total en g (Mezcla de sales de magnesio + NFU)

Las sales de magnesio al poseer elevada solubilidad permiten incrementar la alcalinidad y en efecto la eliminación del SO₂ en el proceso de desulfuración húmeda de gases de combustión (del Valle Zermeño et al., 2015).

El magnesio presenta una fuerte afinidad química con el azufre, lo que significa que, al reaccionar tiende a formar compuestos estables, como se aprecia en las ecuaciones 4, 5 y 6. (Enríquez Berciano & Tremps Guerra, 2012).

- $MgCO_3 \rightarrow MgO+CO_2$(4)
- MgO +H₂S \rightarrow MgS+H₂O.....(5)
- $MgCl_2+H_2O \rightarrow MgO+2HCl.....(6)$

Según Leung et al., (2002), mencionan que las sales de calcio y magnesio (piedra caliza-CaCO₃ y dolomita – (CaMg(CO₃)₂) poseen un efecto en la distribución de los productos de pirólisis, se encontró también que el H₂S es absorbido de forma efectiva empleando cualquiera de las dos sales. Donde la retención del azufre se dio principalmente en el producto sólido en un 57% y 6% en el producto gaseoso.

2.1.4 Rendimiento de productos de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio

El rendimiento del aceite de pirólisis (aceite o líquido pirolítico) es la cantidad de producto líquido obtenido y su obtención depende de las condiciones de operación (temperatura, gradiente de calentamiento, tipo de reactor, tamaño de partícula del NFU, entre otros). Los autores Altamirano Quio & Pro Mamani, (2023), dan a conocer que partículas de NFU con tamaño de 0.5 mm, bajos gradientes de calentamiento y una temperatura de operación de 500 °C dan como resultado mayor rendimiento de aceite pirolítico utilizando un reactor de lecho fijo.

Leung et al., (2002), reportaron que el rendimiento en un proceso de pirólisis de polvo de neumático con dolomita calcinada en comparación a una sin dolomita calcinada (ambos con una temperatura de operación de 700 °C, 800 °C y 900 °C) muestra un ligero aumento en su fracción líquida a 700 °C y 800 °C, mientras una disminución a los 900 °C. Así mismo la piedra caliza calcinada en el proceso de pirólisis de polvo de neumático muestra una tendencia similar a la dolomita. Los autores concluyen que la piedra caliza (CaCO₃) y la dolomita (CaMg(CO₃)₂) calcinada en el proceso de pirólisis de NFU influyen en los rendimientos de los productos obtenidos.

Según Altamirano Quio & Pro Mamani, (2023), el mayor rendimiento para la obtención del producto gaseoso (11.60 %), se dio a las condiciones (600 °C, 25 °C/min y 0.5 mm), donde la variable más influyente es el gradiente de calentamiento concluyendo que a medida que se aumenta el gradiente de calentamiento del gas aumenta.

Del mismo modo Martínez et al., (2013), mencionan que elevados gradientes de calentamiento conllevan a obtener menores rendimientos de productos sólido, debido a una óptima descomposición térmica del NFU.

2.1.5 Desulfurización de líquido de pirólisis

La presencia de azufre en el petróleo y sus derivados ocasionan daños ambientales y por ello se establecieron normativas en el marco nacional e internacional que al paso de los años se van haciendo más estrictas. La desulfurización es el proceso por el cual se extrae el azufre del medio (sólido, líquido y gaseoso) con el fin de mitigar los efectos que producen los compuestos azufrados (Bruno Mota, 2018).

Según Leung et al., (2002), señalaron que en los productos de pirólisis de polvo de neumático el contenido de azufre se retiene en el producto sólido, aproximadamente el 57%; mientras que en el producto gaseoso el 6%. El uso de la piedra caliza o dolomita reduce en gran medida el H₂S en el producto gaseoso. No obstante, los resultados obtenidos no solo dependen de la pirólisis y de las condiciones de reacción; sino también del tipo de neumático usado.

2.1.6 Variables en el proceso de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio

2.1.6.1 Variables independientes

-Presión (psi)

-Gradiente de calentamiento (°C/min)

-Porcentaje de fracción másica de la mezcla de sales de magnesio (%p/p)

2.1.6.2 Variables dependientes

-Rendimiento del aceite de pirólisis

-Concentración de azufre en el líquido de pirólisis

2.1.6.3 Variables intervinientes

- -Presión Atmosférica (psi)
- -Temperatura ambiente (°C)

3. CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación se realizó en los laboratorios de: Control de contaminación ambiental, de Hidrocarburos y Pirólisis; pertenecientes a la Facultad de Ingeniería de Procesos de la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco.

3.1 Tipo y Diseño de Investigación

3.1.1 Tipo de investigación

La investigación es de tipo básico, debido a que busca emplear sales de magnesio en el proceso de pirólisis con el objetivo de reducir el contenido de azufre en los productos de pirólisis, ampliando el conocimiento científico en torno a este comportamiento. (Hernández Sampieri, 2018).

3.1.2 Diseño de investigación

Se desarrolló un modelo experimental, donde se manipulan las causas de manera intencional para establecer los efectos; en este caso las variables independientes de este proceso son la presión, gradiente de calentamiento y relación de sales de magnesio. A fin de establecer el efecto en el contenido de azufre y en el rendimiento del líquido de pirólisis como variables dependientes. Se ha planteado un modelo factorial de 2³ para este diseño experimental (Hernández Sampieri, 2018).

3.1.3 Alcance de investigación

La presente investigación es de alcance explicativo porque evalúa el efecto de las variables en la desulfurización de los productos de pirólisis al emplear sales de magnesio. Y al ser un tema poco estudiado donde existe poca información y busca indagar de manera innovadora, se establece un alcance exploratorio con el fin de abrir campo para profundizar este estudio a más detalle (Hernández Sampieri, 2018).

3.1.4 Enfoque de investigación

La investigación es de enfoque cuantitativo, debido a la recolección de datos numéricos de los experimentos realizados para desarrollar el análisis y posterior a ello responder las preguntas de investigación propuesta. (Hernández Sampieri, 2018).

3.2 Muestra

La muestra está constituida por la mezcla de NFU-0.595 mm con sales de magnesio (MgCO₃-CAS Nro. 39409-82-0 y MgCl₂-CAS Nro. 10034-99-8).

3.3 Materiales

- -Cepillo metálico
- -Varilla metálica
- -Pañuelo de limpieza
- -Pinzas
- -Ligas elásticas estándar Nº 18 ALLEANZA
- -Mortero
- -Cuchara de laboratorio
- -Matraz de fondo redondo 150 ml
- -Envase de polipropileno
- -Lentes de protección personal
- -Guantes de látex y de cuero
- -Papel filtro Watman N° 42
- -Cinta teflón amarilla para gas TF-900
- -Cinta teflón para agua ¹/₂ pulgada x 0.075 x 12 mts
- -Silicona Mega Grey 999 Gasket maker

- -Arandelas de Presión de 3/8 pulgadas
- -Asbesto Ferolite 333
- -Aceite Lubricante Vistony 90 ml
- -Aislante térmico (fibra de vidrio y arcilla para horno)
- -Mascarillas con filtro para vapores orgánicos
- -Resistencia para Horno 2000 Watt
- -Probeta de 100 ml
- -Embudo de vidrio 100 mm
- -Jeringa de plástico de 10 ml
- -Alambre galvanizado Nº 16

3.4 Equipos

- -Prototipo de Reactor de pirólisis de lecho fijo
- -Prototipo de Condensación de gases
- -Mechero Bunsen
- -Sistema de regulación de Amperajes
- -Estufa Memmert UNE 400
- -Compresora de aire

3.5 Instrumentos

- -Tamices metálicos malla Nº 20 (tamizado menor a 0.854 mm) y Nº 30 (tamizado menor
- a 0.595 mm)
- -Balanza analítica EROTECH FSF-A2204B
- -Espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) marca Olympus, modelo vanta C
- -Data Logger marca PCE modelo T 800

-Amperímetro marca TESTECH PROFESIONAL

-Probador de punto de inflamación de combustibles, tipo copa cerrada Pensky Martens (Petrotest PMA 4)

-Viscosímetro Stabinger Anton Paar SVM 3000

3.6 Reactivos

-4.5 Kg de Neumático Fuera de Uso (Diferentes muestras de neumáticos) de tamaño

menores a 0.595 mm, obtenido de la empresa trituradora RECRUZ S.A.C.

-Sales de magnesio de grado analítico: MgCO₃ (500 g) y MgCl₂.6H₂O (500 g).

-Gas Portador: Gas Nitrógeno destinado a inertizar el sistema dentro del reactor previo al proceso de pirólisis.

3.7 Procedimientos

Con el fin de desarrollar los objetivos propuestos, la metodología para este proyecto experimental se desarrolla de manera general en 3 etapas, como se aprecia en la figura N° 7.

Figura 7

Esquema de procedimientos para el proceso de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃).



3.7.1 Etapa 1: Preparación de insumos

Granulometría de NFU: Se obtuvo el NFU triturado de diferentes tamaños, posterior a ello se hizo la distribución del tamaño de partícula mediante la operación de tamizaje con mallas metálicas Nº 20 (tamizado menor a 0.854 mm) y Nº 30 (tamizado menor a 0.595 mm). Ver figura

N° 8.

Figura 8

Operación de tamizaje de material participado de NFU



Análisis elemental de muestra de NFU: Posterior a la distribución del tamaño de partícula se realiza el análisis elemental mediante el analizador de espectrometría XRF, a fin de determinar el contenido de azufre como parámetro importante dentro del estudio.

Preparación de sales de magnesio: Las sales de magnesio (MgCO₃ y MgCl₂) de grado analítico previamente deben realizar un acondicionamiento antes de combinarse con la muestra de NFU, para ello se muestra el siguiente procedimiento para su preparación:

 De ambas sales, el MgCl₂ de grado analítico (N° CAS 10034-99-8) es una sal hexahidratada. Por ello, se realiza la deshidratación mediante la estufa Memmert UNE 400 (Ver figura N° 9) para eliminar el contenido de agua que posee. Esta operación se lleva a una temperatura controlada de 120 °C por un tiempo de 24 Horas.

Figura 9

Deshidratación del cloruro de magnesio de grado analítico (N° CAS 10034-99-8) en la estufa

Memmert UNE 400



- Posterior a ello, se retira el cloruro de magnesio deshidratado como se aprecia en la figura N° 10 y se procede a moler en el mortero con el fin de obtener el menor tamaño de partícula.
- Finalmente se obtiene una proporción másica al 5% y 10% de sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃) con el NFU, la mezcla resultante se aprecia en la figura N°11.

Figura 10

Cloruro de magnesio de grado analítico (Nº CAS 10034-99-8) deshidratado



Figura 11

Mezcla de 200 g de NFU (0.595 mm) con mezcla de sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃)



3.7.2 Etapa 2: Operación del reactor de pirólisis

• Se cargó la muestra de NFU (< 0.595 mm) con sal de magnesio (al 5% y 10%) en el reactor de

lecho fijo. Ver figura N° 12.

Figura 12

Diagrama de flujo para el proceso de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃)



- Posterior a ello, se cerró correctamente el reactor. Se utilizó silicona mega grey, asbesto ferolite y pernos con tuercas para la unión de las bridas con el reactor.
- Una vez cerrado el reactor se procedió a alimentar un flujo de gas de N₂ mediante la válvula
 V-1. El propósito de este proceso es inertizar el reactor; así como, el condensador de gases.
 Además, se aprovecha el N₂ para comprobar la existencia de fugas mediante la prueba de hermeticidad, se acepta la prueba cuando se mantiene constante la presión de 30 psi en el reactor y 14.5 psi en el sistema de condensación por una hora.
- Realizada la prueba de hermeticidad se liberó la presión a través de la válvula V-2 hasta establecer la presión de operación (10 psi y 20 psi) de acuerdo al diseño experimental de la tabla N° 13.
- Se procedió a cubrir el reactor con la resistencia eléctrica que va unido al aislante térmico (conformada por arcilla y fibra de vidrio) de dos cuerpos, debe verificarse el encubrimiento a fin de no tener liberación de calor.
- Posterior a ello se activó el tablero de control para empezar el tratamiento térmico del reactor que se da mediante la intensidad de corriente de las resistencias eléctricas, cuyas intensidades abarcan desde 0.1 A-1.8 A.
- Inicialmente se determinó una intensidad de corriente de 0.8 a 0.9 A para un gradiente de 7.5 °C/min y de 1.2-1.3 A para un gradiente de 10 °C/min, se reguló constantemente la intensidad de corriente para tener un gradiente homogéneo por medio de cada dimmer.
- Posterior a ello se tomó datos de temperatura mediante el instrumento datta logger cada 2 min durante todo el proceso para verificar el gradiente de calentamiento (7.5 °C/min-10 °C/min).
- Igualmente se reguló constantemente la presión de operación mediante la apertura de las válvulas V-2 y V-5 a fin de liberar los gases y mantener la presión homogénea de acuerdo al

diseño experimental mostrado en la tabla Nº 13 (10 psi o 20 psi), ello se verifica en el manómetro del reactor.

- Una vez el proceso de pirólisis alcanzó el rango de operación de temperatura (500 °C ± 25 °C).
 Esta temperatura permaneció en estado estacionario hasta alcanzar los 150 minutos; tiempo en el cual culmina el proceso de pirólisis con el fin de obtener los productos líquido, sólido y gas.
- Posteriormente el proceso cuenta con un sistema de condensación de gases (E-1 y E-2), este trabaja con agua de enfriamiento en contracorriente a 10 °C donde se obtuvo el producto líquido mediante las válvulas V-3 y V-4.
- Finalizado el proceso de pirólisis se enfrió el reactor por convección natural, una vez enfriado se desmonta el aislante térmico y las bridas para retirar el producto sólido.
- Para la limpieza del equipo se usaron paños y thinner para el siguiente experimento. Como parte de las buenas prácticas de laboratorio para realizar este trabajo se utilizaron equipos de protección personal tales como: Mascarilla de gases con filtro de carbón activado, lentes de seguridad, guantes de nitrilo, guantes térmicos, zapatos punta de acero y mandil (ver tabla N° 12).

Tabla 12

Tópico de seguridad de personal en el proceso de pirólisis

Imagen	Riesgo	Medida de control
	• Daño visual por fuga de gas o líquido a altas temperaturas.	 Uso de protección ocular o lentes de seguridad en todo el proceso de pirólisis.
	 Daños en la piel por manipulación de hidrocarburos líquidos. Lesiones por cortes, golpes y quemaduras por altas temperaturas en la manipulación del reactor. 	 Uso de guantes de nitrilo para la manipulación de hidrocarburos líquidos. Uso de guantes mecánicos y térmicos para la manipulación del reactor.
16/	 Inhalación de gases tóxicos perjudiciales para la salud. 	• Uso de mascarilla con filtro (carbón activado) para gases orgánicos durante todo el proceso.
J	 Golpes por caída de objetos 	• Uso de zapatos o botas de seguridad con punta acero
	 Exposición directa de sustancias químicas 	• Uso de mandil de laboratorio

3.7.3 Etapa 3: Medición de resultados

Mediante la ecuación N° 7 de balance general se pudo obtener la masa de cada producto de pirólisis; para el caso de pirólisis en presencia sales, catalizadores, etc. Se formula de la siguiente manera:

$$masa_{sales \ de \ magnesio} + masa_{NFU} = masa_{solido} + masa_{liquido} + masa_{gas} \dots (7)$$

Para obtener sus rendimientos se determinaron la masa del sólido y líquido; y mediante el balance de materia se determina la fracción gaseosa. Ya teniendo la masa de estos productos se obtiene el rendimiento para cada producto mediante la ecuación N° 8.

$$\% R = \frac{masa_{(solido, liquido o gas)}}{masa_{(total)}} x100\%.....(8)$$

Posteriormente el producto sólido y líquido se caracteriza mediante espectrometría XRF. Para realizar esta prueba se hace uso del espectrómetro XRF, este proceso determina el contenido de azufre en el líquido pirolítico. Del mismo modo se consiguen los datos de sus características físicoquímicas.

3.8 Diseño Experimental

La Tabla N° 13 muestra el diseño experimental de la presente investigación en la que consta de 2 niveles y 3 variables. Cada experimentación realizada varía en términos de presión, gradiente de calentamiento y porcentaje de fracción másica de sales de magnesio (MgCO₃ y MgCl₂).

Dado el diseño factorial 2^n , se comprende 2 niveles y 3 variables = 8 experimentos. Se consideró 2 réplicas para el presente estudio, haciendo un total de 16 experimentaciones.

Tabla 13

N TO	Variables inde	ependientes	Variables dependientes		
N ^o Experimentación	A= % de fracción másica de sales de Mg	B= Presión de operación (psi)	C= Gradiente de calentamiento (°C/min)	R=Rendimiento	S= Concentración de azufre
1	5	10	7.5	-	-
2	10	10	7.5	-	-
3	5	20	7.5	-	-
4	10	20	7.5	-	-
5	5	10	10	-	-
6	10	10	10	-	-
7	5	20	10	-	-
8	10	20	10	-	-

Diseño experimental

Para ello se deduce un modelo de cubo regular cuyos vértices son las 8 experimentaciones como se muestra en la figura N° 13.

Figura 13

Diseño experimental cúbico 2³



Modelo factorial cúbico

- Variables Independientes: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio (%p/p), presión de operación (psi) y gradiente de calentamiento (°C/min).
- Variables Dependientes: Rendimiento de productos de pirólisis (%) y contenido de azufre (ppm) en el líquido pirolítico.

Cada experimentación propone la siguiente interacción de variables de entrada

- Factor A: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio (5, 10 %).
- Factor B: Presión de operación (10, 20 psi)
- Factor C: Gradiente de calentamiento (7.5, 10 °C/min)

En la tabla N°14 de observa los grados de libertad según el diseño experimental

Tabla 14

Grados de libertad según el diseño experimental 2³

Efecto	Grados de libertad
Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio (A)	A-1=1
Presión de operación (B)	B-1=1
Interacción AB	(A-1)(B-1)=1
Gradiente de calentamiento (C)	C-1=1
Interacción AC	(A-1)(C-1)=1
Interacción BC	(B-1)(C-1)=1
Interacción ABC	(A-1)(B-1)(C-1)=1
Error	(ABC)(r)-1=8
Total	(ABC)(r)-1=15

Para la fiabilidad de los resultados con respecto a la medición de azufre en el líquido de pirólisis, se realizó una curva de calibración para el azufre a diferentes concentraciones (ver apéndice N°6). Mediante el espectrómetro XRF se adaptó a un sistema de medición de líquidos para la lectura correspondiente.

En la figura N°14 se presenta el diagrama de bloques del proceso de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio, considerando los siguientes parámetros de operación: Temperatura de operación (500 °C), tiempo de residencia (150 min), tamaño de partícula (<0.595 mm), masa de NFU (200 g).

Figura 14

Diagrama de bloques del proceso de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio



4. CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Preparación de insumos

4.1.1 Granulometría de NFU:

Para esta investigación se utilizó una muestra de 15 kg. de neumático triturado fuera de uso, el cual se adquirió de la empresa RECRUZ S.A.C., empresa el cual se dedica a trituración de neumáticos varios.

Teniendo originalmente el NFU triturado en diferentes tamaños, se realiza el análisis granulométrico para determinar el tamaño las partículas que conformará la muestra. Para cada experimentación se utilizó 200 g de NFU cuyo tamaño de partícula es menor a 0.595 mm.

Esta operación se realizó con dos diferentes mallas, se empieza realizando el tamizado con la malla N° 20 tomando las partículas que pasaron este filtro (diámetro menor a 0.854 mm); seguidamente estas partículas se tamizan mediante la malla N° 30, obteniendo partículas menores al diámetro de 0.595 mm.

La selección de tamaño de partícula se consideró en base a lo indicado por Altamirano Quio & Pro Mamani., (2023) el cual indica que un menor tamaño de partícula favorece el rendimiento del producto líquido.

4.1.2 Análisis elemental de muestra de NFU:

Previamente al proceso de pirólisis se realizó la caracterización química del NFU de 20 muestras, para este caso de estudio se realizó principalmente el análisis del azufre como se evidencia en la tabla N° 15.

Tabla 15

Peso de NFU (g)	%S en el NFU
200.000	2.994
200.100	3.040
200.000	2.846
200.200	3.111
200.100	3.018
200.000	3.007
200.100	3.041
200.075	3.120
200.000	3.155
200.092	3.000
200.000	3.198
200.000	2.999
200.100	2.952
200.100	3.011
200.100	3.142
200.091	3.196
200.139	3.000
200.056	3.133
200.071	3.040
200.080	3.025
	Peso de NFU (g) 200.000 200.100 200.200 200.200 200.100 200.000 200.075 200.000 200.092 200.000 200.000 200.000 200.100 200.100 200.100 200.100 200.100 200.100 200.100 200.100 200.100 200.100 200.071 200.056 200.071 200.080

Lectura del contenido de azufre de la muestra de NFU mediante espectrometría XRF

Tabla 16

Contenido de azufre promedio de la muestra de NFU

Elemento	ppm	%S	Desviación	Coeficiente	de
	(promedio)	(promedio)	estándar	variabilidad (%)
Azufre	30513	3.051	0.087	2.867	

La tabla N° 16 muestra el valor promedio del contenido de azufre de la tabla N° 15 expresado en ppm y en porcentaje (lectura obtenida por espectrometría XRF); además la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad indicando una buena precisión y consistencia de estos valores. Este valor promedio representa el contenido de azufre del mismo lote de NFU, el cual concuerda según lo indicado por (Mejia Vargas, 2021).

4.1.3 Preparación de sales de magnesio:

La selección de sales fueron MgCO₃ y MgCl₂ de acuerdo a lo indicado en el diseño experimental mostrado en la tabla N° 13, se preparó un porcentaje de relación másica de 5% y 10%. Para ello se utilizó la ecuación N° 3, donde la masa del componente es la mezcla de sales de magnesio (MgCO₃ y MgCl₂) y la masa total es la suma de la mezcla de sales de magnesio con el NFU.

Se pesaron 5.26 g de MgCl₂ y 5.26 g de MgCO₃ con el fin de obtener una mezcla de sales de magnesio de 10.53 g \pm 0.53 g. Del mismo modo se pesaron 11.11 g de cada sal con el fin de obtener una mezcla de sales de magnesio de 22.22 g \pm 1.11 g; que, al ser mezclada con el NFU se tuvo el porcentaje de fracción másica de 5% y 10%. Ver tabla N° 17.

Tabla 17

Porcentaje de fracción másica de la mezcla de sales de magnesio MgCO₃ y MgCl₂ con NFU

% fracción	Masa de cada sal		Masa total salas	Masa total
másica (MgCO3+MgCl2)	MgCO ₃	MgCl ₂	(MgCO ₃ +MgCl ₂)	(NFU+ sales)
5 %	5.26 g	5.26 g	10.53 g	210.53 g
10 %	11.11 g	11.11 g	22.22 g	222.22 g

Es importante resaltar que esta metodología se basó en lo indicado por Tang et al., (2021), el cual realizó una proporción de 1:10 (1g de sal eutéctica por cada 10 g de NFU). Además, para definir estos parámetros de porcentaje en peso se tomó en cuenta pruebas preliminares, características del diseño del reactor y del condensador de gases.

4.2 Pirólisis de NFU empleando sales de magnesio

En el proceso de la pirólisis de NFU, se realizó el montaje como se muestra en la figura N° 15, este montaje muestra: La alimentación del gas nitrógeno (1), el reactor (2), el sistema de condensación (3), el quemador de gases (4), controladores de amperaje (5) y la válvula de control de presión (6).

Figura 15

Montaje del reactor de pirólisis



4.2.1 Resultados del proceso de pirólisis usando sales de magnesio

Con el uso de la data logger en el proceso de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio, se obtuvo la temperatura ambiente y por medio de la ecuación Nº 9 se determinó el tiempo en el cual el sistema alcanzó la temperatura de operación deseada. Y por medio de la ecuación de la línea recta se desarrolló el perfil de temperatura teórico para un proceso de pirólisis como se aprecia en la figura N° 16. Este con el fin de tener un mejor control del gradiente o velocidad de calentamiento (Altamirano Quio & Pro Mamani, 2023).

$$t = \frac{\text{Top.-Tamb.}}{\nabla C} \dots \dots \dots \dots \dots (9)$$

Donde:

t, X: Tiempo de calentamiento (min)

Top.: Temperatura de operación (500 °C)

Tamb., b: Temperatura ambiente (°C)

∇C, m: Gradiente o velocidad de calentamiento (°C/min)

Figura 16

Gráfico del perfil de temperatura para el proceso de pirólisis de NFU.



Nota. Extraído de (Altamirano Quio & Pro Mamani, 2023).

En la figura N°16 se observa el perfil de temperatura (°C) vs tiempo (min) del proceso de pirólisis de NFU usando sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃). Para estos procesos se utilizó la muestra de NFU con granulometría < 0.595 mm y contenido de azufre de 3.051%. El proceso de pirólisis se llevó a cabo a una temperatura de operación de 500 °C y tiempo de residencia de 150 minutos en un reactor de lecho fijo con disposición vertical.

Figura 17



Gráfica del efecto térmico vs tiempo en la pirólisis del NFU mediante sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃)



Perfil de temperatura

Temperatura de calentamiento

40

60

100

Límite inferior

120

Temperatura de Operación

140

160

180

80

t (min)

20

Límite superior

0.00

0





Perfil de temperatura
 Temperatura de operación
 Temperatura de calentamiento

Figura 17.g) 5 % p/p-20 psi- 7.5 °C/min

• Temperatura de calentamiento Figura 17.h) 10 % p/p-20 psi- 7.5 °C/min
Figura 18

Gráfica del efecto térmico vs tiempo en la pirólisis del NFU







18.c) 20 psi -7.5 °C/min



20

40

60

80

tiempo (min)

100

120

140

160

600

500

400

Q 300

200

100

0

0



10 psi - 10 °C/min



Perfil de temperatura

Temperatura de calen

Límite Superior

Límite Inferior Temperatura de opera El control del perfil de temperatura experimental por medio del teórico permitió tener datos con un error del 5%. Del mismo modo se evaluó la pirólisis térmica del NFU con las mismas variables independientes, pero sin el uso de sales de magnesio, en el cual se aprecia en la figura Nº 18. Obteniendo como resultado el producto líquido de pirólisis en ambos escenarios sin grandes cambios significativos en su rendimiento.

Al realizar la comparación de las figuras N° 17 y las figuras N° 18 con las mismas condiciones de presión y gradiente de calentamiento, muestran un tiempo de calentamiento de 50 minutos aproximadamente a condiciones de 10 psi-10 °C/min y 20 psi-10 °C/min; y 65 minutos aproximadamente a condiciones de 10 psi-7.5°C/min y 20 psi-7.5 °C/min. Este resultado muestra el buen control de las variables del proceso de pirólisis (Presión y gradiente de calentamiento) y con ello la confiablidad de las variables respuestas (Desulfurización y rendimiento del aceite de pirólisis de NFU). En las tablas N° 18 y N° 19 se muestran los tiempos de calentamiento teórico y experimental, a fin de alcanzar la temperatura de operación deseada (500 °C) desde la temperatura ambiente, como se evidencia en el perfil de temperatura de las figuras N° 17 y 18.

Tabla 18

%p/p sales	Presión	Gradiente de calentamiento	Tiempo de calent	entamiento (min)		
	(psi)	(°C/min)	Teórico	Experimental		
5	10	10	48	49		
10	10	10	49	50		
5	20	10	48	49		
10	20	10	49	49		
5	10	7.5	65	65		
10	10	7.5	65	65		
5	20	7.5	64	64		
10	20	7.5	64	64		

Tiempo de calentamiento en la pirólisis de NFU con tratamiento de sales de magnesio

Presión	Gradiente de	Tiempo de calentamiento (min)				
(psi)	calentamiento (°C/min)	Teórico	Experimental			
10	10	49	49			
10	7.5	64	64			
20	10	49	49			
20	7.5	64	64			

Tiempo de calentamiento para la pirólisis de NFU sin tratamiento de sales de magnesio

4.3 Rendimiento de los productos de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio

En la siguiente tabla N° 20 se muestran los rendimientos de los productos de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio a diferentes condiciones de operación descrito según el diseño experimental obtenido mediante el balance de materia de los productos de pirólisis:

Tabla 20

Porcentaje de rendimiento de productos de pirolisis empleando sales de magnesio (MgCl₂ y

MgCO₃)

N°	MgCl ₂ -	Presión	Gradiente de	1ra	Réplica	(%)	2da Réplica (%)				
Experimento	$MgCO_3$ (%p/p)	(psi)	calentamiento (°C/min)	Sólido	Líquido	Gas	Sólido	Líquido	Gas		
1	5	10	7.5	46.802	42.812	10.387	46.317	43.748	9.935		
2	10	10	7.5	46.148	41.256	12.597	47.561	42.003	10.437		
3	5	20	7.5	49.932	40.945	9.123	49.063	37.796	13.142		
4	10	20	7.5	51.462	41.711	6.828	50.315	42.957	6.729		
5	5	10	10	39.924	40.394	19.682	38.181	41.639	20.181		
6	10	10	10	47.853	38.813	13.335	48.947	38.516	12.538		
7	5	20	10	45.396	41.477	13.127	44.479	42.593	12.928		
8	10	20	10	42.741	37.427	19.833	41.531	38.160	20.310		

Promedio, desviación estándar y coeficiente de variabilidad de los rendimientos de los

		Sólido			Líquido		Gas		
N° experimento	Prom (%)	DE (%)	CV (%)	Prom (%)	DE (%)	CV (%)	Prom (%)	DE (%)	CV (%)
1	28.369	0.343	1.209	43.280	0.662	1.529	10.161	0.320	3.145
2	28.293	0.999	3.531	41.630	0.528	1.269	11.517	1.527	13.262
3	31.537	0.614	1.948	39.371	2.227	5.656	11.133	2.842	25.528
4	29.096	0.811	2.788	42.334	0.881	2.081	6.779	0.070	1.033
5	30.053	1.232	4.101	42.517	1.241	2.919	19.932	0.353	1.770
6	30.196	0.774	2.562	38.665	0.210	0.543	12.937	0.564	4.356
7	29.162	0.648	2.223	42.035	0.789	1.877	13.028	0.141	1.080
8	31.526	0.856	2.714	37.794	0.518	1.371	20.072	0.337	1.680

productos de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio

Nota: Prom (promedio), DE (desviación estándar) y CV (coeficiente de variabilidad)

En la tabla N° 21, se aprecia el promedio de los rendimientos de los productos de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio; así como, la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad. Estos resultados nos demuestran una buena confiabilidad.

4.4 Influencia de las variables en el rendimiento de productos obtenidos de la pirólisis

de NFU empleando sales de magnesio

Para el análisis respecto al rendimiento de los productos se tienen como variables de entrada:

-A: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio (%p/p)

-B: Presión de operación (psi)

-C: Gradiente de calentamiento (°C/min)

Y como variables de salida el rendimiento de productos de pirólisis y la desulfurización en el líquido de pirólisis. Considerando 2 réplicas para este diseño el análisis estadístico se realiza mediante del software Minitab (versión de prueba), donde se estudiaron la influencia de las variables en el proceso de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio.

4.4.1 Influencia de las variables en el producto sólido

Teniendo los rendimientos del producto sólido, se procede a realizar el análisis de los efectos de las variables evidenciando los resultados siguientes:

Figura 19

Diagrama de Pareto de efectos de las variables en el rendimiento del producto sólido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio



En el diagrama de Pareto de la figura N° 19 se corrobora que el gradiente de calentamiento (variable C) influye en el rendimiento del producto sólido en mayor magnitud, debido a que sobrepasa la significancia de 2.31. Así mismo, la variable A posee efecto en el rendimiento del sólido y en menor magnitud la variable B.

La mayor interacción está presente en las 3 variables ABC; seguido de las interacciones AB, BC y AC que tienen efecto en el rendimiento del sólido en menor magnitud.

En la tabla N° 22 se muestran los efectos de las interacciones de las variables en el sólido char, obtenido de la pirólisis e NFU mediante sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃)

Tabla 22

Efectos de las variables en el rendimiento del producto sólido

Término	Efecto
A: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio	2.058
B: Presión	1.648
C: Gradiente de calentamiento	-4.819
A*B	-2.763
A*C	1.215
B*C	-1.838
A*B*C	-3.311

En la tabla N° 22 se aprecia un efecto positivo con respecto a la variable A (porcentaje de fracción másica de sales de magnesio), esto quiere decir que a medida que se aumenta el porcentaje de fracción másica de 5% a 10% el rendimiento del sólido aumenta en promedio de 2.058 %. Además, para la presión se aprecia un efecto positivo, indicando un aumento de rendimiento en el

sólido de 1.648% en promedio al aumentar la presión de 10 psi a 20 psi; y se evidencia un efecto negativo en el gradiente de calentamiento, esto quiere decir que disminuye el rendimiento del sólido en 4.819 % al aumentar el gradiente de calentamiento de 7.5°C/min a 15°C/min.

Tabla 23

Análisis de varianza (ANOVA) de las variables en el rendimiento del producto sólido

Fuente	GL GL cuadrado		Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Modelo	7	214.498	30.643	45.210	0
A: Porcentaje de fracción másica					
de sales de magnesio	1	16.939	16.939	24.990	0.001
B: Presión de operación	1	10.868	10.868	16.040	0.004
C : Gradiente de calentamiento	1	92.873	92.873	137.030	0
A*B	1	30.542	30.542	45.060	0
A*C	1	5.906	5.906	8.710	0.018
B*C	1	13.509	13.509	19.930	0.002
A*B*C	1	43.862	43.862	64.720	0
Error	8	5.422	0.678		
Total	15	219.920			

Nota. Variables A (% de fracción másica de sales de magnesio), B (presión) y C (Gradiente de calentamiento).

En el análisis de varianza en la tabla N° 23 se muestran los valores F y P, los cuales indican si existe efecto de las variables e interacciones en el rendimiento del producto sólido. Se muestra que los valores F en general tienen significancia mayor a 5.32, esto confirma la existencia de efectos entre las variables principales e iteraciones para obtener el rendimiento del producto sólido. De igual manera respecto a los valores de P menores al 0.05, confirma que las variables e interacciones entre ellas si tienen efecto en el rendimiento del sólido. Mediante el análisis de regresión se determinó el modelo matemático ajustado que permite obtener las condiciones de relación de las variables (A, B y C), con un coeficiente de determinación R^2 de 95.38%, expresado a través de la ecuación N° 10.

Este modelo es válido para el rango de fracción másica de sales de magnesio del 5 al 10%, presión de operación de 10 a 20 psi y un gradiente de calentamiento de 7.5 a 10 °C/min.

La ecuación de modelo matemático es:

 $\% R_{S} = 142.7 - 13.54A - 4.674B - 13.10C + 0.817AB + 1.784AC + 0.648B - 0.648B -$

0.1060*ABC*.....(10)

Donde:

A: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio (%p/p)

B: Presión (psi)

C: Gradiente de calentamiento (°C/min)

 $%R_S$: Porcentaje de rendimiento del sólido

Figura 20

Gráfica de efectos principales de las variables en el rendimiento del producto sólido de pirólisis





Nota. "y sólido" es el porcentaje de rendimiento del sólido

En la figura N° 20 se muestran las mejores condiciones para obtener el mayor rendimiento del producto sólido con un nivel de confianza de 95%. El mejor resultado se da utilizando un porcentaje de fracción másica de sales de magnesio al 10%, presión de operación de 20 psi y un gradiente de 7.5 °C/min.

Figura 21

Gráfica de contorno de las variables en el rendimiento del producto sólido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio







21.c) Rendimiento del sólido vs AC

Nota. "y sólido" es el porcentaje de rendimiento del sólido

De acuerdo a las gráficas de contorno pertenecientes a la figura N° 21 se observan que el gradiente de calentamiento tiene mayor variación comparado con la relación de sales y presión de





operación, siendo el gradiente de calentamiento la variable más importante para el rendimiento del sólido.

Según Martínez et al., (2013), indican que una baja tasa de calentamiento genera una restricción en la transferencia de calor dentro de la partícula, es decir, se genera mayor rendimiento de sólido. Esto se corrobora con el análisis obtenido el cual indica que a menor gradiente de calentamiento (7.5 °C/min) respecto a 10 °C/min, se obtiene el mayor rendimiento de sólido mostrando que a 7.5 °C/min se realiza una degradación térmica más lenta en la partícula de NFU.

Según Tang et al., (2018), el tratamiento térmico de sales se encuentra aún en estudio debido a que es necesario realizar la separación eficiente de sales del carbón de pirólisis con el fin de reutilizar posteriormente el carbón de pirólisis en un proceso industrial; además, el rendimiento del producto sólido (portador) se ve afectado por estas sales.

Lo anteriormente indicado se corrobora con los resultados, verificando que la relación de sales tiene efecto en la formación de sólidos, por ello es necesario realizar un tratamiento o separación. En general, una mayor relación de sales aumenta el rendimiento del producto sólido.

4.4.2 Influencia de las variables en el producto líquido

En el siguiente análisis se procede a evaluar los efectos de las variables para el rendimiento del producto líquido.

Figura 22

Diagrama de Pareto de efectos de las variables en el rendimiento del producto líquido de pirólisis



de NFU mediante sales de magnesio

La figura N° 22 respecto al diagrama de Pareto muestra que la variable C tiene mayor efecto en el rendimiento del producto líquido y en menor magnitud la variable A; la variable B no tiene efecto en el rendimiento del producto líquido. Además, respecto a las interacciones se aprecia que la interacción AC tiene mayor efecto en el rendimiento del producto líquido y en menor efecto la interacción ABC.

Como se muestra, la presión de operación de 10 a 20 psi, no ejerce un efecto sobre el rendimiento del producto líquido. Esto puede explicarse por la naturaleza predominantemente térmica del proceso, en el cual la temperatura juega un rol más determinante en la formación de aceites pirolíticos, más que la presión. Además, al trabajar en un rango de presiones moderadas como en este caso, al no ser suficientemente amplios ni elevados no alteran sustancialmente las rutas de descomposición térmica o provocar reacciones secundarias.

En la tabla N° 24 se evidencian los efectos de las interacciones de las variables en el líquido, obtenido de la pirolisis de NFU mediante sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃).

Tabla 24

Efectos de las variables en el rendimiento del producto líquido

Término	Efecto
A: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio	-1.320
C: Gradiente de calentamiento	-1.776
A*C	-1.977
A*B*C	-1.626

En la tabla de N° 24 se muestra la relación de efecto de las variables respecto al rendimiento del producto líquido. La variable A (porcentaje de proporción másica de sales) presenta un efecto negativo, es decir el rendimiento disminuye en 1.32 % al aumentar el porcentaje de proporción másica de 5% al 10% y la variable C posee un efecto negativo en el rendimiento del producto líquido en promedio de 1.776% al aumentar el gradiente de calentamiento de 7.5 °C/min a 10 °C/min.

Respecto a la interacción AC, indica un efecto negativo presentando una disminución del 1.977% en el rendimiento del producto líquido y la interacción de las 3 variables (ABC) muestra un efecto negativo, esto se debe a que el rendimiento líquido disminuye en 1.626%.

Fuente	GI	Sumatoria	Cuadrado	Valor F	Valor P	
i dente	UL	de cuadrado	medio	v alor 1		
A: Porcentaje de fracción						
másica de sales de magnesio	1	6.972	6.972	6.830	0.031	
C: Gradiente de calentamiento	1	12.619	12.619	12.370	0.008	
A*C	1	15.632	15.632	15.320	0.004	
A*B*C	1	10.573	10.573	10.360	0.012	
Error	8	8.163	1.020			
Total	15	60.960				

Análisis de varianza (ANOVA) de las variables en el rendimiento del producto líquido

Nota. Variables A (% de fracción másica de sales de magnesio), B (presión) y C (\overline{Gra} diente de calentamiento).

En la tabla N° 25 se aprecia el análisis de varianza en donde se muestran los valores F y P, los cuales indican si existe o no efecto de las variables e interacciones en el rendimiento del producto líquido. Los valores F mayores a 5.32 y valores P menores a 0.05 indican la existencia de efecto de la variable en el rendimiento del producto líquido.

Las variables A y C e interacciones AC y ABC son mayores a los valores de significancia F, confirmando también la existencia del efecto en el rendimiento del producto líquido, las demás variables e interacciones no se consideran como efecto en el rendimiento.

La ecuación N° 11, muestra la relación de las variables e interacciones el cual puede determinar las mejores condiciones para obtener el mayor rendimiento del producto líquido, estableciendo un coeficiente de determinación del R^2 74.89% como ajuste de ecuación.

Este modelo es válido para el rango de fracción másica de sales de magnesio del 5 al 10%, presión de operación de 10 a 20 psi y un gradiente de calentamiento de 7.5 a 10 °C/min.

Esta ecuación del modelo matemático es:

 $\% R_L = 92.4 - 4.73A - 4.28B - 5.20C + 0.482AB + 0.464AC + 0.457BC - 0.487BC - 0.487$

0.0520*ABC*.....(11)

Donde:

A: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio (%p/p)

B: Presión (psi)

C: Gradiente de calentamiento (°C/min)

 $%R_L$: Porcentaje de rendimiento del líquido

Figura 23

Gráfica de efectos principales de las variables en el rendimiento del producto líquido de pirólisis

de NFU mediante sales de magnesio





En la figura N° 23 se muestran las mejores condiciones para obtener el mayor rendimiento del producto líquido con un nivel de confianza de 75%, utilizando un porcentaje de fracción másica de sales de magnesio al 5% y un gradiente de calentamiento de 7.5 °C/min.

Figura 24

Gráfica de contorno de las variables en el rendimiento del producto líquido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio



De acuerdo a las gráficas de contorno de la figura N° 24 se observan que el gradiente de calentamiento tiene mayor variación comparado con el porcentaje de fracción másica de sales de magnesio, siendo el gradiente de calentamiento la variable principal más importante para el rendimiento del líquido.

Según Martínez et al., (2013) explican que mayores velocidades de calentamiento promueve mayor formación de volátiles, es decir, una mayor fracción de gas. Por ello para la mayor formación de la fracción líquida debe minimizarse el gradiente de calentamiento considerando el diseño del reactor y tiempo de residencia de la materia prima. Esto corrobora los resultados obtenidos, el cual demuestra que el gradiente de calentamiento posee un efecto negativo en el rendimiento del producto líquido.

Según los resultados las variables de mayor influencia son A (% de fracción másica de sales de magnesio) y C (gradiente de calentamiento), mientras que la presión no tiene efecto en el rendimiento del producto líquido.

Según Martínez et al., (2013), la presión de operación está relacionada con el tipo de pirólisis y diseño del reactor, para este caso de estudio se trabajó dentro de los parámetros establecidos de una pirólisis convencional variando presión de operación de 10 a 20 psi, según los resultados este no tuvo efecto en el rendimiento del producto líquido.

Otros estudios como el de Ramos et al., (2021), denominado "Producción de Combustibles Líquidos por Pirólisis al Vacío de Neumáticos Usados" muestran una variación mínima de rendimiento líquido a diferentes presiones 30.52 kPa a 33.19 kPa siendo la variación máxima del 4%.

Según Aydın & Ilkılıç, (2012), las condiciones óptimas para obtener el mejor rendimiento del combustible líquido en la pirólisis de NFU fue empleando una proporción de compuestos de calcio al 5% (CaO-Ca(OH)₂) con respecto al 10% y 15%; todo este proceso a una temperatura de 500 °C, mismas condiciones en las que se obtuvo el mejor rendimiento líquido en este estudio.

Finalmente, el incremento de la relación de sales afecta negativamente el rendimiento del líquido, esto se podría deberse a una acción inhibidora de las sales de magnesio pudiendo detener la reacción de craqueo dejando cadenas de polímeros en la fase sólida, este efecto está respaldado por los autores Wang et al., (2015), donde menciona las siguientes reacciones inhibidoras. Ver ecuación 12, 13, 14 y 15:

- RCHO + MgCl₂ \rightarrow RCHO. MgCl₂(12)
- Radical Metilo + MgCl2 \rightarrow CH₃ MgCl₂....(13)

• $R-C \equiv N + MgCl_2 \rightarrow R - C \equiv N. MgCl_2.....(15)$

4.4.3 Influencia de las variables en el producto gaseoso

En el siguiente análisis se procede a evaluar los efectos de las variables para el rendimiento del producto gaseoso.

Figura 25

Diagrama de Pareto de efectos de las variables en el rendimiento del producto gaseoso de la pirólisis de NFU mediante sales de magnesio



La figura N° 25 respecto al diagrama de Pareto muestra el nivel de efecto. La variable C posee mayor efecto en el rendimiento del producto gaseoso debido a que sobrepasa el límite de significancia, seguido de la interacción ABC como segundo efecto importante y finalmente la interacción AB; todos ellos sobrepasan el límite de significancia por lo que posee efecto en el rendimiento, especialmente C (gradiente de calentamiento-°C/min). Las variable B y A junto con las interacciones BC Y AC no sobrepasan el límite de significancia.

Efectos de las variables en el rendimiento del producto gaseoso

Término	Efecto
C: Gradiente de calentamiento	6.595
A*B	2.082
A*B*C	4.937

En la tabla N° 26 se muestra el efecto de las variables con respecto al rendimiento del gas. El cual para el gradiente de calentamiento muestra un efecto positivo, esto quiere decir que al aumentar el gradiente de calentamiento de 7.5 °C/min a 10 °C/min el rendimiento de gas aumenta en promedio 6.595%. La interacción de AB y ABC muestran un efecto positivo en el rendimiento del producto gaseoso.

Tabla 27

Análisis de varianza (ANOVA) de las variables en el rendimiento del producto gaseoso

Enerte	CI	Sumatoria de	Cuadrado	Valar E	Valor
Fuence	GL	cuadrado	medio	valor r	Р
Modelo	7	300.425	42.918	30.960	0
C: Gradiente de calentamiento	1	173.960	173.960	125.500	0
A*B	1	17.343	17.343	12.510	0.008
A*B*C	1	97.503	97.503	70.340	0
Error	8	11.089	1.386		

Nota. Variables A (% de fracción másica de sales de magnesio), B (presión) y C (Gradiente de calentamiento).

En la tabla N° 27 se evidencia el análisis de varianza (ANOVA), donde el gradiente de calentamiento (C) posee un valor F mayor a 5.32, en el cual se establece la existencia de la variable C (gradiente de calentamiento) en el rendimiento gaseoso. El mismo análisis se puede confirmar

para los valores de P, los cuales deben ser menores a 0.05 para establecer la existencia. Para la interacción AB (% de fracción másica de sales de magnesio y presión) y ABC (% de fracción másica de sales de magnesio, presión y gradiente de calentamiento) el valor F es mayor a 5.32.

Mediante el análisis de regresión se determina el modelo matemático expresado mediante la ecuación N° 16 que permite obtener las mejores condiciones de relación de las variables: % de fracción másica de sales de magnesio, presión de operación y gradiente de calentamiento para obtener el mayor rendimiento del producto gaseoso, con un coeficiente de determinación R² del 93.33%, validando el buen ajuste de la ecuación.

Este modelo es válido para el rango de fracción másica de sales de magnesio del 5 al 10%, presión de operación de 10 a 20 psi y un gradiente de calentamiento de 7.5 a 10 °C/min.

Esta ecuación es la siguiente:

 $\% R_G = -135.1 + 18.27A + 8.96B + 18.30C - 1.299AB - 2.248AC - 1.105BC + 0.1580ABC......(16)$

Donde:

A: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio

B: Presión (psi)

C: Gradiente de calentamiento (°C/min)

 $%R_G$: Porcentaje de rendimiento del gas

Figura 26

Gráfica de efectos principales de las variables en el rendimiento del producto gaseoso de pirólisis





En la figura N° 26 se evidencia la gráfica de los efectos principales como la relación de sales de magnesio (A), presión (B) y gradiente de calentamiento (C). Se observa que el mejor resultado del rendimiento del producto gaseoso se da utilizando un gradiente de calentamiento de 10° C/min; además de ser la variable de mayor efecto. Las variables A y B no presentan efecto.

Según Gao et al., (2022), mencionan que gradientes o velocidades de calentamiento altas mejoran la distribución del calor en el área superficial de las partículas de NFU; además que promueven el aumento de los volátiles, es decir una mayor fracción gaseosa.

4.4.4 Efecto de sales en el contenido de azufre del líquido de pirólisis

El análisis del contenido de azufre del producto líquido de pirólisis de NFU utilizando concentraciones de 5%-10% de fracción másica de sales de magnesio (MgCO₃ y MgCl₂) se comparó con el producto líquido obtenido de un proceso de pirólisis de NFU sin utilizar sales magnesio. En las tablas N° 28 y N° 29 se muestran las concentraciones de azufre del líquido de pirólisis de NFU con y sin tratamiento de sales obtenidas en la experimentación por espectrometría XRF a fin de evidenciar la reducción de azufre.

Contenido de azufre por espectrometría XRF en el líquido de pirólisis de NFU con tratamiento de sales de magnesio (MgCl₂-MgCO₃)

MaCh-		Cradiente de					Concer	ntración	ı de azu	ıfre (%)			
MgCO2	Presión				1ra r	éplica					2da re	éplica		
$(0/\pi/\pi)$	(psi)					D	DE	CV	т		111	D	DE	CV
(%p/p)		(°C/min)	1	11	111	(%) (%)	1	11	111	TTOIICUIO	(%)	(%)		
5	10	7.5	1.094	1.050	1.116	1.086	0.034	3.131	1.115	1.099	1.081	1.098	0.017	1.548
10	10	7.5	1.048	0.986	1.086	1.040	0.051	4.904	1.019	1.018	1.064	1.033	0.026	2.517
5	20	7.5	1.048	1.062	1.072	1.060	0.012	1.132	1.105	1.045	1.066	1.072	0.030	2.799
10	20	7.5	0.980	1.085	1.028	1.031	0.053	5.141	1.091	0.977	0.995	1.021	0.061	5.975
5	10	10	1.061	1.125	1.070	1.085	0.035	3.226	1.149	1.135	1.075	1.119	0.039	3.485
10	10	10	1.030	1.065	1.054	1.049	0.018	1.716	1.007	0.992	0.980	0.993	0.014	1.410
5	20	10	1.060	1.094	1.048	1.067	0.024	2.249	1.006	1.109	1.061	1.058	0.052	4.915
10	20	10	1.023	1.065	1.004	1.030	0.031	3.010	0.982	1.063	1.049	1.031	0.043	4.171

Nota: DE (Desviación estándar) y CV (Coeficiente de variabilidad).

		Gradiente de						
N° de prueba	Presión (psi)	calentamiento (°C/min)	I	П	Ш	Promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variabilidad (%)
1	10	7.5	1.341	1.432	1.355	1.376	0.049	3.561
2	10	10	1.264	1.395	1.486	1.381	0.112	8.110
3	20	7.5	1.394	1.423	1.391	1.402	0.018	1.284
4	20	10	1.491	1.405	1.368	1.421	0.063	4.433

Contenido de azufre por espectrometría XRF del líquido de pirólisis de NFU sin tratamiento de sales de magnesio

Por medio de la tabla N° 30 se aprecia la comparación del contenido de azufre en los

líquidos de pirólisis de NFU con tratamiento de sales de magnesio y sin tratamiento de sales.

Tabla 30

Comparación del contenido de azufre en líquido de pirólisis de NFU con y sin tratamiento de sales de magnesio.

			Contenido de azufre en el líquido de pirólisis de			
Numero de prueba		Gradiente de	NFU (%)			
	Presión (psi)	calentamiento	Sin	Con tratamiento	Con tratamiento	
		(°C/min)	tratamiento	de sales	de sales	
			de sales	(al 5%)	(al 10%)	
1	10	7.5	1.376	1.092	1.037	
2	20	7.5	1.402	1.066	1.026	
3	10	10	1.381	1.102	1.021	
4	20	10	1.421	1.063	1.031	
	V	Valor Promedio	1.395	1.081	1.029	

A partir de la tabla N°30 representado en la figura N°27 respecto a la desulfurización del líquido de pirólisis de NFU se puede concluir lo siguiente:

Figura 27

Contenido de azufre en el líquido de pirolisis de NFU en porcentaje



-El líquido de pirólisis al 5% de fracción másica de sales de magnesio presenta una variación en promedio 3140 ppm (0.3140%), correspondiente a un 22.53% de desulfurización. Este resultado se obtuvo realizando la diferencia de los valores promedio del contenido de azufre de con tratamiento de sales al 5% (1.081%) y sin tratamiento de sales (1.395%).

-El líquido de pirólisis al 10% de fracción másica de sales de magnesio presenta una variación en promedio 3670 ppm (0.3670%), correspondiente a un 26.29% de desulfurización. Este resultado se obtuvo realizando la diferencia de los valores promedio del contenido de azufre de con tratamiento de sales al 10% (1.029%) y sin tratamiento de sales (1.395%).

-Para el líquido de pirólisis con tratamiento de sales de magnesio al 5% p/p con respecto al 10% p/p presenta en promedio 520 ppm (0.052%) de desulfurización. Este resultado se obtuvo realizando la diferencia de los valores promedio del contenido de azufre de con tratamiento de sales al 5% (1.081%) y al 10% (1.029%).

Según los autores Aydın & Ilkılıç, (2012), indicaron que al utilizar diferentes compuestos de calcio como el CaO y Ca(OH)₂ empleando una proporción óptima del 5% en el proceso de pirólisis de NFU, consiguieron reducir el contenido de azufre en un 34.25%. Los autores mencionan que la reducción del azufre fue más lenta al aumentar la relación de compuestos de calcio a más del 5%.

Estos resultados confirman que el uso de sales de magnesio contribuye a la reducción del contenido de azufre en el producto líquido. Al emplear una fracción másica del 5 % de sales, se logró una disminución del 22.53 % en el contenido de azufre. Al incrementar esta proporción al 10 %, la desulfurización alcanzó el 26.3 %, lo que representa una mejora del 3.76 %. Sin embargo, este incremento no refleja una variación significativa, lo que sugiere un efecto limitado del aumento en la relación de sales sobre la eficiencia del proceso de desulfurización.

4.4.5 Influencia de las variables en el contenido de azufre del líquido de pirólisis de NFU mediante sales de magnesio

En el siguiente análisis se procede a evaluar los efectos de las variables en el contenido de azufre del producto líquido.

Figura 28

Diagrama de Pareto de efectos de las variables en el contenido de azufre del líquido de pirólisis



de NFU mediante sales de magnesio

La figura N° 28 respecto al diagrama de Pareto muestra el nivel de efecto. La variable A (%p/p de sales de magnesio) sobrepasa el límite de significancia por lo que posee efecto desulfurizador en el líquido de pirólisis de NFU.

Las variable B y C no tienen influencia en el contenido de azufre, lo mismo ocurre con las interacciones. En la tabla N° 31 se muestra el efecto de las variables con respecto al contenido de azufre en el líquido de pirólisis. El cual para el porcentaje de fracción másica de sales de magnesio (%p/p) se aprecia un efecto negativo, esto quiere decir que para el aumento del %p/p de sales de magnesio de 5% al 10% el contenido de azufre en el líquido de pirólisis disminuye en un promedio de 0.052%.

Efectos de las variables en el contenido de azufre del líquido de pirólisis

Término	Efecto
A: Relación de sales	-0.052

El análisis de varianza (ANOVA) se evidencia en la tabla N° 32, donde se da a conocer los valores F y P del análisis de las variables en el contenido de azufre del líquido de pirólisis mediante sales de magnesio.

Tabla 32

Análisis de varianza (ANOVA) de las variables en el contenido de azufre del líquido de pirólisis

Fuente	GL	Sumatoria de cuadrado	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Modelo	7	0.013471	0.001924	6.32	0.009
A: % de fracción másica de					
sales de magnesio	1	0.010938	0.010938	35.93	0
Error	8	0.002435	0.000304		
Total	15	0.015906			

En la tabla N° 32 se evidencia que la variable A (%p/p de sales de magnesio) posee un valor F mayor a 5.32, lo que establece su significancia en la variable respuesta (contenido de azufre en el líquido de pirólisis de NFU) al igual que el valor P (menor a 0.05).

Mediante el análisis de regresión se determina el modelo matemático expresado mediante la ecuación N° 17 que puede permitir obtener las mejores condiciones de relación de las variables (porcentaje de fracción másica de sales de magnesio, presión de operación y gradiente de calentamiento) para obtener la mayor desulfurización en el líquido de pirólisis de NFU, con un coeficiente de determinación ajustado R² del 71.30%. Este modelo es válido para el rango de fracción másica de sales de magnesio del 5 al 10%, presión de operación de 10 a 20 psi y un gradiente de calentamiento de 7.5 a 10 °C/min

Esta ecuación es la siguiente:

 $\% S_L = 0.941 + 0.0214A + 0.0100B + 0.0331C - 0.00172AB - 0.00475AC - 0.0047$

0.00189BC + 0.000271ABC...... (17)

Donde:

A: Porcentaje de fracción másica de sales de magnesio

B: Presión (psi)

C: Gradiente de calentamiento (°C/min)

%SL: Porcentaje de contenido de azufre en el líquido de pirólisis

4.5 Caracterización fisicoquímica de productos

4.5.1 Caracterización del producto sólido

El producto sólido de NFU o sólido char. Previo a su análisis elemental por medio del analizador XRF, el sólido char es triturado para su homogenización y de esa forma obtener su contenido elemental. En la tabla N° 33 y N° 34 se muestra el contenido elemental del sólido char obtenido de la pirólisis de NFU con tratamiento de sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃).

Contenido elemental del sólido char obtenido de la pirólisis de NFU mediante sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃)

	A: 5 % p/p	A: 10 % p/p	A:5 % p/p	A: 10 % p/p	
Elemento	B: 10 psi	B: 10 psi	B: 20 psi	B: 20 psi	
	C: 10°C/min	C: 10 °C/min	C: 10 °C/min	C: 10 °C/min	
EL	78.800 %	74.260 %	79.820 %	67.97 0%	
S	3.777%	3.207 %	3.604 %	3.615%	
Mg	9.627%	16.377 %	9.967 %	17.447 %	
Fe	1626 ppm	1627 ppm	5.660%	2276 ppm	
Zn	5.772 %	4.866 %	5.423 %	5.342 %	
Si	3.628 %	3.374 %	4.013 %	4.331 %	

Nota. La composición elemental de C (carbono), H (Hidrogeno), O (oxigeno) y N (nitrógeno) esta denominado como Elemento Ligero (EL).

Tabla 34

Contenido elemental del sólido char obtenido de la pirólisis de NFU mediante sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃)

Elemento	A: 5 % p/p B: 10 psi C: 7.5 °C/min	A: 10 % p/p B: 10 psi C: 7.5 °C/min	A: 5 % p/p B: 20 psi C: 7.5 °C/min	A: 10 % p/p B: 20 psi C: 7.5 °C/min
EL	72.490 %	69.370 %	78.860 %	66.140 %
S	3.402 %	3.613 %	3.245 %	3.352 %
Mg	10.067 %	16.723 %	9.163 %	16.353 %
Fe	2180 ppm	1423 ppm	1420 ppm	2023 ppm
Zn	5.272 %	5.624 %	4.280 %	5.244 %
Si	4.628 %	3.744 %	3.684 %	4.299 %

Nota. La composición elemental de C (carbono), H (Hidrogeno), O (oxigeno) y N (nitrógeno) esta denominado como Elemento Ligero (EL).

Cabe recalcar que el elemento ligero (predomina el 90 % de carbono) de las tablas N° 33 y N° 34 representan la composición de mayor cantidad en la caracterización química del sólido char proveniente de la pirólisis de NFU mediante sales de magnesio.

Además, se aprecia que la concentración de magnesio en el sólido char para las condiciones realizadas de 5% p/p y 10% p/p de mezcla de sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃) se encuentran en el rango de 9.163%-10.067% y 16.353%-17.447% respectivamente.

4.5.2 Caracterización del producto líquido

Luego de obtener el combustible líquido a las condiciones establecidas, se determinaron las propiedades fisicoquímicas del producto como se aprecia en la tabla N° 35. El líquido obtenido luego de la pirólisis de NFU empleando sales de magnesio posee un color oscuro, similar al crudo de petróleo, la caracterización se realizó fundamentalmente usando estándares ASTM.

Según el grado API determinado se puede clasificar como un crudo mediano, según la viscosidad obtenida este crudo al destilarlo puede utilizarse como combustible para el uso en los motores diésel y respecto al punto de inflamabilidad es considerado muy inflamable por lo que necesita un manejo seguro y controlado (Speight, 2015).

Propiedades fisicoquímicas del producto liquido de pirolisis de NFU con tratamiento de sales de magnesio

MgCla-		Gradiente de n Calentamiento (°C/min)	ASTM D7042			ASTM D 93	ASTM D5002
MgCO ₃ (%p/p) Presión (psi)	Presión (psi)		Densidad- 15.5 °C (g/cm ³)	Viscosidad cinemática- 15.5 °C (mm ² /s)	Viscosidad dinámica- 15.5 °C (mPa.s)	Punto de inflamabilidad (°C)	°API
5	10	7.5	0.906	6.278	5.688	26	24.664
10	10	7.5	0.910	6.559	5.967	27	24.046
5	20	7.5	0.909	6.374	5.792	32	24.234
10	20	7.5	0.911	6.432	5.856	26.5	23.909
5	10	10	0.914	6.398	5.849	29	23.280
10	10	10	0.915	6.942	6.351	25	23.162
5	20	10	0.912	6.036	5.504	27.5	23.671
10	20	10	0.911	6.330	5.656	30	23.773

Tabla 36

Comparación de características fisicoquímicas de productos de pirolisis de NFU

		Producto líquido		
Ensayo	Método de ensayo	Experimental	(Ramos et al., 2021)	
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	ASTM D7042	6.419	5.824	
Viscosidad dinámica (mPa.s)	ASTM D7042	5.833	5.306	
Gravedad API (°API)	ASTM D5002	23.842	23.824	
Densidad (g/cm ³)	ASTM D5002	0.911	0.911	
Punto de inflamación (°C)	ASTM D93	27.875	31	
Contenido de azufre (%)	ASTM D4294	1.056	1.5-1.6	

En la tabla N° 36 muestran las características fisicoquímicas del líquido de pirólisis similares con respecto al autor Ramos et al., (2021), a excepción del contenido de azufre.

La composición química del líquido de pirólisis puede ser compleja, dependiendo del tipo de caucho del neumático y de los aditivos de procesamiento (Czajczynska et al., 2017).

En este caso es posible utilizar dos parámetros para una descripción simple de la calidad del aceite pirolítico de neumáticos para su uso como combustible: Contenido de azufre (%) y rendimiento. Cuanto menor sea el contenido de azufre y mayor el rendimiento, mejor será la calidad del aceite de pirólisis (Czajczynska et al., 2017).

El aceite de pirólisis contiene una cantidad relativamente alta de azufre, generalmente más del 1 % en peso, lo que impide que se use directamente como combustible en muchos casos; sin embargo, puede ser utilizado como carga procesable en una refinería al mezclarse con crudos de bajo contenido de azufre (crudo Talara), este combustible pirolítico podrá utilizarse teniendo en cuenta las características fisicoquímicas del producto final (Ramos et al., 2021).

CONCLUSIONES

El uso de sales de magnesio contribuye a la reducción del contenido de azufre en el producto líquido. Al emplear una fracción másica del 5 % de sales, se logró una disminución del 22.53 % en el contenido de azufre y al incrementar esta proporción al 10 %, la desulfurización alcanzó el 26.3 %.

2.- El efecto de la presión sobre el rendimiento de los productos obtenidos a partir del proceso térmico de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio tiene influencia con un efecto positivo en el rendimiento del producto sólido, esto se debe al aumento de presión de 10 psi a 20 psi. Para el caso del rendimiento del producto líquido y gas, la presión no presenta influencia.

3.-El efecto del gradiente de calentamiento presenta influencia en los 3 productos (sólido, líquido y gas) a partir del proceso térmico de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio, teniendo mayor influencia en los productos líquidos y gaseosos. El rendimiento del producto sólido y líquido tienen efecto negativo; mientras que el producto gaseoso tiene efecto positivo al incrementar el gradiente de 7.5 °C/min a 10 °C/min.

4.- El efecto del porcentaje de la fracción másica de sales de magnesio (%p/p), presenta influencia en la concentración de azufre del producto líquido del proceso térmico de pirólisis de NFU empleando sales de magnesio (MgCl₂ y MgCO₃). El contenido de azufre tiene efecto negativo al aumentar el %p/p de sales de magnesio de 5 % p/p al 10% p/p, por ende, existe una desulfurización del líquido de pirólisis.

5.- La comparación del contenido de azufre en el líquido de pirólisis de neumáticos fuera de uso (NFU) con y sin tratamiento de sales de magnesio, se realizó mediante espectrometría XRF. Esto permitió evidenciar la eficacia del tratamiento con sales de magnesio como agente desulfurizante.

RECOMENDACIONES

1.- A partir de la caracterización química del producto sólido, es necesario realizar un tratamiento posterior con el propósito de separar las sales de magnesio y recuperar el carbón de pirólisis, el uso de sales incrementa el rendimiento del producto sólido.

2.- De la experiencia lograda se recomienda aumentar más sales de magnesio o hacer combinaciones de ellas, variando las condiciones de operación con el fin de mejorar el proceso y obtener mejores resultados en la desulfurización del producto líquido de pirólisis.

3.- De acuerdo a experimentaciones preliminares de este estudio se recomienda mejorar el diseño del sistema de condensador de gases (por ejemplo, tubo y coraza) para obtener mejores rendimientos de los productos, principalmente el líquido de pirólisis.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2013). *Química*. China. From http://www.veterinaria.umss.edu.bo/sites/default/files/material_quimica_i-2022.pdf
- Lorenzana González, J. A. (2017). *Estudio de la evolución de la descomposición térmica de*. From http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_1684_Q.pdf
- Altamirano Quio, J. H., & Pro Mamani, A. G. (2023). Evaluación del rendimiento del reactor de pirólisis de lecho fijo, para la obtención de combustibles a partir de neumáticos fuera de uso. Cusco: UNSAAC.
- Alvarado Suárez, L. G., & Reyes Mosquera, M. I. (2022). *Obtención de productos combustibles líquidos para motores a partir de residuos domésticos no reciclables por medio de procesos pirolíticos.*
- Arya, S., Sharma, A., Rawat, M., & Agrawal, A. (2020). *Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel: A review*. Rajastham. From https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320334519?via%3Dihub
- ASTM D 93. (2020, Agosot 7). Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. From https://cdn.standards.iteh.ai/samples/106978/1302886874ea49afb428f047cc06313a/AST M-D93-20.pdf
- ASTM D5002. (2022, Agosto 16). Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer. From https://cdn.standards.iteh.ai/samples/113056/00c91b8fb0614162940d5f23407c1713/AST M-D5002-22.pdf
- ASTM D7042. (2021, Diciembre 14). Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). From https://cdn.standards.iteh.ai/samples/111330/104ad69bf2544f04a02f82da56bd7852/AST M-D7042-21a.pdf
- Aydın, H., & Ilkılıç, C. (2012). Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. *ELSEVIER*, 605-612.
- Barrios Medina, A. (2018). Desarrollo de un método para la determinación del punto de inflamabilidad de desechos peligrosos. Caracas.
- Bolivar Rojas, G. T., & Cuenca Maryoga, M. P. (2019). *Evaluación del proceso de pirólisis como alternativa de valorización para la rebaba de caucho en Croydon Colombia S.A.* From https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7614
- Briones Martínez, A. (2018). Influencia del cloruro de magnesio en comparación con el cloruro de calcio en la estabilización de suelos arcillosos para afirmados.

- Bruno Mota, U. (2018). Análisis del proceso de oxidación de compuestos derivados del tiofeno sobre electrodos de Pt. Efectos de adsorción y reacciones acopladas. From https://repositorioinstitucional.buap.mx/items/8f634c8b-8ab1-4cf9-9bbe-1bdca20a8569
- Casu. (2002). Pyrolysis process for the treatment of scrap tryes: preliminary experimental results.
- Chivatá Trompetero, D., & Duarte Fuentes, C. C. (2018). *Diseño conceptual de una planta para el aprovechamiento de caucho molido de neumáticos usados a partir de pirólisis*. Bogota. From http://52.0.229.99/bitstream/20.500.11839/6705/1/6131974-2018-1-IQ.pdf
- Cones Ferrer, J. A. (1996). Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados. San Vicente del Raspeig, España. From https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=63557
- Coro Fernández, F., Luisa Fernández, F., Pérez-Prado, J., & Escudero, P. (2009). Evolución del Contenido de Azufre en la Gasolina Comercializada en Galicia (España) como Consecuencia de la Aplicación del Real Decreto 1700/2003. A Coruña-España: Información Tecnológica Vol. - 20 Nº1 - 2009. From https://scielo.conicyt.cl/pdf/infotec/v20n1/art07.pdf
- Czajczynska, D., Jouhara, H., & Spencer, N. (2017). Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review. From

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217307995

- del Valle Zermeño, R., Niubó, M., Formosa, J., Guembe, M., Aparicio, J. A., & Chimenos, J. M. (2015). *ynergistic effect of the parameters affecting wet flue gas desulfurization using magnesium oxides by-products*. Barcelona. From https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714012819?via%3Dihu
- El peruano. (2022, Junio 22). *El peruano*. From https://img.lpderecho.pe/wpcontent/uploads/2022/06/Decreto-supremo-006-2022-EM-LPDerecho.pdf
- Enríquez Berciano, J., & Tremps Guerra, E. (2012). Fabricaciónde fundición modular. 42-84. From https://oa.upm.es/14450/
- Figueroa Guevara, J. C. (2020). Obtención de líquido combustible a partir de la pirólisis térmica de residuos plásticos de polipropileno.
- Gao, N., Wang, F., Quan, C., Santamaria, L., Lopez, G., & Williams, P. T. (2022). *Tire pyrolysis char: Processes, properties, upgrading and applications*. Bilbao-España. From https://repositorioinstitucional.buap.mx/items/8f634c8b-8ab1-4cf9-9bbe-1bdca20a856
- Gao, Q., Hu, H., Zou, C., Ding, Y., He, C., Li, X., & Yao, H. (2024). In situ desulfurization mechanism of molten salt thermal treatment for waste tires . *ELSEVIER*, 5-8.
- Gusukuma Higa, M. A. (2024). Evaluación técnica de la implementación de una unidad de hidrodesulfuración en la Amazonía peruana para la producción de diésel de bajo azufre. Lima: PUCP. From

https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/20.500.12404/27846/RIOS_BARB ARAN_CARLOS_EVALUACION_TECNICA_IMPLEMENTACION.pdf?sequence=1 &isAllowed=y

- Guzmán Jiménez, M. H. (2013). *Catalizadores de NiMo soportados en alúmina bimodal para hidrodesulfuración de naftas de coquización*. Ensenada, Baja California, México. From https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1007/991/1/233721.pdf
- Hernández Sampieri, R. (2018). Metodología de la investigación. Mc Grae Hill Education.
- Laboratoty reagents & fine chemicals. (2024, Marzo 3). *MAGNESIUM CARBONATE BASIC LIGHT EXTRA*. From Magnesium carbonate basic light extra pure: https://www.lobachemie.com/lab-chemical-msds/MSDS-MAGNESIUM-CARBONATE-BASIC-LIGHT-CASNO-39409-82-04465-ES.aspx
- Leung, D. Y., Yin, X. L., Zhao, Z. L., Xu, B. Y., & Chen, Y. (2002). *Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product*. Hong Kong. From

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378382002001091?via%3Dihub

- Li, S. Q. (2004). *Pilot-Scale pyrolysis of scrap tyres in a continuous rotatory kiln reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research.
- López, F. A., Centeno, T. A., Alguacil, F. J., & Lobato,, B. (2001). Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant. 285-292.
- López, F. A., López Delgado, A., Alguacil, F. J., & Manso, J. (2009). Situación actual del tratamiento de neumáticos fuera de uso y posibilidades de obtencón de negro de humo de alta pureza. Madrid. From http://hdl.handle.net/10261/17979
- Margui, E., Resano, M., & Queralt, I. (2019). A sustainable and simple energy dispersive X-ray fluorescence method for sulfur determination at trace levels in biodiesel samples via formation of biodiesel spots on a suitable solid support. Barcelona: ScienceDirect. From https://www.laccei.org/LACCEI2021-VirtualEdition/full papers/FP70.pdf
- Martínez, J. D., Puy, N., Murillo, R., Garcia, T., Mastral, A. M., & Navarro, M. V. (2013). Waste tyre pyrolysis. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 198-210.
- Mejía Madrigal, S. A., & Upegui Sosa, S. A. (2021). La pirólisis y otros métodos para el aprovechamiento de residuos de neumáticos como fuente de energía para la industria. Una revisión. From

https://ojs.tdea.edu.co/index.php/cuadernoactiva/article/view/728/1361

- Mejia Vargas, J. G. (2021). Diseño de una planta procesadora de neumáticos fuera de uso para la producción de polvo de caucho en la reencauchadora America Relino - Chiclayo.
- Mendia Rezola, J. (2014). Valorización catalítica del líquido de pirólisis de neumáticos para la producción de combustibles. 1-31. From https://addi.ehu.es/handle/10810/10751
- Murugan, S., Ramaswamy, M. C., & Nagarajan, G. (2008). Performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using Distilled Tyre pyrolysis oil-diesel blends. *ELSEVIER*, 152-159.
- Olivero Carrascal, M. J. (2022). Implementación de hojas de proceso para estandarizar variables operacionales de la vulcanización de cauchos empleados en empaques de motocicletas. Colombia. From https://bibliotecadigital.udea.edu.co/handle/10495/29998?mode=full
Papuga, S., Djurdjevic, M., Tomović, G., & Vecchio Ciprioti, S. (2023). Pyrolysis of Tyres Waste in Fixed Bed Reactor. From https://www.preprints.org/manuscript/202310.0417/v1

Pradyot Patnaik, B. (2001). Handbook of Inorganic Chemicals. Nueva Jersey: McGraw-Hill.
Pretell, V., Ramos, W., Manrique, H., & Lujan, C. (2023). Desulfurización de Combustibles Pirolíticos por Adsorción y Oxidación. Lima: UNI. From

https://laccei.org/LACCEI2023-BuenosAires/papers/Contribution_733_a.pdf

Ramos, R., Matute, D., Malo, I., Romero, J., & Arévalo, P. (2017). Análisis fisicoquímico de combustibles líquidos obtenidos en el proceso de pirolisis de caucho vulcanizado. Ecuador. From https://www.redalyc.org/journal/4760/476052525009/html/

Ramos, W., Pilco, A., Astorayme, M., & Pretell, V. (2021). Producción de Combustibles Líquidos por Pirólisis al Vacío de Neumáticos Usados. Lima. From https://www.laccei.org/LACCEI2021-VirtualEdition/full papers/FP70.pdf

Ray Chaudhuri, U. (2011). Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering. Calcutta, India. From https://portal.tpu.ru/SHARED/b/BELINSKAYA/UchWork/PPAYAmaster/2011_chaudh

uri_u_r_fundamentals_of_petroleum_and_petroch.pdf

Recalde Rosero, L. A. (2015). *Desulfuración "IN SITU" de gas de síntesis producto de gasificación de carbón colombiano en lecho fluidizado burbujeante con sorbentes cálcicos*. Colombia. From https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/56599

Rodríguez Lopéz, J. A., & Tunjacipa Martínez, M. M. (2023). Diseño y construcción de un reactor piloto de pirólisis de neumáticos usados. Bogotá. From https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/9167/1/4152038-2023-1-IM.pdf

Rodríguez López, J. A., & Tunjacipa Martínez, M. M. (2023). *DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR PILOTO DE PIRÓLISIS DE NEUMÁTICOS USADOS*. BOGOTÁ.

Rodríguez, J. (2018). Obtención de las funciones de transferencia de las temperaturas del tope y fondo de una de destilación binaria.

ROTH. (2024, Marzo 2). Información de seguridad voluntaria apoyándose en el formato de ficha de datos de seguridad conforme al Reglamento (CE) n.º 1907/2006 (REACH). From https://www.carlroth.com/medias/SDB-2189-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMzc1MTF8YXB

wbGljYXRpb24vcGRmfGg2MS9oOGYvOTE0NDA2OTI5MjA2Mi9TREJfMjE4OV9F U19FUy5wZGZ8ZDQwMTI2NWI3NDIzMGEyNDZjM2RjZjEzOTI5ZTAzMTUzMDc 5ZjFmOWYzZTJIMmI5M2RIMDM0MDNi

Roy, C. (2005). Conversion of used tyres to Carbon Black an Oil by pyrolysis. 437-460.

Rueda-Beaurregard, J. M., Alegría Hernández, B. A., Vázquez Vázquez, L. L., Vargas González,
R. E., López Martínez, S., Fuentes Domínguez, I., . . . Morales Bautista*, M. (2023).
Determinación de la gravedad API por los métodos directo e indirecto (picnometría).
México.

Santelices Vilches, A. I. (2021). Pirolisis de NFU empresa Neumalife. Santiago.

Serefentse, R., Ruwona, W., Danha, G., & Muzenda, E. (2019). A review of the desulphurization methods used for pyrolysis oil. From https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2351978919309916

- Speight, J. (2015). Handbook of Petroleum Product Analysis. From https://www.academia.edu/41063281/Handbook_of_Petroleum_Product_Analysis
- Suárez Cóndor, R. (2017). Evaluación de la calidad del aire respecto al SO2 y relación con el uso del combustible diésel en Lima. Lima-Perú: UNALM. From https://repositorio.lamolina.edu.pe/server/api/core/bitstreams/04683959-83bd-4894-acd6-9ef2c8eb04e7/content
- Suffo Aguilar, J. J. (2015). Estado del arte de la integración del aceite de pirólisis en refinerías petrolíferas convencionales. Sevilla. From https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/20468/fichero/PFC+JOSE+JOAQUIN+SU FFO+AGUILAR.pdf
- Tang, H., Hongyun, H., Li, A., Yi, B., Li, X., Yao, D., . . . Yuan, H. (2021). *Removal of impurities from waste tire pyrolysis char using the molten salt thermal treatment*. China: Huazhong University of Sciene and Technology. From https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236121008966?via%3Dihub
- Tang, H., Xu, M., Hu, H., Yang, F., Yang, Y., Liu, H., . . . Yao, H. (2018). In-situ removal of sulfur from high sulfur solid waste during molten salt pyrolysis. China: ScienceDirect. From

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118309451?via%3Dihub Tavera, C. (2015). *Production of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap*

- *Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics*. Chemical Engineering Journal.
- Wang, K., Zhang, J., Shanks, B., & Brown, R. (2015). El efecto nocivo de las sales inorgánicas sobre el rendimiento de hidrocarburos de la pirólisis catalítica de biomasa lignocelulósica y su mitigación.
- Williams, P. T., Bottrill, R. P., & Cunliffe, A. M. (1998). Combustion of tyre pyrolysis oil. 291-301.

APÉNDICE

Apéndice Nº 1. Matriz de consistencia de POH

Problema General	Objetivo General	Hipótesis General	
- ¿Cuál es el efecto de utilizar sales de magnesio	-Evaluar la desulfurización del producto líquido	-Es posible realizar la desulfurización del	
(MgCO3 y MgCl2) en la desulfurización del	de pirólisis térmica de NFU utilizando sales de	producto líquido de pirólisis térmicas de NFU	
producto líquido de pirólisis térmica de NFU?	magnesio (MgCO3 y MgCl2).	utilizando sales de magnesio (MgCO3 y MgCl2).	
Problemas Específicos	Objetivos Específicos	Hipótesis Específica	
- ¿Cuál es el grado de relación entre el efecto de la	-Determinar el efecto de la presión en el	-La presión tiene una relación directa en el	
presión y el rendimiento de los productos obtenidos	rendimiento de los productos obtenidos a partir de	rendimiento de los productos de pirólisis de NFU	
a partir de la pirólisis de NFU usando sales de	la pirólisis de NFU usando sales de magnesio	usando sales de magnesio (MgCO3 y MgCl2).	
magnesio (MgCl2-MgCO3)?	(MgCl2-MgCO3).	-El gradiente de calentamiento tiene relación	
- ¿Cuál es el grado de relación entre el efecto del	-Determinar el efecto del gradiente de	directa en el rendimiento de los productos	
gradiente de calentamiento y el rendimiento de los	calentamiento en el rendimiento de los productos	obtenidos a partir de la pirólisis de NFU usando	
productos obtenidos a partir de la pirólisis de NFU	obtenidos a partir de la pirólisis de NFU usando	sales de magnesio (MgCO3 y MgCl2).	
usando sales de magnesio (MgCl2-MgCO3)?	sales de magnesio (MgCl2-MgCO3).	-La mezcla de sales de magnesio (MgCO3 y	
- ¿Cuál es la influencia de la mezcla de sales de	-Determinar la influencia de la mezcla de sales de	MgCl2) tiene influencia en la concentración del	
magnesio (MgCl2-MgCO3) en la concentración del	magnesio (MgCl2-MgCO3) en la concentración	azufre en el líquido pirolítico.	
azufre en el líquido pirolítico de NFU?	del azufre en el líquido pirolítico.	- Si existe una diferencia significativa en el	
- ¿Existe una diferencia significativa en el contenido	-Comparar el contenido de azufre del líquido de	contenido de azufre del líquido de pirólisis de	
de azufre del líquido de pirólisis de neumáticos fuera	pirólisis de NFU con y sin tratamiento de sales	utilizando sales de magnesio, según	
de uso con y sin tratamiento utilizando sales de	de magnesio (MgCl2-MgCO3) mediante	espectrometría XRF.	
magnesio, según espectrometría XRF?	espectrometría XRF.		

Apéndice N° 2. Imágenes de preparación de insumos

-Masa de NFU



-Masa de Cloruro de magnesio



-Masa de carbonato de magnesio



-Masa de Cloruro de magnesio



-Masa de carbonato de magnesio



Masa de NFU con mezcla de sales de magnesio (MgCl2 y MgCO3). Arriba con 222.22 g al 10%
p/p de mezcla de sales. Abajo 201.53g al 5% p/p de mezcla de sales



-Caracterización química del NFU



Apéndice N° 3. Imágenes de trabajos de operación del reactor de pirólisis

-Montaje del reactor





-Operación del reactor



Apéndice N° 4. Imágenes de trabajos de medición de resultados

-Productos obtenidos (sólido y líquido)



-Producto líquido



-Producto gaseoso



-Obtención de pesos de los productos: Sólido (derecha) y líquido (izquierda)



-Medición de punto de inflamación de Pensky Martens - ASTM D93



- Medición de viscosidad - ASMT D7042



- Apéndice N° 5. Análisis por espectrometría XRF para el producto líquido

Debido a que el espectrómetro XRF no tiene sistema para medición de líquidos se ha adaptado un sistema, donde se ha colocado la especie química de interés en bolsas de polietileno, en el cual se obtuvo la lectura de azufre. Para garantizar la fiabilidad del contenido de azufre en el líquido de pirólisis, se realizó una curva de calibración a diferentes concentraciones de azufre de una solución conocida (CuSO₄); donde la concentración de azufre calculada (teórica) se asemeja a la lectura dada por el analizador XRF, validando la confiabilidad del instrumento.

Teniendo en cuenta la desviación de energía absorbida de la bolsa de polietileno (muestra en blanco) en el espectrómetro XRF respecto al contenido de azufre, se realizó una corrección de lectura para cada experimento del producto líquido.



-Curva de calibración



ANEXOS

Anexo 1

DS N° 014-2021-EM modificada al DS N° 006-2022-EM

cuales deberán contener mecanismos que satisfagan el abastecimiento del mercado interno;

Que, mediante el artículo 1 del Decreto Supremo N° 014-2021-EM se establecen medidas relacionadas

al uso y comercialización de Gasolinas y Gasoholes; disponiéndose, a partir del 01 de julio de 2022, el uso y comercialización obligatoria a nivel nacional de Gasolinas

comercialización obligatoria a nivel nacional de Gasolinas y Gasoholes para uso automotor, Regular y Premium; Que, asimismo, el artículo 2 del Decreto Supremo N° 014-2021-EM establece el uso y comercialización de Gasolinas y Gasoholes con un contenido de azufre no mayor de 50 ppm a partir del 01 de julio de 2022; Que, por su parte, desde finales de 2021 se viene presentando un escenario extraordinario de incremento

presentando un escenano extraordinano de incremento de precios de los Combustibles, el cual se ha acrecentado en los primeros meses del presente año y que puede afectar el cumplimiento de los objetivos del Decreto Supremo N° 014-2021-EM en lo referido a generar eficiencia y competitividad, por lo que resulta conveniente diferir temporalmente la vigencia del artículo 1 y artículo 2 del citado Decreto Supremo; Ou en enterto este contexto puede impactar en

Que, en efecto, este contexto puede impactar en la economía de los consumidores actuales de los combustibles; circunstancia que se agravaría ante la

rigración hacia el uso y comercialización de las gasolinas y gasoholes Regular y Premium; Que, en ese sentido, y de conformidad con la normativa citada, resulta pertinente modificar el Decreto Supremo N°

014-2021-EM a efectos de aplazar la exigencia de uso y comercialización de las Gasolinas y Gasoholes regular

y premium, considerando su implicancia en el desarrollo adecuado del mercado de los combustibles a nivel nacional; y con ello, la exigencia del uso y comercialización de los citados productos con un contenido de azufre no

de los citados productos con un comenido de azure no mayor de 50 ppm; Que, en uso de las atribuciones previstas en los incisos 8) y 24) del artículo 118 de la Constitución Política del Perú; el Texto Único Ordenado de la Ley Nº 26221, Ley

Orgánica de Hidrocarburos, aprobado mediante Decreto Supremo Nº 042-2005-EM y el Decreto Ley Nº 25909;

Artículo 1.- Modificación de los artículos 1 y 2 del Decreto Supremo N° 014-2021-EM

Modificanse los artículos 1 y 2 del Decreto Supremo Nº 014-2021-EM, de acuerdo al siguiente texto:

Miércoles 22 de junio de 2022 / 📴 El Peruano NORMAS LEGALES "Artículo 1.- Optimización del número de Gasolinas PODER EJECUTIVO y Gasoholes para uso automotor 1.1. Dispóngase el uso y comercialización obligatoria a nivel nacional de los siguientes tipos de Gasolinas y Gasoholes para uso automotor, de acuerdo al siguiente **ENERGIA Y MINAS** cronograma; Decreto Supremo que modifica el Decreto Tipo de Gasolina y Gasohol Fecha de vigencia Alcance Supremo N° 014-2021-EM que dispone la Gasolina Regular comercialización de gasolinas y gasoholes Gasohol Regular regular y premium Nacional 01 de enero de 2023 Gasolina Premium DECRETO SUPREMO N° 006-2022-EM Gasohol Premium 1.2 Las máquinas dispensadoras de Gasolina o 1.2. Las maguinas dispensadoras de Casolina o Gasohol en los Establecimientos de Venta al Público de Combustibles están identificadas con el color correspondiente y la letra G en mayúsculas, seguida del tipo de gasolina o gasohol correspondiente." EL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA CONSIDERANDO: Que, el artículo 3 del Texto Único Ordenado de la Ley Orgánica de Hidrocarburos, aprobado por Decreto Supremo Nº 042-2005-EM, establece que el Ministerio de Energía y Minas es el encargado de elaborar, aprobar, proponer y aplicar la política del Sector, así como de dictar "Artículo 2.- Comercialización y uso de Combustibles líquidos con contenido de azufre no mayor de 50 ppm 2.1 Establézcase el uso y la comercialización de combustibles con bajo contenido de azufre, de acuerdo al siguiente cronograma: las demás normas pertinentes; Que, el artículo 76 del Texto Único Ordenado de la Ley Orgánica de Hidrocarburos, aprobado por Decreto Supremo N° 042-2005-EM, señala que, entre otras actividades, la comercialización de los productos derivados de los hidrocarburos se regirá por las normas que apruebe el Ministerio de Energía y Minas, las Fecha de Combustibles Alcance vigencia

 Diesel B5 con un contenido de azufre no mayor de 50 ppm
 01 de julio de 2021
 A nivel nacional, con excepción de los departamentos de Loreto y Ucayali

 Gasolinas y Gasoholes con un contenido de azufre no mayor de 50 ppm
 01 de enero de 2023
 A nivel nacional con excepción de las Gesolinas y Gasoholes de bajo octanaje comercializados y utilizados en los departamentos de Loreto y Ucayali.

2.2 A partir de las fechas mencionadas solo se comercializa y usa los combustibles con las características de contenido de azufre indicadas en el presente artículo.
2.3 Para efectos de la aplicación del presente Decreto

2.3 Para efectos de la aplicación del presente Decreto Supremo, se entiende como Gasolinas y Gasoholes de bajo octanaje a las Gasolinas y Gasoholes cuyo octanaje sea menor a 95 octanos."

Artículo 2.- Refrendo

El presente Decreto Supremo es refrendado por el Ministro de Energía y Minas, el Ministro del Ambiente, el Ministro de Transportes y Comunicaciones y por el Ministro de Economía y Finanzas.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima, a los veintidós días del mes de junio del año dos mil veintidós.

JOSÉ PEDRO CASTILLO TERRONES Presidente de la República

MODESTO MONTOYA ZAVALETA Ministro del Ambiente

ALEJANDRO SALAS ZEGARRA Ministro de Cultura Encargado del despacho del Ministerio de Energía y Minas

OSCAR GRAHAM YAMAHUCHI Ministro de Economía y Finanzas

JUAN MAURO BARRANZUELA QUIROGA Ministro de Transportes y Comunicaciones

2080218-1

Nota. Tomada de (El peruano, 2022).

DECRETA

Especificaciones del cloruro de magnesio



MAGNESIO CLORURO

CAS: 10034-99-8 Fórmula molecular: MgCl₂

Característica: colorless crystal needle





Specification

Meets A.C.S. Specifications		
Assay (MgCl2.6H2O) (by EDTA TITES)		
Insoluble Matter	- 102	2
pH of 5% Solution at 25%	0.005 %	
Nitrate (NO3)	7.0	
Potassium (K)	0.001 1	6
Sodium (Na)	0.005 1	5
Strontium (Sr)	0.005 %	
Trace Impurities (in man)	0.005 X	
Heavy Metals (as ph)		
Iron (Fe)	5	
Manganese (Mn)	5	
ний наличини вах	5	
-		
	-	_

Especificaciones del carbonato de magnesio



MAGNESIO CARBONATO

CAS: Nro. 39409-82-0

Fórmula molecular: MgCO₃

Característica: Blanco puro en polvo



Analytical reagent



Ficha técnica del ferolite 333



Ferolite Jointings[®] Limited

C-178, Site No. 1, B.S. Road, Industrial Area, Ghaziabad – 201 001 (U.P.) Phone : 0091-120-2757012, 2700323, 4051500 Fax: 0091-120-2701002, 4051550 E-mail: <u>export@ferolite.com</u> ; Website: www.ferolite.com

TECHNICAL - DATA SHEET

MATERIAL GRADE	: FEROLITE -333
MATERIAL TYPE	: COMPRESSED ASBESTOS FIBER (CAF)
MATERIAL COMPOSITION	 Made from Chrysotile Asbestos Fiber with Synthetic & Natural Elastomers and Inorganic fillers
APPLICATION	: To Seal off Steam ,Air, Water ,various alkaline chemicals Under low stress conditions
THICKNESS	: 0.40 mm to 6.00 mm.
SURFACE FINISH	: Red, Grey, Graphited
OPERATING CONDITION	
Maximum pressure	: 35 Kg/cm2
Maximum Temperature	: 380°C
SPECIFICATION COMPLIANCE	: IS: 2712 / 1998 GRADE W / 3

The following Information Applies to material Thickness 1.5mm.

S.NO.	Typical Properties	ASTM	Test Method	Unit	Specified
		Standard			Value
1.	DENSITY	F 1315	IS:2712/1998	g/cm3	1.70 - 2.20
2.	TENSILE STRENGTH	F 152	IS:2712/1998	Mpa	> 6.7
3.	COMPRESSIBILITY	F 36 A	IS:2712/1998	%	6-14
4.	RECOVERY	F 36 A	IS:2712/1998	%	> 40
5.	FLEXIBILITY		IS:2712/1998		No Visual sign
					of Cracks.
6.	IGNITION LOSS	F 495	IS:2712/1998	%	< 28

NOTE: All information and recommendations given in this brochure are correct to the best of our knowledge. Since conditions of use are beyond our control. The information provided and only serve as a guideline. Users must satisfy themselves that products are suitable for the intended process and uses. We reserve the right to change product design and properties without notice.

Ficha técnica silicona Mega grey



Industriales 639 - Huechuraba SANTIAGO - CHILE Fono: (56-2) 26253487 Fax (56-2) 26257310 www.itwversachem.el

SILICONA MEGA GRIS

DESCRIPCION DEL PRODUCTO: La Silicona Mega Gris es un componente único, para secado de humedad RTV) a temperatura ambiente, material de juntura de silicona que seca como goma de silicona resistente con durabilidad de largo plazo y flexibilidad para lograr junturas en donde se necesite. Para hacer gaskets en el sitio mismo. La Silicona Mega Gris tiene la consistencia de una pasta que no pierde calidad y seca cuando está expuesta a la humedad ambiente. Forma una juntura firme de goma de silicona resistente el paso del tiempo y al clima, que no se endurece, encoge ni resquebraja. La Mega Grey ha sido diseñada para las condiciones de elevada carga de los motores importados con diseños de pernos ubicados en espacios reducidos; Pero también se puede usar en motores domésticos. Se mantiene más flexible que las junturas convencionales. La Silicona Mega Grey no es corrosiva en el acero, hierro y aluminio.

FUNCIONA MEJOR EN: Use para reemplazar silicona, corcho, junturas de fieltro y goma. Use en tapas de válvulas, bombas de agua, paneles de transmisión, termostatos domiciliarios, tapas de leva, terminaciones de sellos de colectores y tapas de cajas de transmisión. (OEM Approved – Original Equipment Manufacturer Approved)

CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO:

Fuerza de tensión: 275 psi No inflamable, No tóxico Baja volatilidad, Bajo olor Color: Gris A prueba de agua Tiempo fijación: 8 – 10 Minutos Unión completa: 12 – 24 Horas (El tiempo de secado varía con la temperatura, la humedad y la grieta) Rango de temperatura: Continuo: -54°C a 232°C Intermitente: -54°C a 343°C Resistencia a solventes químicos: fluidos automotrices (aceite de motor, mezclas anticongelantes y líquidos de transmisión). La Mega Gris funciona con aceites sintéticos; pero NO SI SE AGREGAN MODIFICADORES DE FRICCION (ADITIVOS) AL ACEITE. NO RECOMENDADO para uso en partes que están en contacto permanente con gasolina.

Almacenamiento: Almacene en ambiente fresco y seco.



DEPARTAMENTO DE CALIDAD Rev. Fecha: 03/ 2008

Ficha técnica fibra cerámica de vidrio



Ficha técnica solvente (thinner acrílico





FICHA TÉCNICA

PRODUCTO: THINNER ACRILICO

DESCRIPCIÓN:

Este producto ha sido elaborado para ser utilizado como disolvente, limpiador y adelgazador de las pinturas.

COMPOSICIÓN:

Mezcla de acetatos, solventes alifáticos, hidrocarburos aromáticos (Solvesso, Exsol) y alcohol (metanol).

CARACTERISTICAS TÉCNICAS :

ASPECTO	1	Líquido
COLOR	2	Incoloro
GRAVEDAD ESPECÍFIC	A:	0.766 - 0.82 gr/cc
SOLUBILIDAD EN AGU	A:	Insoluble

PRESENTACIÓN DEL ENVASE:

 Envase de plástico de Galón C/Env. (3.0, 3.5, 3.785 Lt. Aprox.), Frasco (0.5, 1.0 Lt.), Cilindro x 55 galones.

PROPIEDADES:

- Se usa principalmente como disolvente de lacas acrílicas, esmaltes acrílicos, lacas de nitrocelulosa, anticorrosivos alquídicos.
- Es un producto altamente inflamable, toxico por ingestión e inhalación.

APLICACIÓN:

Incorporar el producto en la pintura a disolver. Mezclar con la ayuda de una espátula.

PRECAUCIONES Y RECOMENDACIONES:

Producto inflamable, evite la inhalación prolongada de sus vapores. Mantenga el producto fuera del alcance de los niños. Mantenga el producto alejado del fuego y otras fuentes de calor. Aplicar el producto en ambientes ventilados empleando guantes, mascara y lentes protectores. En caso de contacto con los ojos o la piel, lávelos con abundante agua y jabón.



Licencia de prueba gratuita Minitab



ROYHER GUISTI MEZA CONDORI <141068@unsaac.edu.pe>

Bienvenido(a), su prueba de Minitab está lista para ejecutarse

Minitab <info@minitab.com> Responder a: info@minitab.com Para: 141058@unsaac.edu.pe 17 de octubre de 2024, 15:34

Minitab 🔁

Statistical and Data Analysis Tools Anyone Can Use

Hola:

¡Felicidades! Su trayecto con Minitab Statistical Software comienza ahora. Al recibir este correo electrónico, comienza su prueba de 14 días. Comience con entusiasmo el análisis estadístico más efectivo, más rápido y más fácil.

Comience a usar Minitab Statistical Software ahora

Su prueba gratuita incluye la aplicación de escritorio y la aplicación web de Minitab Statistical Software. Le recomendamos que utilice las dos aplicaciones para que experimente plenamente las últimas mejoras y las nuevas características durante la prueba.

Si encuentra un problema de instalación o tiene una consulta técnica, comuníquese con nuestro equipo de soporte técnico líder en el sector de forma gratuita en cualquier momento.

Si lo prefiere, también puede ver nuestro sitio de soporte en línea.

Acceda a la documentación más actualizada sobre Minitab Statistical Software, incluyendo las guías para instalar, implementar y comenzar, aquí. También ofrecemos nuestra herramienta gratuita de e-learning, Minitab Quick Start, para ayudar a que aprenda las funciones básicas y cómo navegar en Minitab.

Nuestro objetivo es ayudarle a experimentar con sus propios datos todo lo que le ofrece Minitab. Durante la prueba, tendrá acceso completo y sin restricciones a nuestro software de estadística y a nuestro soporte técnico líder en la industria, así que no dude en comunicarse con nosotros.

¡Esperamos que disfrute de su prueba gratis! El equipo de Minitab