



Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Evaluación de tres zeolitas para la producción de combustible sintético por despolimerización catalítica a baja presión (DCP) a partir de polietileno de baja densidad

Tesis que presenta:

ISA Ricardo Navar

En opción al título de:

Maestro en Ciencias en Energía Renovable

Mérida, Yucatán, México

Diciembre 2016

El trabajo de tesis titulado “Evaluación de tres zeolitas para la producción de combustible sintético por despolimerización catalítica a baja presión (DCP) a partir de polietileno de baja densidad” fue desarrollado por el estudiante Ricardo Navar en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., bajo la asesoría del Dr. Luis Felipe Barahona Pérez, en el programa de Maestría en Ciencias en Energía Renovable de este Centro.

AGRADECIMIENTOS

- A CONACyT por haber otorgado la beca número 394349.
- A mis tutores por todo el apoyo que me han dado y haberme brindado su conocimiento.
- A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) de la UNAM por su apoyo en los temas de fisisorción de nitrógeno y espectroscopía de infrarrojo.
- A la QI Tanit Toledano Thompson por el apoyo en la caracterización por SEM y EDX de los materiales realizados.
- Al MC Enrique Escobedo Hernández y MC Martín Baas López por su ayuda en el analizador de poros.
- Al QI Santiago Duarte Aranda por su apoyo en el Analizador termogravimétrico.
- Al MC Jorge Domínguez Maldonado por su apoyo en la espectroscopía infrarroja (FTIR).
- “Los análisis por difracción de rayos X se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, del Cinvestav-IPN, Unidad Mérida. Agradecemos a la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO y al MC Daniel Aguilar por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas”
- A mis revisores Dr. Luis Carlos Ordoñez López y Dra. Claudia Gutierrez Antonio por refinar mi documento y prepararme para finalizar mi transcurso en la maestría.

DEDICATORIA

Primero que nada a mis padres, que me han dado su apoyo incondicional en cualquier decisión que he tomado durante el transcurso de mi vida. Son una inspiración para mí y no pude haber logrado nada de esto sin su motivación y confianza en mí.

A mi novia, quien me ha ayudado en levantarme el ánimo aun estando lejos de mí, dándome aliento para continuar a superarme.

A mis amigos y compañeros del CICY, que me ayudaron sentir más ligero este camino y que no fuera tan abrumadora con sus loqueras y ocurrencias.

Por último, a mi hija Nina, que me hizo aún más en cuanto a motivación para terminar, el cual ella me inspiró a esforzarme más y sacarme a mí mismo adelante.

CONTENIDO

Índice de tablas.....	viii
Índice de figuras.	ix
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1.....	2
ANTECEDENTES.....	2
1.1 Problemática de la acumulación de la basura.....	2
1.2 Composición de los residuos sólidos urbanos (RSU).....	3
1.3 Aprovechamiento de los residuos	4
1.3.1 Tipos de procesos para la obtención de diésel sintético	5
1.3.2 Procesos termoquímicos	6
1.3.3 Pirólisis	6
1.3.4 Gasificación	8
1.3.5 Proceso hidrotérmico.....	9
1.3.6 Gasificación por plasma.....	10
1.3.7 Diésel verde o diésel renovable	11
1.4 Despolimerización catalítica a baja presión (DCP).....	13
1.5 Proceso de despolimerización catalítica a baja presión de RSU.....	14
1.5.1 Secado y reducción de tamaño.....	15
1.5.2 Despolimerización catalítica	15
1.6 Consideraciones de emisiones por tratamientos termoquímicos de los RSU.....	15
1.7 Comparativa de costos operativos y de capital de los procesos	17
1.8 Polímeros plásticos.....	21
1.8.1 Categorización de los polímeros.....	21

1.8.2	Consumo global de los polímeros.....	23
1.8.3	Tendencias de consumo.....	24
1.9	Polímeros como precursores de combustibles.....	25
1.10	Aluminosilicatos (zeolitas) como catalizadores	26
1.10.1	Estructura de las zeolitas.....	27
1.10.2	Propiedades de las zeolitas	28
1.10.3	Acidez y basicidad en un catalizador	29
1.10.4	Zeolitas naturales y sintéticas.....	29
1.11	Diferencia entre craqueo térmico y catalítico	30
1.11.1	Mecanismo de craqueo térmico.....	30
1.11.2	Mecanismo de craqueo catalítico.....	31
1.11.3	Desplazamiento de doble enlace (isomerización)	33
1.12	Craqueo catalítico de poliolefinas	34
HIPÓTESIS		37
OBJETIVOS		38
OBJETIVO GENERAL		38
OBJETIVOS ESPECÍFICOS		38
CAPÍTULO 2.....		39
MATERIALES Y MÉTODOS.....		39
2.1	Catalizadores.....	39
2.2	Análisis textural y morfológico de la zeolita.....	40
2.2.1	Difracción de rayos-X (XRD).....	40
2.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Rayos-X por Energía Dispersiva (SEM-EDX).....	41
2.3	Análisis fisicoquímico de las zeolitas	42
2.3.1	Acidez superficial (Máxima fuerza ácida y número de sitios ácidos)	42

2.3.2	Análisis de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) de las zeolitas.....	42
2.3.3	Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico derivado (DTG)	42
2.4	Reacción escala laboratorio de despolimerización catalítica a baja presión.....	43
2.5	Caracterización del producto (diésel sintético)	43
2.5.1	Cromatografía de gases – espectrometría de masas.....	43
CAPÍTULO 3.....		44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		44
3.1	Análisis textural y morfológico.....	44
3.1.1	Difracción de rayos-X	44
3.1.2	Análisis EDX y mapeo de cationes	46
3.1.3	Análisis SEM	50
3.1.4	Isotermas de adsorción-desorción	52
3.1.5	Constante C de las zeolitas	55
3.2	Análisis fisicoquímico.....	56
3.2.1	Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	56
3.2.2	Determinación de fuerza ácida y número de sitios ácidos.....	58
3.2.3	Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTG) ...	61
3.3	Análisis del producto líquido	63
3.3.1	Reacción de despolimerización catalítica sin presión	63
3.3.2	Espectroscopía infrarroja	64
3.3.3	Cromatografía de gases – espectrometría de masas.....	65
3.4	Mecanismos de reacción	72
3.4.1	Mecanismo de reacción térmico	72
3.4.2	Mecanismo de reacción catalítica	73
3.5	Utilización de los productos como combustible	74
CONCLUSIONES		76

PERSPECTIVAS	78
Anexo 1. Composición y características de ZN1 (Proporcionada por Uwe H. Rolli, de la empresa Gammakat, 2015).....	94
Anexo 2. Composición elemental de la clinoptilolita (Proporcionada por Uwe H. Rolli, de la empresa Gammakat, 2015)	95
Anexo 3. Malla utilizada para ZN1, Malla 200 (Proporcionada por Uwe H. Rolli, de la empresa Gammakat, 2015).....	96
Anexo 4. Reacciones en sitios Lewis.....	97
Anexo 4. Reacciones en sitios Brønsted	98

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1 Proyección de la generación de residuos sólidos urbanos per cápita y total [7] .	3
Tabla 1.2. Composición de residuos sólidos urbanos reportada en EE.UU. [8].....	4
Tabla 1.3. Parámetros para la valorización económica para los procesos térmicos [13] ..	19
Tabla 1.4. Categorización de los polímeros [45]	22
Tabla 1.5. Consumo global de polímeros en diferentes categorías [47]	23
Tabla 1.6. Porcentaje del mercado de polímeros termoplásticos y termoestables [47].....	24
Tabla 1.7. Consumo de termoplásticos en el año 2005 para las tres áreas geográficas principales [47].....	25
Tabla 1.8. Distribución de consumo de termoplásticos en Norteamérica [47]	25
Tabla 1.9. Producción de combustibles de acuerdo al tipo de polímero [33]	26
Tabla 1.10. Isomerización de doble enlace en alquenos con Zeolita Y a 150-200 °C [82, 83]	34
Tabla 3.1. Composición elemental de las muestras	47
Tabla 3.2. Valores de constante C	55
Tabla 3.3. Valores MFA y acidez total.....	60
Tabla 3.4. Temperatura de máxima degradación y ΔT_{\max} con respecto a C.Ter	62
Tabla 3.5. Cantidad y tiempos de reacción de la reacción	63
Tabla 3.6. Asignación de bandas en LDPE [139]	65
Tabla 3.7. Compuestos identificados en el destilado de C.Ter	68
Tabla 3.8. Compuestos identificados en el destilado de ZS	69
Tabla 3.9. Compuestos identificados en el destilado de ZN1	70
Tabla 3.10. Compuestos identificados en el destilado de ZN2	71

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1. Jerarquía de gestión de residuos [11]	5
Figura 1.2. Esquema de los diferentes productos obtenidos a través de RSU [13]	6
Figura 1.3. Esquema de la pirólisis, con conexión a la red [13].....	7
Figura 1.4. Usos principales de la gasificación [19].....	8
Figura 1.5. Proceso de la gasificación [19].....	9
Figura 1.6. Reactor de gasificación por plasma [13].....	11
Figura 1.7. Reacción de transesterificación de un triglicérido [27].....	12
Figura 1.8. Ejemplo de la despolimerización catalítica de un hidrocarburo [32].....	14
Figura 1.9. Formación del compuesto dioxina [42]	17
Figura 1.10. Compuesto 1,4 dioxina (p-dioxina) [42].....	17
Figura 1.11. Comparación de diferentes procesos térmicos con respecto a la producción energía eléctrica [13]	18
Figura 1.12. Ingresos anuales netos para los procesos térmicos [13]	20
Figura 1.13. Estructura del tetraedro de silicio y aluminio	27
Figura 1.14. Estructura del tetraedro en forma de jaula	28
Figura 1.15. Craqueo térmico de un hidrocarburo [68]	30
Figura 1.16. Protonación del hidrógeno a una olefina por el sitio ácido Brønsted [76].....	31
Figura 1.17. Abstracción de hidruro por sitio Lewis a una parafina [76].....	32
Figura 1.18. Iones carbenio primario (a), secundario (b) y terciario (c) [67].....	32
Figura 1.19. Ataque protónico de un hidrocarburo [70]	32
Figura 1.20. Monómero del polietileno	34
Figura 2.1. Muestra ZN1	39
Figura 2.2. Muestra ZN2	40
Figura 2.3. Muestra ZS	40
Figura 2.4. Reactor de despolimerización catalítica sin presión	43
Figura 3.1. Patrón XRD de ZN1	44
Figura 3.2. Patrón XRD de ZN2	45
Figura 3.3. Patrón XRD de ZS	46
Figura 3.4. Espectros de EDX de ZN1 (a), ZN2 (b) y ZS (c).....	47
Figura 3.5. Mapeo del elemento sodio de ZS.....	48
Figura 3.6. Mapeo del elemento calcio de ZN1	49

Figura 3.7. Mapeo del elemento potasio de ZN2.....	49
Figura 3.8. Micrografías de ZS (x9,000).....	50
Figura 3.9. Micrografías de ZN1 (x1,500 y x9,000)	51
Figura 3.10. Micrografías de ZN2 (x9,000).....	52
Figura 3.11. Isotherma de adsorción/desorción de ZN1	53
Figura 3.12. Isotherma de adsorción/desorción de ZN2.....	53
Figura 3.13. Isotherma de adsorción/desorción de ZS	54
Figura 3.14. Sitios de cationes en zeolita LTA	55
Figura 3.15. Espectros IR de las zeolitas	57
Figura 3.16. FT-IR de catalizadores (rangos 3400-4000 cm ¹).....	58
Figura 3.17. Grupo hidroxilo de carácter Brønsted.....	59
Figura 3.18. Titulación potenciométrica de ZN1	59
Figura 3.19. Titulación potenciométrica de ZN2	60
Figura 3.20. Titulación potenciométrica de ZS	60
Figura 3.21. Gráfica TGA	61
Figura 3.22. Gráfica DTG.....	62
Figura 3.23. Productos líquidos de las muestras ZN2 (A), ZN1 (B), ZS (C) y C.Ter (D) ...	63
Figura 3.24. Espectro del producto líquido.....	64
Figura 3.25. TIC de C.Ter	66
Figura 3.26. TIC de ZS	66
Figura 3.27. TIC de ZN1	67
Figura 3.28. TIC de ZN2	67
Figura 3.29. Ejemplo de craqueo térmico en un polímero	73
Figura 3.30. Ejemplo de craqueo catalítico en un polímero.....	74

RESUMEN

Dos zeolitas naturales (ZN1 y ZN2) y una sintética (ZS) de diferentes orígenes fueron utilizadas en el proceso de despolimerización catalítica a baja presión (DCP), incluyendo un craqueo térmico (C.Ter) utilizando polietileno de baja densidad (LDPE) virgen como materia prima a una temperatura de 400 °C. Cada zeolita fue caracterizada por sus propiedades texturales, morfológicas y ácidas. Las zeolitas ZN1, ZN2 y ZS fueron identificadas como bentonita, clinoptilolita y una zeolita sintética LTA (NaA), respectivamente, teniendo ZN1 la mayor acidez. Sin embargo, ZN2 mostró la mayor actividad catalítica ya que produjo aproximadamente 40% más de volumen de destilado (o producto final) que ZN1, ZN2 y C.Ter. El tamaño de las cadenas de los hidrocarburos en todos los destilados se encontró en el rango de C6-C12 (rango de gasolina). Los productos de ZN2 fueron mayormente alquenos de diferentes isomerizaciones estructurales (ramificados) y espaciales (E y Z), haciendo el destilado inadecuado como un combustible. ZS no mostró ninguna actividad catalítica aparentemente debido a su alto contenido de sodio y baja acidez, produciendo un perfil de compuestos y cantidad de destilado similares a los producidos por C.Ter: dobletes de picos que correlacionan a un n-alcano y su correspondiente n-alqueno. A pesar de que presentó la fuerza ácida (MFA) más alta, ZN1 no mostró la mayor actividad, pero produjo la mejor distribución de compuestos: dobletes de n-alcanos y n-alquenos con sus dobles enlaces mayormente internos, proporcionando un mejor número de octano.

Todos los destilados obtenidos con las zeolitas y el craqueo térmico presentaron una cantidad relativamente alta de alquenos con respecto a los alcanos; por lo que es necesario implementar un proceso de hidrogenación para minimizar el contenido de olefinas, con el objetivo de producir un combustible más adecuado.

ABSTRACT

Two natural zeolites (ZN1 and ZN2) and a synthetic one (ZS) of different origins were used in the catalytic pressureless depolymerization (CPD) process of virgin low density polyethylene (LDPE) at 400 °C. A thermal cracking (C.Ter) process also was carried out. Each zeolite was characterized by its textural, morphological and acidic properties. Among the zeolites, ZN1, ZN2 and ZS were identified as bentonite, clinoptilolite and a synthetic zeolite LTA (NaA), respectively. The highest acidity was observed for ZN1, but ZN2 showed the highest catalytic activity producing approximately 40% more distillate (final product) than ZN1, ZS and C.Ter. The size of the hydrocarbon chains present in all distillates was in the C6-C12 range (gasoline range). The products of ZN2 were mostly alkenes of different structural (branched) and spatial (E and Z) isomerizations, making the distillates inadequate as a fuel. ZS did not show catalytic activity due to its high sodium content and low acidity, producing a similar product distribution and distillate volume as C.Ter: doublets that correspond to an n-alkane and its corresponding n-alkene. Although ZN1 showed the highest maximum acid strength (MAS), it didn't show the highest activity. Nevertheless, it gave the best product distribution: doublets of n-alkanes and n-alkenes with internal double bonds, providing a better octane number.

In this study, all distillates generated with the zeolites and with the thermal cracking induced the production of a relatively high alkene/alkane ratio; making necessary the implementation of a hydrogenation step to decrease the olefin content and produce a more adequate fuel.

INTRODUCCIÓN

Desde inicios del siglo XIX, los combustibles fósiles han sido extensamente utilizados para la generación de energía tanto en aplicaciones industriales como para transporte. Esta sobreexplotación genera grandes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI), lo que hace que se promuevan nuevas alternativas para satisfacer las necesidades de las generaciones futuras, obteniendo combustibles de fuentes alternas, con métodos eficientes y que sean económicamente viables. Por ello, la generación de energía renovable a partir de residuos sólidos urbanos (RSU) es una alternativa interesante y promisoría, promoviendo no solamente la obtención de un bien, sino la eliminación de los RSU y subproductos que puedan ser adversos para la salud [1].

Un proceso para el aprovechamiento de los residuos sólidos urbanos es la despolimerización catalítica a baja presión (DCP), y su función principal es producir ya sea diésel sintético o electricidad a partir de residuos orgánicos e inorgánicos. Esto se puede lograr aplicando a los RSU una temperatura entre 300-400°C, en presencia de un catalizador de intercambio iónico; fragmentando así los polímeros de cadena larga en pequeñas estructuras moleculares, haciendo más fácil su evaporación [2].

Uno de los problemas más difíciles en el reciclado consiste en el tratamiento de los plásticos, polímeros derivados de petroquímicos, utilizados de manera extensiva en la vida diaria y en aplicaciones industriales. La disposición de residuos de plásticos ha capturado la atención de ambientalistas debido a que no son biodegradables, siendo ambientalmente inadecuado depositar estos polímeros en rellenos sanitarios [3].

En este trabajo se evaluaron tres zeolitas (dos naturales y una sintética) para su uso en la despolimerización catalítica a baja presión, considerando como materia prima polietileno de baja densidad (LDPE) con el fin de producir un combustible sintético.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Problemática de la acumulación de la basura

Los primeros problemas de la acumulación de basura ocurrieron en el momento que el hombre se movió fuera de áreas dispersas para congregarse en comunidades. Una alta población resultó en una concentración de residuos generados. Este dilema se tuvo en Atenas y Grecia, alrededor de 500 a.C., donde se emitió una ley prohibiendo tirar desechos en la calle, los que requerían ser transportados hacia un vertedero ubicado una milla fuera de la ciudad [4].

En Europa, la revolución industrial, entre los años 1750 y 1850, originó un nuevo traslado de la población que se situaba en áreas rurales a las ciudades; creando una masiva expansión de la población citadina, con un incremento consecuente de basura generada en un área. El incremento de los residuos domésticos fue acompañado por aumentos en los residuos industriales de los nuevos procesos de fabricación a gran escala. El conjunto de todos estos residuos tenía una gran diversidad, tales como vidrios, metales oxidados, residuos de comida y desechos fecales.

La acumulación de basura es un peligro para la salud humana, y además atrae fauna nociva, como ratas, moscas, etc., que representan una amenaza de transmisión de enfermedades. Por esto, se ha tomado más conciencia en la gestión de residuos para mitigar riesgos en la salud pública y el ambiente. De acuerdo al Acto de Salud Pública Ambiental (EPHA), decretado en 1968 en Singapur, los “residuos” incluyen [5]:

1. Cualquier sustancia que constituye un desecho de un material, un efluente o una sustancia excedente no deseada.
2. Cualquier sustancia o artículo que requiere ser eliminado como si estuviese quebrado, agotado, contaminado o estropeado.
3. Cualquier material que ha sido descartado o de otro modo tratado como si fuera residuo será presumido residuo al menos que lo contrario sea demostrado.

Otro término similar, sin embargo más específico, consiste en los residuos sólidos urbanos (RSU), que de acuerdo al US EPA se definen como los materiales tradicionalmente gestionados por municipios, ya sea por quemado, enterrado, reciclado o composta [6].

Los desafíos para la gestión urbana e industrial de los residuos son similares, ya que tienen diferencias en sus composiciones, las cuales varían enormemente. Generalmente los residuos industriales contienen una gran cantidad de materiales concentrados peligrosos y por eso se requiere de tecnologías y procesos especiales para su tratamiento. En ambos existen muchas oportunidades para la prevención y recuperación de recursos [6].

En México, la generación de residuos sólidos per cápita y total aumenta paulatinamente (Tabla 1); también ha habido cambios significativos en la composición durante las últimas décadas, derivado del propio desarrollo y de los cambios en los patrones de urbanización [7]:

Tabla 1.1 Proyección de la generación de residuos sólidos urbanos per cápita y total [7]

Año	Número de habitantes (miles)	Generación de residuos		
		Kg/hab-día	Ton/día	Ton/año (miles)
2004	105,350	0.9	94,800	34,600
2005	106,452	0.91	96,900	35,370
2010	111,614	0.96	107,100	39,100
2015	116,345	1.01	117,500	42,890
2020	120,639	1.06	128,000	46,700

1.2 Composición de los residuos sólidos urbanos (RSU)

La composición de los residuos sólidos urbanos depende de factores como el estilo de vida de la población, patrones del consumidor en general y el nivel de avance tecnológico del país en particular. Por lo general, su composición consiste de materiales cotidianos: botellas, ropa, residuos de comida y otros productos relacionados al consumidor [6].

En México no existe una fuente oficial que mencione la composición de los residuos sólidos urbanos, pero se sabe que es semejante a la que tiene los Estados Unidos (Tabla 2):

Tabla 1.2. Composición de residuos sólidos urbanos reportada en EE.UU. [8]

Componente del desecho	Peso (%)
Papel	38.1
Desecho de patios y jardines	12.1
Desecho de comida	10.9
Plásticos	10.5
Metales	7.8
Caucho, piel, textiles	6.6
Vidrio	5.5
Madera	5.3
Desechos inorgánicos	3.2
Misceláneos	

1.3 Aprovechamiento de los residuos

El propósito del tratamiento de los residuos es transformarlos en un producto que pueda ser aprovechable. También se puede reducir su cantidad o mitigar su toxicidad para deshacerse de ellos más fácilmente.

Los tipos de tratamientos que existen a la fecha consisten mayoritariamente en someter los residuos a altas temperaturas o depositarlos en un relleno sanitario; siendo la última la peor opción desde el punto de vista ambiental. Las estrategias que son deseables para aplicar a los residuos son reducir, reutilizar o reciclar, con el objeto de sacarle provecho al residuo en vez de que persista, como se indica en la Figura 1 [9, 10].

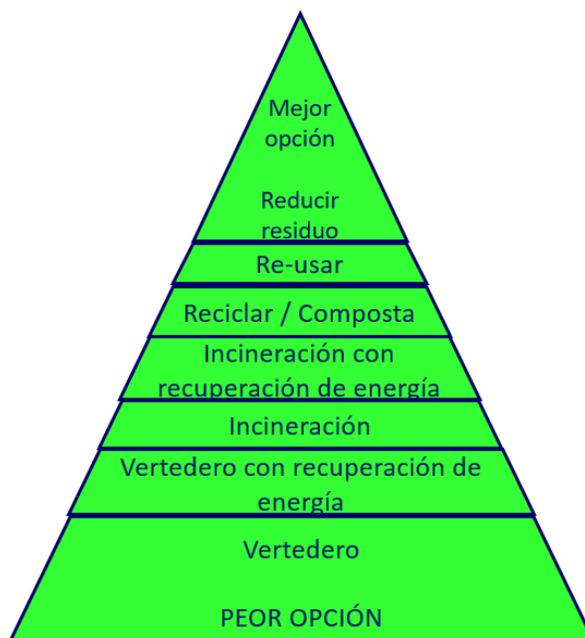


Figura 1.1. Jerarquía de gestión de residuos [11]

Existe una gran variedad de procesos para el tratamiento de los residuos, incluyendo desde procesos termoquímicos y químicos hasta la utilización de catalizadores para la obtención de un producto específico, donde su naturaleza y calidad dependerá de los residuos sólidos urbanos y su homogeneidad (Figura 2). Cada proceso usualmente produce un subproducto, que se puede aprovechar o se le tiene que dar un tratamiento, para que sea menos dañino al medio ambiente [6, 12].

1.3.1 Tipos de procesos para la obtención de diésel sintético

Los tipos de procesos de transformación de los residuos sólidos urbanos consisten generalmente en la aplicación de calor a altas temperaturas, y dependiendo del producto deseado se aplica un catalizador adecuado. Estos procesos son comúnmente denominados termoquímicos, ya que es un proceso asociado con calor y reacciones químicas.

En la Figura 2 se muestran las posibilidades de productos (combustibles) a partir de los residuos sólidos urbanos [13].

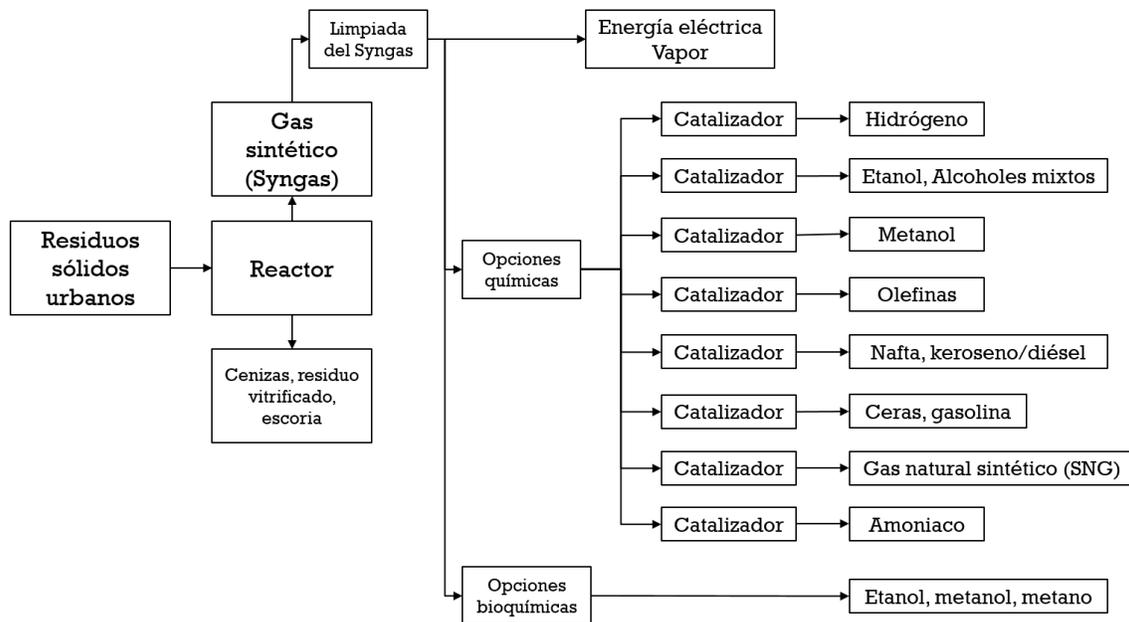


Figura 1.2. Esquema de los diferentes productos obtenidos a través de RSU [13]

1.3.2 Procesos termoquímicos

Los procesos termoquímicos utilizan primordialmente la descomposición térmica de los materiales de carbono, e incluyen la pirólisis, gasificación, y los procesos hidrotérmicos. Estos tipos de procesos son vistos como los más viables económicamente para la gestión de los residuos sólidos, donde no necesariamente tiene que ser homogéneo para que tenga buena eficiencia [13].

1.3.3 Pirólisis

La pirólisis es la descomposición térmica de materiales basados en carbono, en un ambiente deficiente de oxígeno, donde se utiliza calor para producir gas sintético (syngas). Como no están presentes aire ni oxígeno no se quema nada en el proceso, por lo cual se considera un proceso endotérmico.

Como la mayoría de los compuestos orgánicos son térmicamente inestables, al exponer estos compuestos a altas temperaturas, los enlaces químicos de las moléculas

se rompen, produciendo moléculas más pequeñas de gases de hidrocarburo e hidrógeno. Al seguir expuestos a estas temperaturas, los gases que predominan son las moléculas de H₂ y CO, donde la mezcla de estos dos se le denomina syngas [13]. En comparación con la incineración directa de desechos, tiene la ventaja de que los desechos no degradables pueden ser pirolizados para extraer el aceite pirólítico. Además, su temperatura de operación es más baja y produce menos dioxinas y otros contaminantes [14].

En el proceso de la pirólisis (Figura 3) todo el RSU pasa a un pre-tratamiento, que consiste en la separación de los residuos que se pueden reciclar con provecho económico. Después los residuos son introducidos a un reactor de pirólisis, donde una fuente indirecta de calor aumenta la temperatura entre 600-1200 °C para producir syngas en la parte superior del reactor, mientras que en la parte inferior se obtienen cenizas, metales y carbón mineral. Se hace un lavado del syngas para la eliminación de materia que se arrastró del reactor, como sulfuros, gases clorhídricos, ácidos y metales traza. El syngas es típicamente utilizado para la generación de vapor y electricidad, que pueden ser empleados para autoconsumo o la electricidad ser vendida [13].

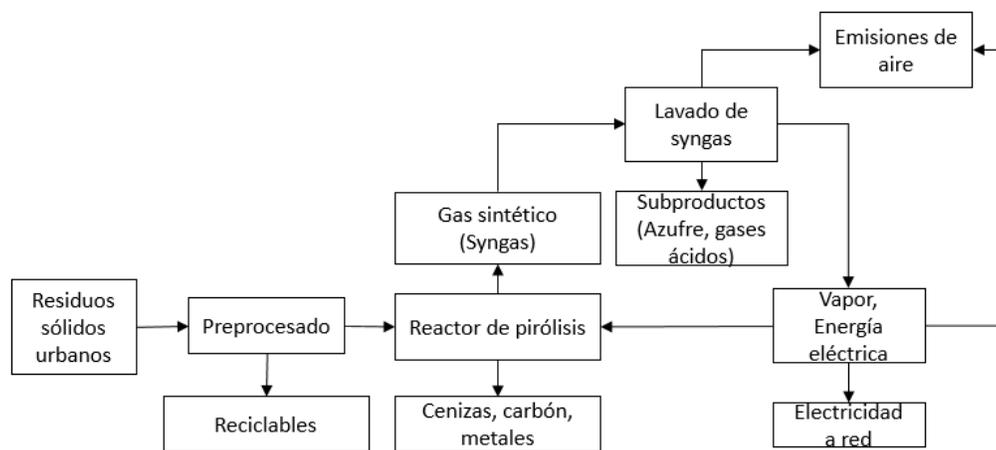


Figura 1.3. Esquema de la pirólisis, con conexión a la red [13]

Una de las tecnologías emergentes es la pirólisis rápida (flash pyrolysis). Este proceso tiene un rendimiento alto (70%) que produce un líquido llamado bioaceite [15, 16].

1.3.4 Gasificación

La gasificación convencional es la conversión de sólidos a temperaturas elevadas en condiciones hipóxicas, produciendo en el proceso final una variedad de compuestos como syngas, hidrógeno, metano, nitrógeno, CO, y pequeñas cantidades de hidrocarburos (Figura 4). La gasificación se realiza con la adición directa de oxígeno, utilizando oxidación exotérmica para suministrar la energía necesaria para realizar la reacción [17, 18].

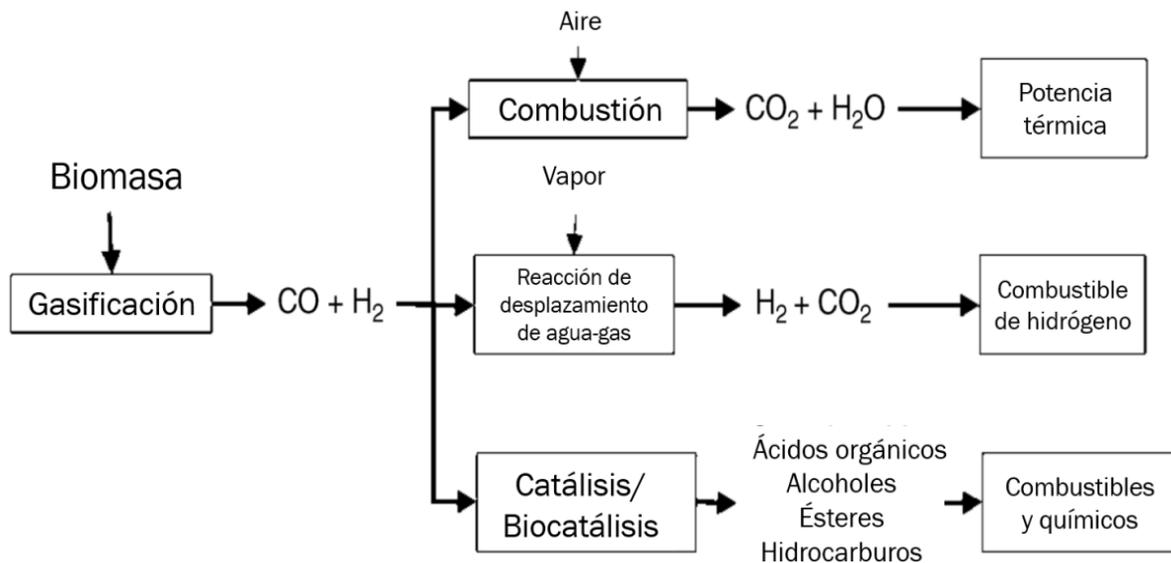


Figura 1.4. Usos principales de la gasificación [19]

Los pasos por los cuales la biomasa es convertida a syngas tienen mucha semejanza con la combustión. Estos pasos incluyen el calentado y secado, pirólisis, reacciones gas-sólido y reacciones en fase de gas (Figura 5) [18, 20].

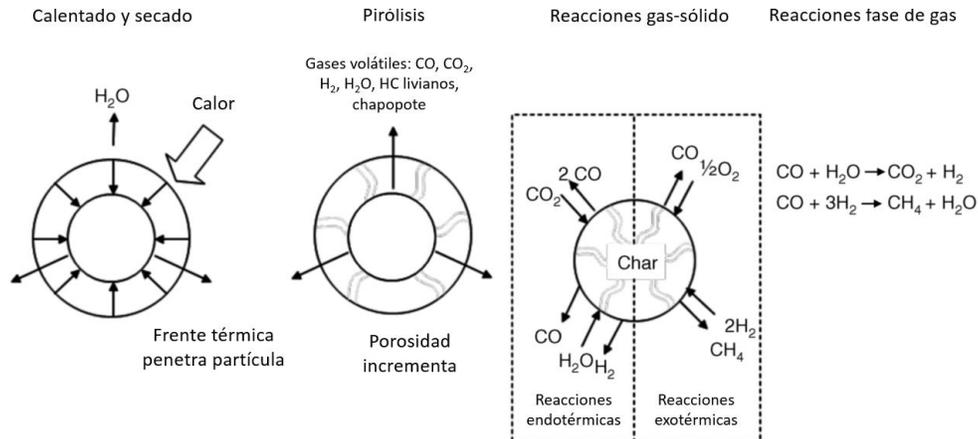


Figura 1.5. Proceso de la gasificación [19]

El calentado y secado transforma la biomasa húmeda a materia seca a una temperatura de 300 °C; el proceso empieza fuera de la superficie de la biomasa, progresando hacia el centro. La pirólisis es acompañada por la liberación de volátiles, que incluyen el agua producida, los gases permanentes (que son los que no se condensan durante el enfriamiento) y otros materiales sólidos porosos. Todos los gases permanentes son los productos principales que se recolectan (CO, CO₂, H₂). Después de la pirólisis intervienen las reacciones de gas-sólido entre las partes carbónicas residuales, el oxígeno y el vapor que se introduce. Aquí se llevan a cabo 4 reacciones principales donde se obtiene monóxido de carbono, hidrógeno y metano a partir del carbón sólido. Por último, las reacciones en fase gas son dos reacciones exotérmicas importantes para la producción de combustibles sintéticos, que son la reacción del agua con CO y la metanización, importante para la producción de syngas [13, 18, 20].

1.3.5 Proceso hidrotérmico

Un proceso hidrotérmico normalmente se refiere a cualquier reacción heterogénea en la presencia de disolventes o catalizadores, bajo condiciones de alta presión y temperatura media. De esta manera, se disuelven y recrystalizan (recuperan) materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones ordinarias [19].

Los pasos principales que tienen los procesos hidrotérmicos son la despolimerización, descomposición de los monómeros por rompimiento, deshidratación, descarboxilación o desaminación así como la recombinación de los fragmentos reactivos [21].

Una de las ventajas del procesamiento hidrotérmico es poder procesar biomasa de alta humedad sin el paso preliminar del secado, ya que esta etapa representa un gasto energético elevado, y reduce la eficiencia energética del proceso. Por lo cual este tipo de proceso es apto para biomasa con alto contenido de humedad, y la monomerización de polímeros como el PET y otros compuestos similares, facilitando el manejo de sus pequeñas estructuras moleculares [13].

1.3.6 *Gasificación por plasma*

El proceso de gasificación por plasma, también conocido como pirólisis por plasma, involucra la desintegración del material de carbono en fragmentos de compuestos en un ambiente hipóxico; utiliza plasma de alta temperatura, donde el reactor (Figura 6) opera típicamente entre 2,700 y 4,500°C para los residuos sólidos urbanos y materia orgánica mediante una antorcha de plasma, pero puede alcanzar una temperatura máxima de 13,000 °C si fuese necesario. Ya que se opera a altas temperaturas, el reactor de plasma es capaz de destruir compuestos altamente tóxicos como dioxinas y furanos, y obtener como producto secundario un desecho vitrificado el cual es ambientalmente aceptable [4, 19].

El proceso consiste en la inyección del material de carbono dentro del reactor de plasma, para que reaccione con el oxígeno produciendo calor y permitiendo así las reacciones de pirólisis en un ambiente con poco oxígeno. Las reacciones exotérmicas (de combustión) proporcionan calor adicional al de las antorchas de plasma para las reacciones endotérmicas (de pirólisis) [13].

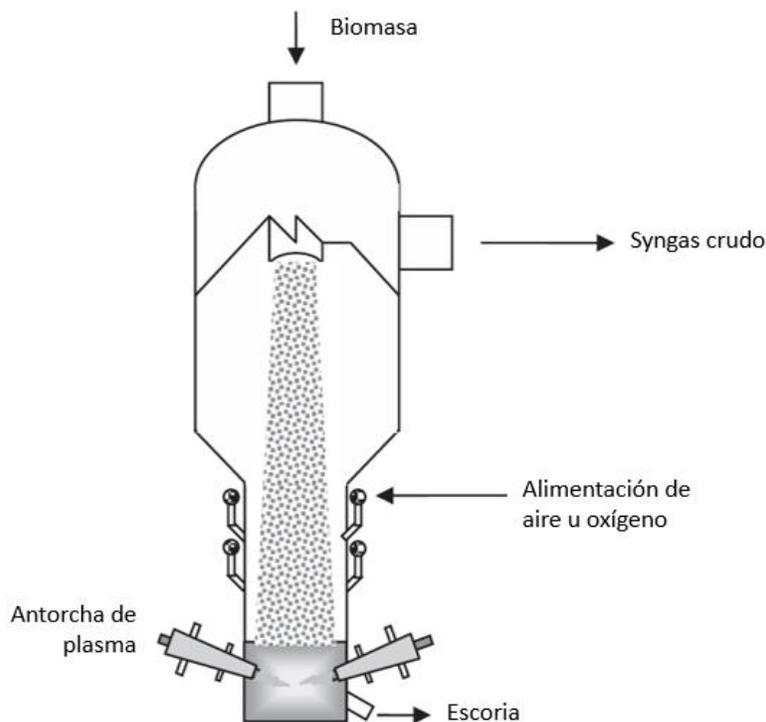


Figura 1.6. Reactor de gasificación por plasma [13]

1.3.7 Diésel verde o diésel renovable

Las maneras más comunes para producir combustibles tipo diésel a través de biomasa son: por transesterificación de los triglicéridos para obtener biodiésel, y por hidroprocesado para sintetizar diésel verde [22]. El biodiésel consiste principalmente de ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME's) o ésteres de etilo de ácidos grasos (FAEE's); mientras que el diésel verde consiste de hidrocarburos dentro del rango de C16-C18 (hexadecano y octadecano, respectivamente) [23-25].

La transesterificación, también conocida como alcoholisis, consiste en el desplazamiento del alcohol en un éster por otro alcohol en un proceso similar a la hidrólisis, excepto que un alcohol es empleado en vez de agua. Los alcoholes más utilizados son el metanol y etanol, especialmente etanol por su bajo costo así como sus ventajas físicas y químicas [26]. La materia prima consiste en biomasa, principalmente aceite vegetal o grasa animal, y se requiere un catalizador, normalmente una base fuerte como KOH, NaOH o CH_3ONa para producir los esteres de metilo y glicerina como

subproducto (Figura 7). La biomasa típica que se utiliza son los aceites de soja, palma, colza, coco, girasol y microalgas [27, 28].

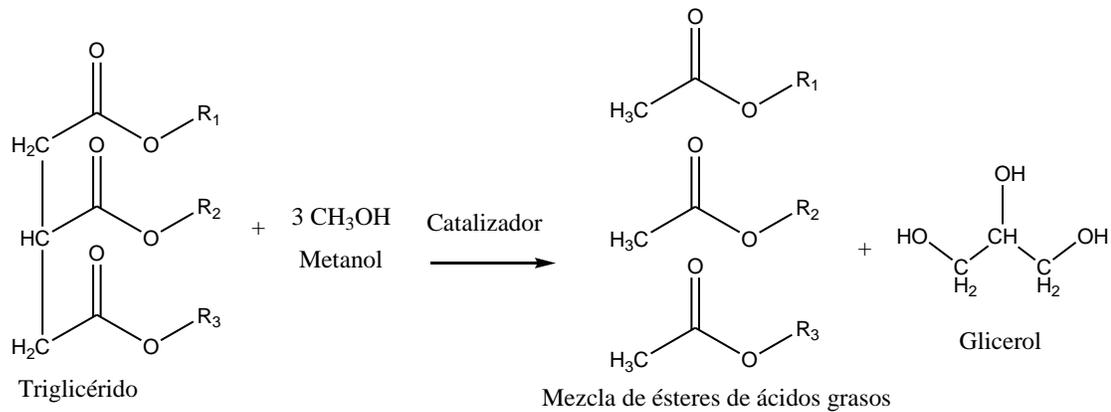


Figura 1.7. Reacción de transesterificación de un triglicérido [27]

Los hidrotratamientos catalíticos son procesos diseñados para la obtención de una relación de C:H más alta, eliminando heteroátomos y metales no deseados en el combustible [29]. Por eso, el diésel verde consiste principalmente de parafinas libres de sistemas aromáticos, de oxígeno, de azufre, de nitrógeno, etc., asemejándose mucho a la composición del petrodiesel. Esta remoción depende de la naturaleza de la materia prima, el catalizador y los procesos que se llevan a cabo para producir el diésel verde [30].

Las reacciones que más se utilizan para la síntesis de diésel verde son [31]:

- Hidrogenación de las dobles ligaduras presentes en cadenas insaturadas de ácidos grasos
- Hidrodesoxigenación (HDO), que resulta en la remoción de los átomos de oxígeno del grupo carboxílico en la forma de agua.
- Hidrodescarboxilación (HDC), que lleva a cabo la eliminación del grupo carboxílico en la forma de dióxido de carbono.

1.4 Despolimerización catalítica a baja presión (DCP)

La despolimerización catalítica a baja presión consiste en la descomposición molecular tanto de los residuos orgánicos como de los inorgánicos. Los puntos clave de este proceso consisten en:

- Una temperatura de 300-400°C.
- Catalizadores de intercambio iónico.
- Proceso a baja presión (presión atmosférica).

Y las características de este proceso (algunas comunes para los hidropcesos) son las siguientes:

- Reducción molecular, que sería la despolimerización o generación de aceite a baja temperatura y a presión ambiente
- Un 80% de conversión de la potencia calorífica de las sustancias de entrada
- Eliminación de halógenos y heteroátomos, radicales principales que afectan el rendimiento y poder calorífico del diésel sintético
- Como consecuencia de la eliminación de heteroátomos, el producto tiene una composición química similar a la del petrodiesel, haciéndola útil para aplicación directa a motores o para la generación de electricidad

La DCP es una ruta alternativa para producir combustible a partir de biomasa. En este proceso, los hidrocarburos de cadena larga y la materia orgánica/inorgánica se craquean (Figura 8), formando aceites crudos ligeros con la ayuda de catalizadores de intercambio iónico.

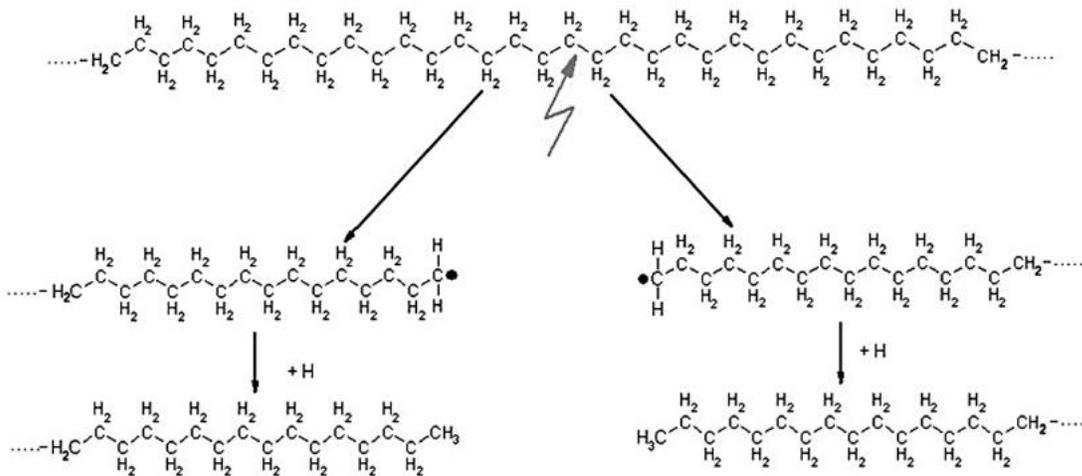


Figura 1.8. Ejemplo de la despolimerización catalítica de un hidrocarburo [32]

No existe un modelo cinético exacto del proceso de despolimerización catalítica, solamente se pueden obtener datos a partir de trabajo experimental. De acuerdo a los resultados de Laohalidanond *et al.* [32] obtenidos de la despolimerización catalítica de biomasa, los balances de masa y energía del proceso pueden ser resumidos como:

Balance de masa:

$$100\% \text{ biomasa} \rightarrow 43\% \text{ aceite} + 22\% \text{ agua} + 15\% \text{ carbón (mineral)} + 20\% \text{ gas} \quad (1)$$

Balance de energía:

$$100\% \text{ ebiomasa} + 5\% \text{ CE} \rightarrow 76\% \text{ eaceite} + 20\% \text{ ecarbón} + 7\% \text{ egas} + 2\% \text{ epérdida} \quad (2)$$

Donde CE es el consumo de energía y ebiomasa, eaceite, ecarbón, egas y epérdida son las energías correspondientes. Observando los balances anteriores, puede concluirse que el rendimiento en aceite o producto líquido de la DCP es más de 40% en masa, y la eficiencia energética es más del 70% para diferentes tipos de biomasa [33].

1.5 Proceso de despolimerización catalítica a baja presión de RSU

La obtención de diésel verde por despolimerización catalítica a baja presión consiste en 4 etapas principales: separación de los residuos, el precalentamiento de los

residuos homogéneos, la descomposición molecular de los residuos, destilación y enfriamiento del producto final.

1.5.1 Secado y reducción de tamaño

Al ser colectados los RSU, y antes de ser sometidos al proceso de DCP, es necesario que pasen por un proceso de secado, reduciendo la humedad a un 10% utilizando bajas temperaturas (120-140 °C). El volumen de las partículas deben ser menor que 225 mm³ o sus dimensiones no mayores que 3x3x25 mm, con el fin de que el material pueda tener mayor contacto con el catalizador. Posteriormente se mezcla la materia prima triturada y el catalizador a temperaturas entre 140 y 180 °C.

1.5.2 Despolimerización catalítica

La despolimerización catalítica ocurre a temperaturas entre 300 y 400 °C [34]. Aquí ocurre la difusión catalítica, donde las sustancias, sin importar su morfología y tipo, entran en contacto con el catalizador. Este tiene como función principal el intercambio iónico de heteroátomos (oxígeno, nitrógeno, halógenos), adsorbiéndolos para crear hidrocarburos de cadena lineal. Si el producto de interés es diésel, para recuperarlo se calienta en un rango de temperaturas entre el punto de ebullición de un hidrocarburo de 16 carbonos (hexadecano, 286.5 °C) [35] y uno de 20 carbonos (eicosano, 343 °C) [36]. El tiempo que tarda todo el proceso es de 3 minutos. Durante este tiempo, el hidrógeno generado se combina con el oxígeno de la materia prima para producir agua, junto con la formación de dióxido de carbono y gases ligeros, las cuales son las únicas emisiones del proceso de DCP [37].

1.6 Consideraciones de emisiones por tratamientos termoquímicos de los RSU

Como resultado de la utilización de altas temperaturas para la descomposición de los residuos sólidos, los métodos convencionales (combustión) y avanzados (gasificación y pirólisis) requieren una estandarización de las condiciones de operación; especialmente para el cálculo de los valores de las emisiones resultantes, entre los más importantes

están la temperatura de combustión y el tiempo de residencia del producto resultante. Para los RSU, la temperatura mínima es de 850 °C por 2 segundos [38].

Las emisiones máximas permisibles liberadas a la atmósfera en unidades de mg/Nm³ (miligramos por metros cúbicos normales), a excepción de las dioxinas y furanos (ng/Nm³) son [38, 39]:

- Dióxido de azufre (SO₂) = 50 mg/Nm³
- Óxido y dióxido de nitrógeno (NO y NO₂) = 500 mg/Nm³
- Cloruro de hidrógeno (HCl) = 10 mg/Nm³
- Fluoruro de hidrógeno (HF) = 1 mg/Nm³
- Monóxido de carbono (CO) = 50 mg/Nm³
- Metales pesados (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V) = 0.05 mg/Nm³
- Dioxinas y furanos = 0.5 ng/Nm³

A diferencia de los procesos termoquímicos convencionales, la despolimerización catalítica no produce dioxinas, furanos, ni aromáticos halogenados.

La combustión de materiales carbonáceos resulta en la emisión de productos de combustión incompleta, que incluyen policloruro de dibenzo-*p*-dioxina (PCDD) y policloruro de dibenzofurano (PCDF). El término dioxina es usado para describir una clase de compuestos clorados, que son conocidos correctamente como PCDD y PCDF. Ahora es evidente que las cantidades traza de PCDD/F se pueden formar en condiciones apropiadas en llamas, cuando están presentes el carbono, hidrógeno y cloro. Para ambos tipos de dioxinas, el tiempo de residencia usual en los rangos de temperatura crítica es de 800-500 °C (para gas) y 400-200 °C (para sólido) está en el orden de segundos [40].

Un ejemplo de la formación de la dioxina es la síntesis del herbicida 2,4,5-triclorofenol, producido por la reacción de NaOH con el tetraclorobenceno. En esta reacción ocurre una reacción adicional con dos aniones triclorofenólicos reaccionando uno con el otro, formando la dioxina (Figura 9) [41, 42].

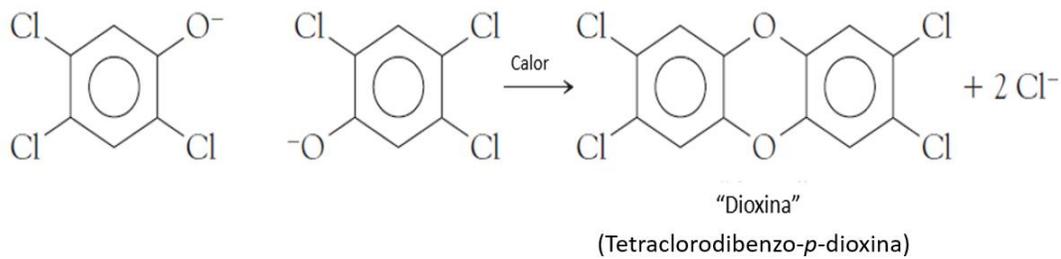


Figura 1.9. Formación del compuesto dioxina [42]

En esta reacción un anillo (aromático) nuevo de 6 carbonos es formado uniendo dos anillos de bencenos clorados. Este anillo central tiene dos átomos de oxígeno localizados a lados opuestos (Figura 10), llamándose 1,4-dioxina o *p*-dioxina, que significa opuestos [4].

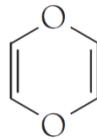


Figura 1.10. Compuesto 1,4 dioxina (*p*-dioxina) [42]

Las dioxinas, normalmente subproductos de procesos industriales, son consideradas como contaminantes orgánicos persistentes (COP) o compuestos orgánicos resistentes a la degradación ambiental; son capaces de bioacumularse en el tejido humano y animal, lo cual puede causar cáncer o imitar hormonas naturales e inhibir la acción de otras hormonas o alterar las funciones regulatorias de los sistemas inmunológico, nervioso y endócrino [4, 20].

1.7 Comparativa de costos operativos y de capital de los procesos

En la Figura 11 se observa la comparación de producción de energía neta de los procesos térmicos por tonelada de residuo sólido urbano. Sin embargo, esta figura no refleja el ingreso anual total de dichos procesos los cuales varían significativamente [13].

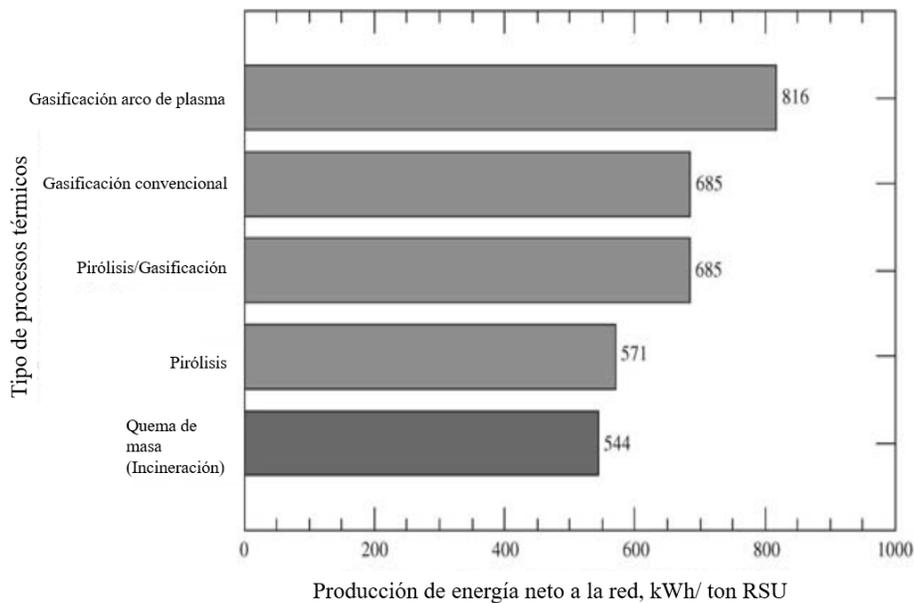


Figura 1.11. Comparación de diferentes procesos térmicos con respecto a la producción energía eléctrica [13]

La gasificación por plasma muestra una mayor producción neta de energía, siguiéndole la gasificación convencional y por último la incineración. En todos los procesos, excepto el de gasificación, se producen cenizas; lo cual no es ambientalmente amigable, y se tiene que depositar en un relleno sanitario o un vertedero aislado del ambiente. El proceso de gasificación por plasma produce un desecho vitrificado, con estándares permisibles para ser considerado ambientalmente aceptable; que puede ser utilizado para obtener otros subproductos como azulejos, bloques de paisaje y agregados para carreteras (Tabla 3) [13].

Tabla 1.3. Parámetros para la valorización económica para los procesos térmicos [13]

Parámetro	Incineración	Pirólisis	Pirólisis/ Gasificación	Gasificación convencional	Gasificación por arco de plasma
Inversión capital a 6%, 20 años	\$115,997,700	\$86,936,900	\$102,593,400	\$80,337,800	\$101,583,800
Capacidad de la planta (ton RSU/día)	500	500	500	500	500
Producción de energía (kWh/Ton RSU)	544	571	685	685	816
Operación y mantenimiento, presupuesto capital, costo de disposición de cenizas (\$40/Ton) (\$/año) ^[43]	\$8,216,600	\$7,193,700	\$7,711,100	\$6,871,800	\$7,483,400
Cuota de inflexión/compuerta (\$/Ton RSU)	35	35	35	35	35
Etiquetas verdes, \$/kWh	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Venta de producción de energía \$/kWh	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065
Subproducto, %	0.2	0.21	0.2	0.2	0.2
Residuo	Ceniza	Ceniza/Carbón	Ceniza	Ceniza/Escoria	Escoria vitrificada

La Figura 12 representa los ingresos anuales netos de los diferentes procesos químicos. Se puede observar que solamente la incineración presenta un valor negativo, mientras los otros 4 procesos térmicos indican un ingreso positivo (antes de impuestos), donde la gasificación por plasma presenta los valores más altos por año. Por ello se considera la gasificación por plasma como el proceso termoquímico más adecuado para el tratamiento de los residuos sólidos [13].

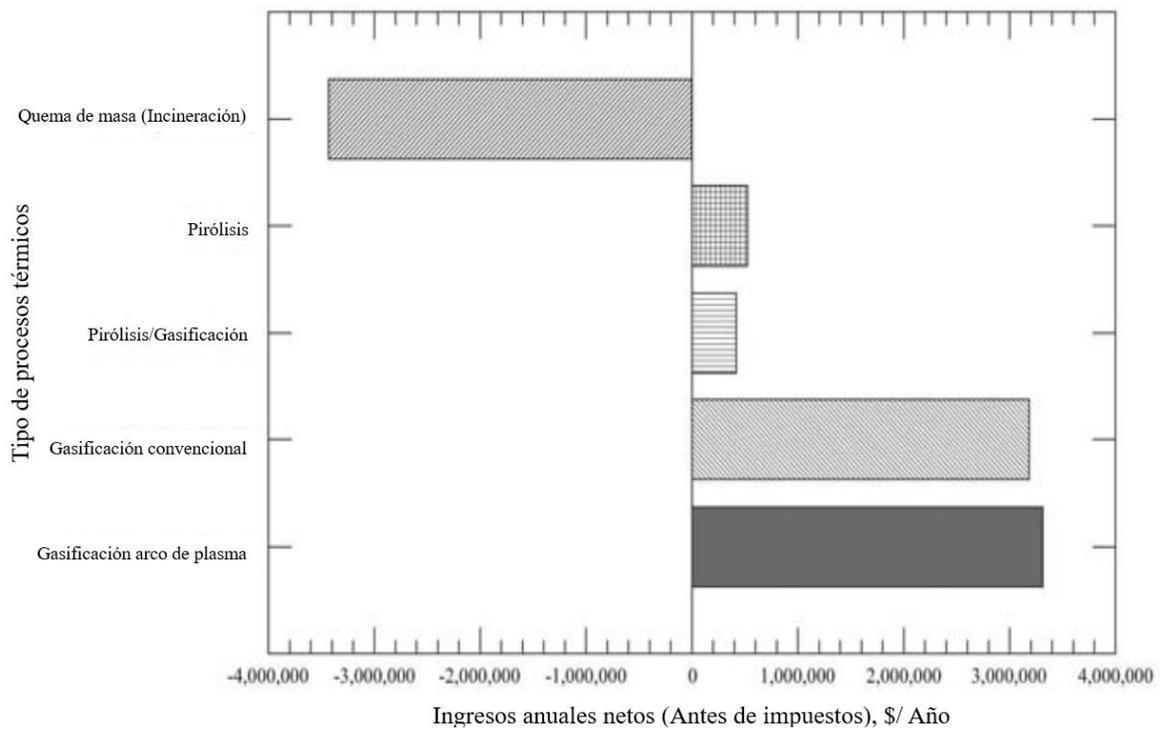


Figura 1.12. Ingresos anuales netos para los procesos térmicos [13]

1.8 Polímeros plásticos

Los polímeros son moléculas grandes compuestas de unidades llamadas monómeros, las cuales están unidas en una cadena por un proceso llamado polimerización. Existen polímeros plásticos naturales como la goma laca, cuernos y gutapercha; pero el término “plástico” es comúnmente usado para referirse a materiales creados sintéticamente, que están en uso constante en nuestras vidas cotidianas [3].

La palabra plástico viene de la palabra griega *plastikos*, que significa “formar o ajustar para moldear”. Una definición más descriptiva viene de la Sociedad de la Industria de Plásticos: “Cualquier de un amplio y variado grupo de materiales que consiste en todo o en parte de una combinación de carbono con el oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y otros elementos orgánicos o inorgánicos que, aun siendo sólido en la fase de producto terminado, en algún momento de su fabricación se hace líquido, y por lo tanto capaz de ser formado en varias formas, más generalmente a través de la aplicación, ya sea con calor, temperatura o ambas” [44]. Los plásticos típicamente tienen una alta masa molecular [3]. Sus propiedades de bajo peso y alta resistencia hace de estos materiales una opción ideal para aplicaciones domésticas e industriales [45].

1.8.1 Categorización de los polímeros

Los polímeros son categorizados en 7 tipos basados en sus propiedades y aplicaciones (Tabla 4), las cuales son diferentes dependiendo de si el producto es reciclado o virgen (nuevo) [45].

Tabla 1.4. Categorización de los polímeros [45]

Código	Propiedades	Aplicaciones de empaquetamiento	Productos de reciclado
<p>Teraftalato de polietileno</p>  <p>PET</p>	Claridad, resistencia, dureza, impermeable a gas y humedad, resistencia térmica	Botellas de agua empaquetadas y botellas de refrescos	Rellenado de fibra para bolsa de dormir, fibras de la alfombra, almohadas
<p>Polietileno de alta densidad</p>  <p>HDPE</p>	Rigidez, resistencia, dureza, resistencia a químicos y humedad, permeabilidad a gas, facilidad de procesar	Tuberías de agua, gas y alcantarillado, botellas de pequeño volumen a grandes barriles, artículos para el hogar.	Las macetas, botes de basura, conos de tráfico, botellas de detergente, cajas de jabón, otros artículos para el hogar
<p>Cloruro de polivinilo</p>  <p>PVC</p>	Versatilidad, claridad, facilidad de combinación, resistencia, dureza, resistencia a grasa, aceite y químicos	Envases farmacéuticos tableta, tuberías de agua potable y tuberías de riego y accesorios, productos médicos.	Calzado, riego y otro de drenaje tuberías, esteras, etc.
<p>Polietileno de baja densidad</p>  <p>LDPE</p>	Facilidad de procesar, resistencia, flexibilidad, facilidad de sellado, barrera a la humedad	Películas y pipas agrícolas, bolsas resistentes, encubrimiento de extrusión,	Bolsas de tiendas, películas de refugio, artículos para el hogar
<p>Polipropileno</p>  <p>PP</p>	Resistencia, dureza, resistencia a calor, químicos, grasa y aceite, versátil, barrera con la humedad	Monofilamentos, baterías y componentes de automóviles, mueblería, jeringa de inyección	Madera de plástico, artículos para el hogar, el equipaje
<p>Poliestireno</p>  <p>PS</p>	Versatilidad, insulación, claridad, fácilmente formado	Vasos desechables, materiales de embalaje, bandejas de carne, casetes de audio visuales, etc.	Madera de plástico, cajas de cintas de cassette, macetas
<p>Otros</p>  <p>OTHER</p>	Dependiente de la resina o combinación de resinas	La categoría incluye otros plásticos como el nylon, ABS, Poly acetales, policarbonato,	El reciclaje de estos plásticos de alto valor es especial en la naturaleza.

Estos polímeros pueden ser extruidos en una forma deseada, ya que a veces contienen aditivos que mejoran su rendimiento y facilidad de manipulación. Estos polímeros pueden ser diseñados con una variación extensa en propiedades con el uso de diferentes aditivos. Algunos comunes son [46]:

Antioxidantes.- Adicionados para reducir los efectos del oxígeno en los plásticos durante el proceso de envejecimiento y a temperaturas elevadas.

Estabilizadores.- Reducir la tasa de degradación del policloruro de vinilo (PVC).

Plastificantes y ablandadores.- Utilizados para obtener polímeros más flexibles, como el PVC.

Agente de hinchamiento.- Utilizado para crear espuma de plásticos.

Retardante de llama.- Agregado para reducir la inflamabilidad del polímero.

Pigmentos.- Agregados para dar color al polímero.

1.8.2 Consumo global de los polímeros

El consumo a nivel mundial de los polímeros es de aproximadamente 170 millones de toneladas anualmente (Tabla 5), con la mayoría del consumo asociada al área de artículos de consumo. El crecimiento del consumo de los polímeros se estima entre 4-7% al año [47].

Tabla 1.5. Consumo global de polímeros en diferentes categorías [47]

	Millones de toneladas	Porcentaje (%)
Artículos de consumo	122	72
Ingeniería	8-9	5
Materiales compuestos	6-8	3+5
Materiales especiales	<1	<1
TPE (elastómeros termoplásticos)	1.1	<1
Ambientalmente amigable	<1	<1
Otros	30	18
Total	170	100

La cuota de mercado entre las familias más significativas de polímeros se muestra en la Tabla 6. Se puede observar que los polímeros más utilizados son los termoplásticos, constituyendo más del 79% en cuanto a su porcentaje de mercado [47].

Tabla 1.6. Porcentaje del mercado de polímeros termoplásticos y termoestables [47]

Termoplásticos	Termoestables	Porcentaje del mercado (%)
Polietileno		27-33
Polipropileno		15-16
Policloruro de vinilo		13-14
Teraftalato de polietileno		7-10
Poliestireno		6-8
	Amino resinas	3-7
	Poliuretano	2-4
	Poliésteres no saturados	2-3
	Resinas fenólicas	1
Poliamida		1
Otros de ingeniería		3
	Otros de ingeniería	1
Elastómeros termoplásticos		<1
Termoplásticos totales		79
	Termoestables totales	11
Materiales compuestos		4
Otros		6
Total		100

1.8.3 Tendencias de consumo

Los termoplásticos representan alrededor del 70% del consumo global promedio de polímeros, donde el polietileno es el más consumido (Tabla 7); teniendo un 37% del subtotal de los termoplásticos identificados para las 3 áreas principales (Norteamérica, Europa occidental y China). La cuota del mercado del polipropileno es más baja, pero su tasa de crecimiento anual es alta. El consumo de acuerdo al tipo de termoplásticos en Norteamérica, en los años 2001 y 2005, junto con su tasa de crecimiento anual promedio (TCAP) se muestra en la Tabla 8 [47].

Tabla 1.7. Consumo de termoplásticos en el año 2005 para las tres áreas geográficas principales [47]

Termoplástico	Consumo (millones de toneladas)			Subtotal para las tres áreas	Cuotas del mercado	TCAP
	Norteamérica	Europa Occidental	China			
Poliétileno	18.7	14.2	11	43.9	37	7
Polipropileno	8.8	8.5	9	26.3	22	8
Policloruro de vinilo	7.7	5.9	8	21.6	19	6
Teraftalato de Poliétileno/Polibutileno	4.3	4.2	0.1	8.6	7	7
Poliestireno y otros	4.8	4	6	14.8	13	6
Poliamidas	0.6	1.4	0.2	2.2	2	8
Total	44.9	38.2	34.3	117.4	100	7.6

Tabla 1.8. Distribución de consumo de termoplásticos en Norteamérica [47]

Termoplásticos	Ventas totales y uso interno (Miles de toneladas)		Mercado compartido ligada a uso termoplástico identificado	TCAP
	Año			
	2001	2005		
Poliétileno de baja densidad	3469	4000	9	3.6
Poliétileno de baja densidad lineal	4879	5940	13	5.1
Poliétileno de alta densidad	6898	8720	19	6
Polipropileno	7325	8810	20	4.7
Policloruro de vinilo	6640	7720	17	3.8
Elastómeros termoplásticos	3165	4310	10	8
Poliestireno	2825	3180	7	3
Acrilonitrilo/butadieno/estireno	597	710	1.6	4.5
Estireno/acrilonitrilo	57	65	0.1	3.2
Otros estirenos	715	840	1.9	4
Nilón	526	600	1.4	3.3
TOTAL	37099	44895	100	5

1.9 Polímeros como precursores de combustibles

Los polímeros han sido materiales indispensables para la vida cotidiana, y su aplicación en el campo industrial está incrementando continuamente. Los desechos

poliméricos son uno de los recursos más prometedores para la producción de combustible, debido a su alto poder calorífico y su disponibilidad [48].

Los métodos de conversión de los polímeros a aceite (WPO, por sus siglas en inglés) dependen del tipo y propiedades de material secundario que se agregue, ya que algunos polímeros tienen efectos adversos más dañinos que otros.

En la Tabla 9 se muestran los diferentes tipos de polímeros así como los más aptos para la producción de combustibles de acuerdo a su poder calorífico; de igual manera se muestra si existen efectos adversos (alguna sustancia peligrosa) al utilizarlos como materia prima [48].

Tabla 1.9. Producción de combustibles de acuerdo al tipo de polímero [33]

Tipo de polímero	Descripción	Ejemplos
Polímeros consistiendo de C e H	Materia prima típica debido a alto valor calorífico y gases de escape limpios.	Polietileno, polipropileno, poliestireno.
Polímeros que contienen O ₂	Menor poder calorífico que los plásticos de C e H	PET, resina fenólica, alcohol polivinil, polyoximetileno.
Polímeros que contienen N o S	Combustible generado mediante este polímero es dañino por componentes como NO _x y SO _x	Nitrógeno: polyamida, poliuretano. Azufre: Sulfuro de polifenileno
Polímeros que contienen halógenos (Cl, Br, o F)	Fuente de gas de combustión peligrosa y corrosiva tras el tratamiento térmico y combustión	PVC, cloruro de polivinilideno, retardantes de llama que contienen bromo

1.10 Aluminosilicatos (zeolitas) como catalizadores

El material más importante para que se lleve a cabo el proceso de despolimerización catalítica a baja presión es un aluminosilicato conocido como zeolita. Este catalizador crea una reducción molecular de la composición de la materia prima, además de eliminar compuestos no deseados para el producto final (que es un combustible sintético).

Las zeolitas son aluminosilicatos de origen natural o sintético, cuya estructura tridimensional es derivada por un marco de tetraedros de (SiO₄)⁻⁴ y (AlO₄)⁻⁵, enlazados por

sus oxígenos compartidos. Las zeolitas típicamente tienen una estructura porosa con diámetros de poro mínimos en un rango de 3 a 10 Å (0.3 a 1 nm) [13, 15, 49].

Las zeolitas provienen de los grupos de elementos IA y IIA, que son sodio, potasio, magnesio y calcio. Químicamente son representadas por la fórmula empírica:



Donde M es un catión de valencia n, los valores de “y” van de 2 a 10, y “w” representa el agua contenido en el vacío de la zeolita. Generalmente el agua proporciona una compensación de la carga negativa, propiedad que induce el aluminio en el mineral [50, 51].

1.10.1 Estructura de las zeolitas

Las zeolitas son tectosilicatos formados por tetraedros (TO_4 , T=Si, Al) que contienen aluminio o silicio con átomos de oxígeno adyacentes (Figuras 13 y 14). Es evidente que con este principio de construcción la fórmula neta de los tetraedros son SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} [51]. El tetraedro SiO_4^{4-} , siendo eléctricamente neutro o sin carga y AlO_4^{5-} teniendo una carga de -1, es una estructura negativamente cargada. La estructura completa de la zeolita requiere la presencia de cationes externos para mantenerse neutra [52]. Los aluminosilicatos siguen la regla de Löwenstein [53], que indica que dos tetraedros contiguos que contienen aluminio, es decir Al-O-Al, no es posible.

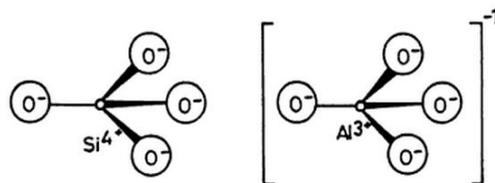


Figura 1.13. Estructura del tetraedro de silicio y aluminio

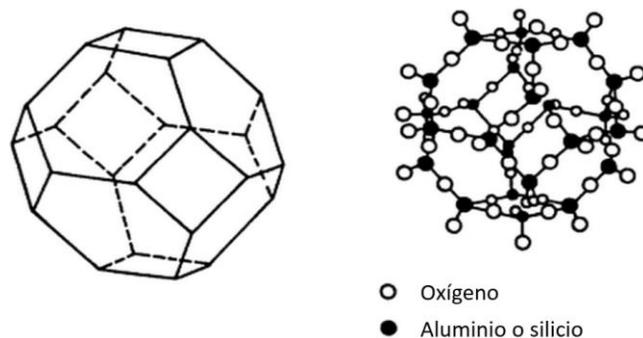


Figura 1.14. Estructura del tetraedro en forma de jaula

La presencia de los cationes extra-estructurales -que son intercambiadores de iones- [42] dan lugar a una capacidad química de intercambio iónico. La novedad de las zeolitas se deriva de su microporosidad y es resultado de la topología de su estructura [52].

En la zeolita se introducen moléculas de agua en los huecos abiertos que no están participando en la cohesión de la red. Debido a esta propiedad, cuando se calienta la piedra tiende a formar espuma. De ahí proviene su nombre: *zeo*, hervir y *lithos*, piedra; es decir, piedra que hierve [50].

1.10.2 Propiedades de las zeolitas

Las zeolitas son inherentemente catalíticas, es decir, que naturalmente tienen propiedades como intercambiador iónico o de tamiz molecular. Debido a estas propiedades, se dio un incremento de aplicaciones directas de las zeolitas [54]. Entre las características de las zeolitas se encuentran su uniformidad en diámetros de poros y la anchura en la orden de sus dimensiones moleculares. De acuerdo a la IUPAC, la clasificación de los diámetros de poro es [55]:

Microporos: $2.00 \text{ nm} \geq d_p$

Mesoporos: $2.0 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$

Macroporos: $d_p > 50 \text{ nm}$

Donde d_p es el diámetro del poro

1.10.3 Acidez y basicidad en un catalizador

Las zeolitas son óxidos metálicos que tienen una acidez fuerte. Generalmente, esta acidez es generada por los átomos de aluminio incorporados al sitio T (sitio tetraedro) del marco estructural de la zeolita, y su fuerza depende de la microestructura de la zeolita [54, 56].

Estos conceptos surgieron de la observación de las reacciones de hidrocarburos, tales como el craqueo, que son catalizadas por aluminosilicatos o arcillas tratadas con ácido. La catálisis ácida es importante en la reformación catalítica, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, alquilación y desalquilación [57].

1.10.4 Zeolitas naturales y sintéticas

En el año 1756, el mineralogista sueco Axel F. Constedt reconoció nuevas especies minerales en la mina de cobre Svapparaara y las llamó zeolitas. Esta zeolita, llamada ahora estilbita, fue encontrada en cavidades de rocas basálticas. Estos minerales surgieron siendo de algún interés comercial para mineralogistas [58]. Piedras volcánicas conteniendo zeolitas naturales han sido minadas mundialmente por más de mil años, principalmente para ser usadas como cemento y piedra para construcción [59].

Se han encontrado una multitud de usos para las zeolitas, los cuales incluyen la mejora de la ganancia media diaria de peso, implementándola en las dietas en los cerdos, terneros y ovejas en los que se utiliza la clinoptilolita [60, 61], mejorar el rendimiento de leche de vacas [62] y la producción de huevos de gallinas [63]. También las zeolitas se implementan en procesos industriales, tales como el craqueo catalítico (Fluid Catalytic Cracking, FCC), donde especialmente se utilizan zeolitas sintéticas debido a su pureza y cristalinidad, empleando principalmente la zeolita Y en estos procesos de refinación [64, 65].

1.11 Diferencia entre craqueo térmico y catalítico

Desde el punto de vista económico y ambiental la utilización del craqueo catalítico para la obtención de compuestos de bajo peso molecular es una mejor opción, en comparación con el uso de calentamiento simple. En el craqueo térmico de las poliolefinas se forman muchos hidrocarburos con una distribución amplia de átomos de carbono, debido a las escisiones aleatorias en la reacción. A diferencia del craqueo térmico, los compuestos obtenidos por el craqueo catalítico tienen relativamente una distribución más estrecha de números de carbono. Otra ventaja del craqueo catalítico es que requiere una energía de activación menor para llevar a cabo la degradación, donde los catalizadores más utilizados son zeolitas y sílice-alúmina [17, 66].

En la mayoría de los sistemas, el mecanismo del craqueo catalítico inicia con la formación de carbocationes; tales como los iones carbenio y alcanio (o carbonio), — iones que realizan el craqueo catalítico en la mayoría de reacciones— [67].

1.11.1 Mecanismo de craqueo térmico

La explicación más significativa de los mecanismos de craqueo térmico de hidrocarburos es la teoría de radicales libres propuesta en los trabajos de Rice-Kossiakoff [68] y Rice-Herzfeld [69]. La molécula de la parafina normal pierde un átomo de hidrógeno por colisión, y reacciona con un hidrocarburo libre (radical) o un átomo de hidrógeno convirtiéndose en un radical también. También puede realizarse por una escisión homolítica entre los enlaces carbonos, para crear dos radicales con el radical en los extremos de su cadena (Figura 19). Este radical puede craquearse inmediatamente, o llevar a cabo una isomerización después del craqueo.

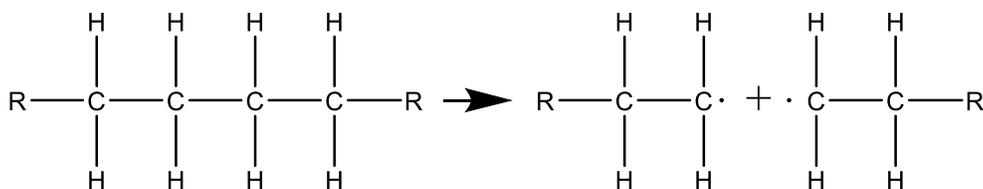


Figura 1.15. Craqueo térmico de un hidrocarburo [68]

Generalmente, las reacciones que ocurren son β -escisión, debido a la menor cantidad de energía que se requiere en comparación con las de α -escisión (escisión a un

carbono de distancia de donde está el radical libre) [70]. En cuanto a la estabilidad de los enlaces es menos frecuente el cambio de los radicales para mejorar su estabilidad, debido a que sus entalpías de disociación de enlace son más cercanas de uno al otro. Otra forma de eliminar los radicales o “finalizar” el craqueo es por medio de la terminación, donde interactúan dos radicales para formar un producto, ya sea un alcano o alqueno de determinado número de carbonos.

En procesos donde se trabaja con una elevada presión de hidrógeno, como el hidro craqueo de destilados pesados de petróleo o la isomerización de gasolina ligera, se requiere de catalizadores bifuncionales; dichos catalizadores contienen los sitios ácidos Brønsted y el componente que activa el hidrógeno, típicamente un metal noble como paladio o platino o metales de tierras raras tales como los lantánidos, siendo los más comunes lantano y cerio [71]. Estos metales pueden ser fácilmente introducidos en los poros de las zeolitas con intercambio iónico en diferentes formas catiónicas de los metales. [72]

1.11.2 Mecanismo de craqueo catalítico

Los mecanismos de craqueo catalítico siguen el principio de la teoría del ion carbonio desarrollada por Whitmore [73]. Al igual que el mecanismo de craqueo térmico, el craqueo catalítico tiene tres pasos principales: iniciación, propagación y terminación; siendo todos similares a su contraparte térmica. La iniciación crea un carbocatión, ya sea un carbenio (tricoordinado) o alcanio (carbonio, pentacoordinado) [68, 74-76]. Los iones carbenio se forman ya sea agregando una carga positiva a una olefina (Figura 16), o por la abstracción del hidruro y dos electrones de una parafina (Figura 17).

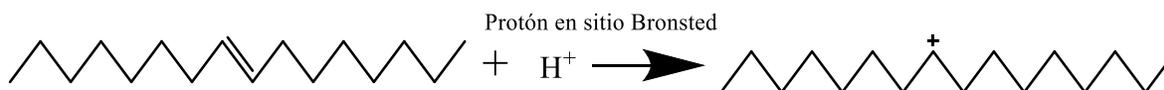


Figura 1.16. Protonación del hidrógeno a una olefina por el sitio ácido Brønsted [76]

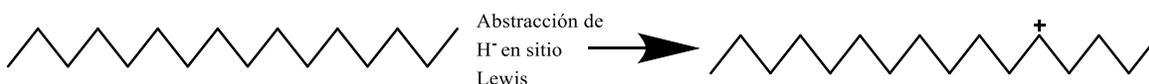


Figura 1.17. Abstracción de hidruro por sitio Lewis a una parafina [76]

La estabilidad del ion depende del número de grupos alquilo unidos al carbón que tiene la carga (Figura 18); donde los iones carbenio terciarios son los más estables por 40-60 kJ/mol más que los secundarios, y éstos 70-105 kJ/mol más que los primarios [67, 70].

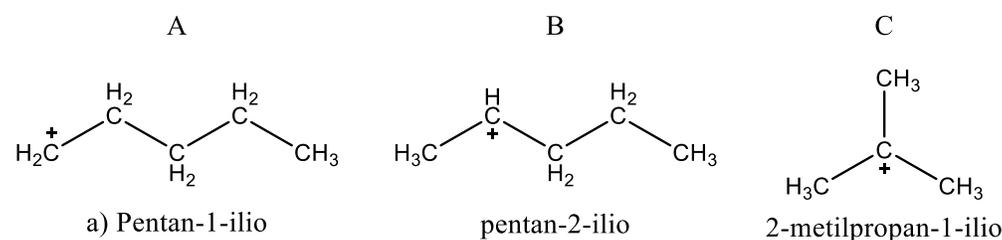


Figura 1.18. Iones carbenio primario (a), secundario (b) y terciario (c) [67]

Un ion alcanio o carbonio (RH₂⁺) se forma cuando un protón es donado a un alcano por un ácido fuerte, o también llamado superácido. Esto se logra por un ataque protónico directo desde el sitio Brønsted (Figura 19). La molécula resultante tendrá una carga positiva con 5 enlaces en ella.

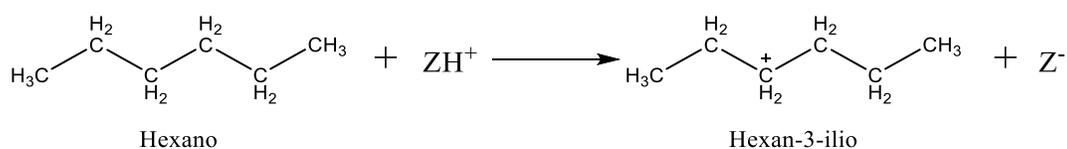


Figura 1.19. Ataque protónico de un hidrocarburo [70]

Existen diferentes mecanismos de formación de estos carbocationes, entre los que se pueden mencionar:

- Los alquenos presentes como impurezas, son protonados por el catalizador.
- Alquenos son formados en bajas cantidades por craqueo térmico, y posteriormente protonados.
- Los ácidos de Lewis en el catalizador abstraen hidruros de los alcanos, generando iones carbenio.

- Los sitios donadores de protones del catalizador protonan alcanos, para crear iones alcano que se rompen para dar un carbenio e hidrógeno [77].

Cuando el carbocatión se forma, éste puede reacomodarse sin incrementar la ramificación de la cadena para generar otro carbocatión ramificado [78]. Este proceso se le conoce como un desplazamiento del hidrógeno 1, 2, donde ocurre una isomerización de ramificación vía un anillo ciclopropano como un intermediario. La razón por la cual ocurren estas isomerizaciones es debida a que los carbocationes son más estables si son terciarios. Esto también ocurre con los radicales; solamente que los radicales libres, ya sean primarios, secundarios o terciarios, difieren menos en energía en comparación con carbocationes [67]. Otras reacciones que pueden ocurrir son alquilación, desplazamientos intramoleculares de hidruros o de grupos ramificados (metilos o etilos). Las velocidades de estas reacciones varían entre sí, y pueden competir entre ellas para llevarse a cabo al igual que en el craqueo térmico. Aunque intervienen los mecanismos carbocatiónicos al utilizar un catalizador, las reacciones pueden incluir también mecanismos térmicos, ya que intervienen implícitamente al utilizar temperaturas altas. La finalización de la reacción catalítica consiste en la desprotonación o la desorción de la carga positiva del carbenio, mientras que el sitio ácido Brønsted es regenerado creando un alqueno en el proceso. Una característica de los mecanismos tanto de craqueo térmico como catalítico es la formación de grandes cantidades de etileno y propileno, debido a las escisiones en los enlaces β [75].

1.11.3 Desplazamiento de doble enlace (isomerización)

La secuencia del desplazamiento de doble enlace es el proceso más fácil de observar, y más ubicuo en reacciones catalíticas de alquenos sobre una variedad de catalizadores ácidos. Todos los sólidos ácidos, independientemente de su habilidad de craquear, isomerizan alquenos (Tabla 10). En comparación con el craqueo térmico, los desplazamientos de doble enlace son más rápidos, generando también una isomerización esquelética extensiva en el craqueo catalítico [79]. A temperaturas arriba de 300 °C, la tendencia de que los dobles enlaces migren hacia el centro es alta [80]. Los sitios de acidez fuerte en catalizadores de alúmina son los responsables en la migración del doble enlace [81].

Otros ejemplos en la reacción son la isomerización de diolefinas (dienos) con el catalizador, creando olefinas conjugadas; por ejemplo 1,5-hexadieno forma 2,4-hexadieno a 300 °C.

Tabla 1.10. Isomerización de doble enlace en alquenos con Zeolita Y a 150-200 °C [82, 83]

Hidrocarburo	Productos
1-Hexeno (100 °C)	1-Hexeno (16%) trans-2-hexeno (46%) cis-2-hexeno (38%)
1-Octeno (150 °C)	1-Octeno (6.2%) Trans-2-octeno (29.6%) Cis-2-octeno (10.1%), Trans-2-octeno (23.4%) Trans-4-octeno (11.4%) Cis-(3,4)-octenos (19.2%) 3-metil-1-penteno (2.1%)
Trans-3-metil-2-penteno (200 °C)	Trans-3-metil-2-penteno (50.8%) Cis-3-metil-2-penteno 30.3%
2-Metil-1-penteno (200 °C)	2-etil-1-buteno (16.7%) 2-metil-1-penteno (25.8%) 2-metil-2-penteno (72.3%) 4-metil-1-penteno (<0.5%) (Trans,Cis)-4-metil-2-penteno (1.8%)

1.12 Craqueo catalítico de poliolefinas

Nuevas alternativas de reciclaje de residuos poliméricos, por medio del craqueo catalítico, pueden reducir potencialmente los costos de operación e incrementar el rendimiento de productos valiosos. La investigación sobre el craqueo catalítico ha sido enfocada primordialmente en poliolefinas como materia prima, debido a su abundancia en los residuos poliméricos, siendo uno de los más utilizados el polietileno (PE, Figura 20). Se han utilizado una variedad de catalizadores como carbón activado, Pt/sílice-alúmina y Pt/alúmina para el craqueo del polietileno [29, 84-86].

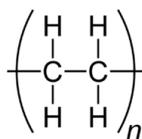
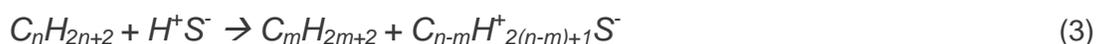


Figura 1.20. Monómero del polietileno

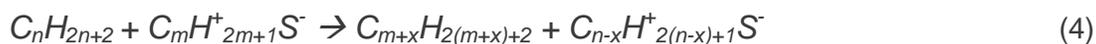
De las poliolefinas, el polietileno, tanto de alta como de baja densidad (HDPE y LDPE, respectivamente), junto con el polipropileno (PP) son las de más grande importancia comercial debido a su volumen de producción. En su descomposición térmica, muy poca formación de monómeros es observada para cualquiera de estos polímeros; forman una gran cantidad de moléculas pequeñas diferentes, mayormente hidrocarburos. Sus estabildades térmicas son afectadas por las ramificaciones, con las lineales siendo las más estables [46].

El craqueo del polietileno para producir productos volátiles con un catalizador ácido puede ser racionalizado por el mecanismo del ion carbenio o carbocationico [17, 51]. Bajo condiciones estables, el craqueo genera productos volátiles que pueden ser obtenidos por reacciones de iniciación, desproporciónación, β -escisión y terminación [70].

La iniciación involucra la protólisis en los sitios ácidos Brønsted ($H^+ S^-$) para dar parafinas e iones de carbenio superficiales [87]:



Las reacciones de propagación involucran una desproporciónación entre las poliolefinas y los iones de carbenio superficiales para dar parafinas:



Las reacciones de β -escisión dan como productos las olefinas, principalmente por el mecanismo carbocatiónico en los extremos de las cadenas



Cuando son lo suficientemente pequeñas, las olefinas pueden ser desorbidas de la superficie del catalizador. Las olefinas superficiales pueden ser protonadas para formar un nuevo ion carbenio. Las reacciones de terminación involucran la destrucción del ion carbenio superficial. Por ejemplo, el ion carbenio de la superficie puede ser desorbido para producir olefinas y regenerar los sitios ácidos de Brønsted [51]:



La coordinación del aluminio con los átomos de oxígeno adyacentes es la causa de la alta actividad de los catalizadores aluminosilicatos hacia los hidrocarburos, realizando reacciones como polimerización, alquilación e isomerización; no obstante,

investigaciones han mostrado que el agua afecta la actividad de los catalizadores, ya que existen intercambios iónicos entre el catalizador y el hidrocarburo a temperatura ambiente. Entonces, se postula que el agua adsorbida puede aceptar un protón de un hidrocarburo, formando un ion hidrocarburo negativo. Aquí, puede isomerizarse o descomponerse con la ayuda del catalizador y temperatura [76]. En la literatura se encuentran trabajos realizados con zeolitas naturales, que involucran el craqueo de triglicéridos para la obtención de un producto similar a combustible fósil (gasolina y diésel) [88]; y zeolitas naturales dopadas con diferentes metales para el craqueo de LDPE, para la producción de hidrocarburos de números de carbono entre C_6 - C_{19} de parafinas, olefinas y naftenos [89].

HIPÓTESIS

En la despolimerización catalítica a baja presión del polietileno de baja densidad es posible obtener una distribución de productos utilizando zeolitas naturales (ZN1 y ZN2) similar a la que se obtendría con una zeolita sintética (ZS), siempre y cuando la zeolitas naturales presenten sitios ácidos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el potencial de tres tipos de zeolitas (dos naturales y una sintética) para producir combustible sintético mediante la despolimerización catalítica a baja presión de plásticos de baja densidad (LDPE).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar textural y morfológicamente las zeolitas
2. Realizar reacciones a escala laboratorio de despolimerización catalítica a baja presión, usando LDPE como materia prima
3. Caracterizar el producto líquido de las reacciones por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Catalizadores

Las tres zeolitas utilizadas en este trabajo fueron: una zeolita coloidal natural (denominada ZN1) de la empresa Ecologic Maintenances México, localizada en Yucatán (Figura 21); otra zeolita natural (denominada ZN2), extraída por la compañía Minerales y Servicios de San Luis Potosí (Figura 22); y una zeolita sintética (denominada ZS, Figura 23). Todas las muestras fueron proporcionadas por Uwe H. Rolli de la empresa GammaKat localizada en Mérida, Yucatán.



Figura 2.1. Muestra ZN1



Figura 2.2. Muestra ZN2



Figura 2.3. Muestra ZS

2.2 Análisis textural y morfológico de la zeolita

2.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

Las muestras de las tres zeolitas se analizaron en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), Unidad Mérida. El análisis de difracción se realizó en un instrumento marca Bruker D-8 Advance, utilizando una radiación de Cu-K α con una longitud de onda de 1.5418 cm⁻¹, (material

anódico y las líneas características, respectivamente) con un tiempo de paso de 3 segundos y un tamaño de paso de 0.02 grados.

Los compuestos presentes en las muestras fueron determinados utilizando un programa de identificación de fase por medio de difracción de polvos (Match! Versión 3), con la base de datos de COD (Crystallography Open Database) y el PDF-4 junto con el software Diffrac Suite EVA.

2.2.1.1 Análisis de fisisorción de nitrógeno

Se desgasificaron previamente las zeolitas a 300 °C [90] por 16 horas. Se utilizó nitrógeno líquido como adsorbante [91] para calcular la isoterma P/Po. Se calculó la constante C (afinidad adsorbato/adsorbante) con el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Rayos-X por Energía Dispersiva (SEM-EDX)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360LV con una energía (potencial eléctrico) de 20 KeV (Kiloelectronvoltios). Para la obtención de las micrografías se preparó la muestra añadiendo una porción de la zeolita en alcohol etílico al 96 %; posteriormente se colocaron en un baño de ultrasonido durante 10 minutos para dispersar uniformemente la muestra. A continuación, se dispersaron unas gotas de la mezcla ya pretratada sobre un portamuestras con cinta de carbón y se dejaron secar durante 10 minutos. Las muestras fueron sometidas a un baño de oro con un metalizador Denton Vacuum Desk II.

Para conocer la composición elemental de las zeolitas se realizó un análisis de EDX, y se obtuvo un mapeo de los diferentes elementos que contienen. La composición de las muestras fue determinada por medio de cinco puntos promediados, y se realizó un mapeo de elementos de las tres muestras de sus cationes principales. Los datos fueron adquiridos con el software INCA Energy [90, 92].

2.3 Análisis fisicoquímico de las zeolitas

2.3.1 Acidez superficial (Máxima fuerza ácida y número de sitios ácidos)

Para conocer la fuerza ácida se utilizó el método de titulación potenciométrica con n-butilamina. Se agregó 0.15 gr de la muestra a 50 mL de acetonitrilo grado HPLC (99.9%) junto con 0.2 mL de n-butilamina 0.025 M, y la mezcla resultante se dejó en agitación durante tres horas. Después, se midió el potencial (voltaje, mV) y el pH con un electrodo, siendo la máxima fuerza ácida (MAS) la primera lectura que se obtuvo [93]. Se continuó agregando cada dos minutos 0.2 mL de n-butilamina 0.025 M durante una hora, hasta alcanzar una meseta o una estabilización de los valores, el cual indica el número de sitios ácidos (meq/g sólido) [94-96]. De acuerdo a Pizzio *et al*, la fuerza ácida puede ser asignada de acuerdo a la escala siguiente [97]:

Sitios muy fuertes: $E > 100$ mV

Sitios fuertes: $0 < E < 100$ mV

Sitios débiles: $-100 < E < 0$ mV

Sitios muy débiles: $E < -100$ mV

2.3.2 Análisis de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) de las zeolitas

Se obtuvieron los espectros de las muestras sólidas (zeolita), del LDPE y del producto líquido entre los rangos de longitud de onda de 4000 y 600 cm^{-1} , con un espectrómetro Bruker Tensor II con reflectancia total atenuada (ATR), utilizando 32 escaneos.

2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico derivado (DTG)

Los análisis termogravimétricos fueron realizados en un analizador termogravimétrico Perkin Elmer Modelo TGA 7. Para el craqueo térmico se agregó solamente LDPE en el analizador, utilizando una masa de 5 mg. En el caso del craqueo catalítico se utilizó una relación de masa 1:5 (zeolita:LDPE), para llevar a cabo la reacción dentro del analizador. Las muestras fueron calentadas en un rango de 40-700 °C utilizando una rampa de 10 °C/min, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (10 mL/min). La temperatura del inicio de la reacción de degradación y la velocidad de degradación máxima fueron determinadas por gráficas DTG [17].

2.4 Reacción escala laboratorio de despolimerización catalítica a baja presión

El craqueo térmico se realizó agregando solamente el LDPE y calentando a una temperatura de 400 °C, hasta que la materia prima fuera completamente degradada o hasta que no hubiera señales de despolimerización. El craqueo catalítico se llevó a cabo con las zeolitas ZN1, ZN2 y ZS, utilizando una relación másica 1:5 (zeolita:LDPE). Igualmente se calentó a 400 °C, hasta que la materia prima fuera completamente degradada. Para las reacciones de craqueo se utilizó un matraz redondo de 250 mL, conectado a un refrigerante, y al final de éste un matraz redondo de 100 mL donde se recuperó el producto final (Figura 24). Se utilizó un reóstato para regular la temperatura de la mantilla de calentamiento.



Figura 2.4. Reactor de despolimerización catalítica sin presión

2.5 Caracterización del producto (diésel sintético)

2.5.1 Cromatografía de gases – espectrometría de masas

Los productos líquidos fueron analizados en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 78900 GC System, acoplado con un espectrómetro de masas 5977 MSD. Las condiciones fueron: temperatura inicial de 70 °C en isoterma por 5 minutos, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 200 °C y mantenida en isoterma por 5 minutos, y la última rampa de 20 °C/min hasta 290 °C, manteniendo en isoterma 15 minutos. Se utilizó como gas acarreador helio con un flujo de 1 mL/min.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis textural y morfológico

3.1.1 Difracción de rayos-X

De las tres muestras analizadas, ZN1 fue la zeolita que resultó con más fases obteniendo una variedad de compuestos minerales en su difractograma (Figura 25). El análisis realizado, con los programas Difracc Suite Eva y Match! Versión 3, indicó que las fases presentes en la muestra son: calcita [98], cuarzo [99] y albita [100]. Un material similar que tiene este tipo de fases es la bentonita. La bentonita es una arcilla impura que consiste generalmente de montmorilonita. La bentonita presenta patrones similares al difractograma mostrado (Figura 25) [101], además de otros grupos como feldespatos (albita) y tectosilicatos (óxidos de silicio) que también están presentes en la muestra.

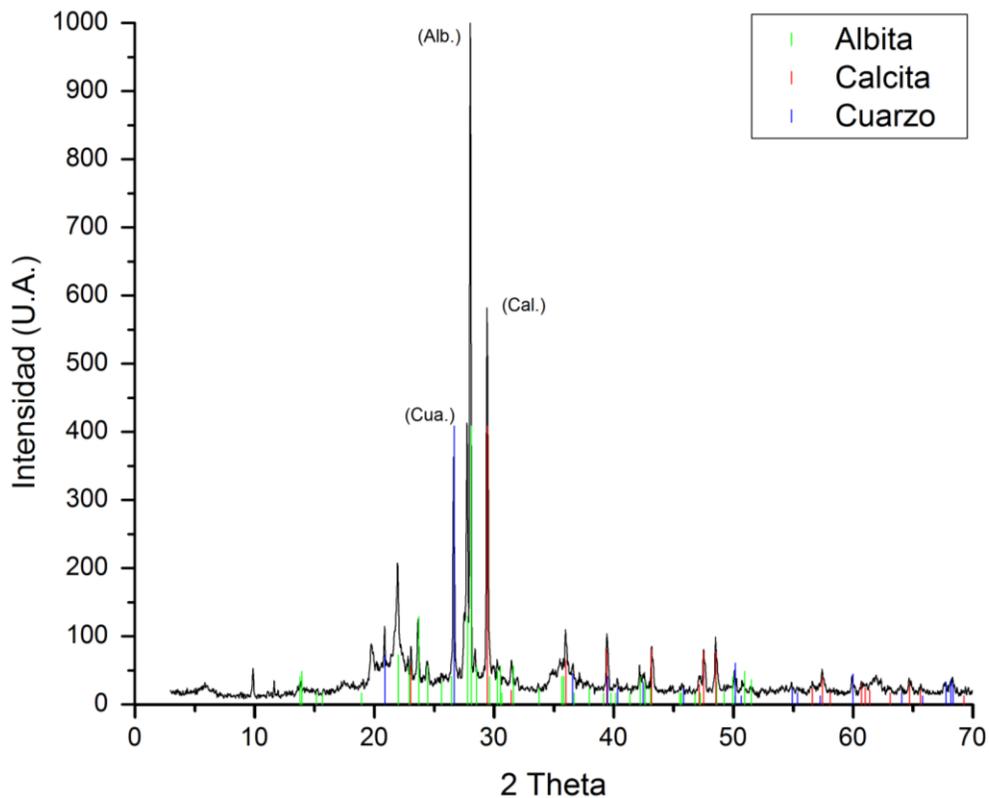


Figura 3.1. Patrón XRD de ZN1

Para la muestra ZN2, el compuesto más sobresaliente fue de la familia heulandita (HEU), específicamente clinoptilolita natural, el cual incluye una variedad de cationes alcalinos y alcalinotérreos (Figura 26).

Para corroborar a qué compuesto pertenece de la familia HEU, se utilizaron las distancias interplanarias (valores δ) de la clinoptilolita: $\delta_1= 3.971$ (1), $\delta_2= 8.99$ (0.85) y $\delta_3= 3.91$ (0.7) [102]; utilizando el software Match! para localizar las distancias, y la relación de Si/Al obtenida con la ayuda del EDX (Tabla 10). ZN2 presentó similitud con las distancias de una clinoptilolita y también con su relación Si/Al, donde fue mayor que 4.0 [103, 104]. Diferentes metales alcalinos y alcalinotérreos, principalmente de Na, K, Ca y Mg, — elementos dominantes como cationes en el caso de la clinoptilolita [105, 106]—, fueron encontrados en el análisis EDX.

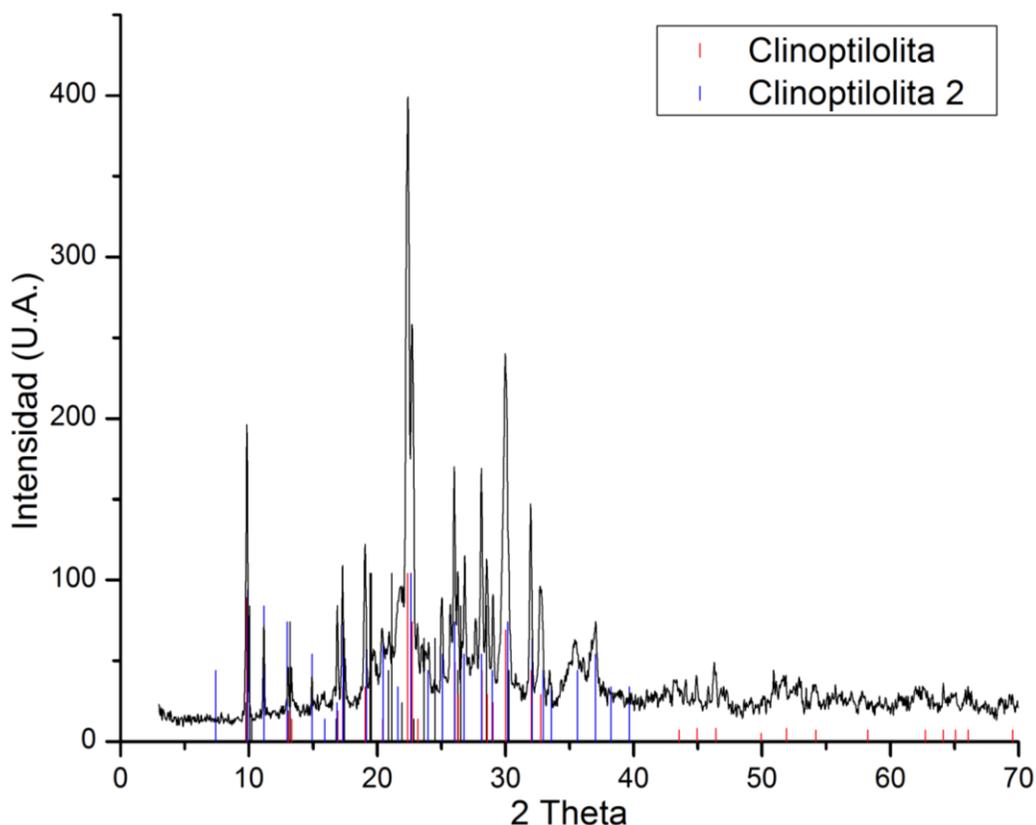


Figura 3.2. Patrón XRD de ZN2

La zeolita ZS (Figura 27) presentó principalmente aluminosilicato de sodio hidratado, o comúnmente llamado Zeolita LTA con dopaje de sodio (NaA o Na-LTA) [107, 108].

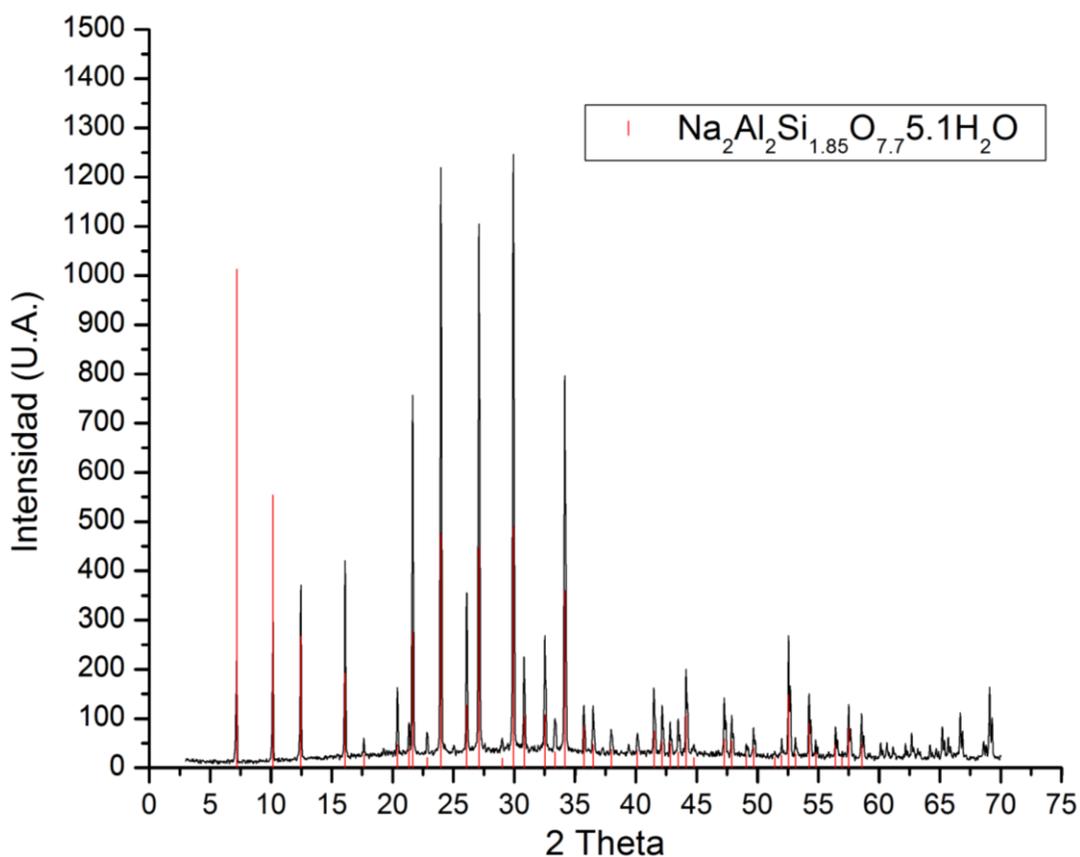


Figura 3.3. Patrón XRD de ZS

3.1.2 Análisis EDX y mapeo de cationes

Como muestran la Tabla 11 y Figura 28, todos los catalizadores están compuestos primordialmente de oxígeno, ocupando más del 50% en porcentaje atómico (At%), siguiendo en porcentaje el aluminio y silicio. Se encontraron diferencias en las cantidades de magnesio, potasio, calcio y hierro presentes en las muestras ZN1 y ZN2, mientras que ZS tuvo porcentajes similares de sodio, aluminio y silicio. Un punto importante es la relación de Si/Al, ya que en cada muestra se observó un mayor porcentaje de silicio que

de aluminio; esta relación es importante ya que éste último lleva a cabo el mecanismo carbocatiónico que induce la degradación del polietileno [17, 109, 110].

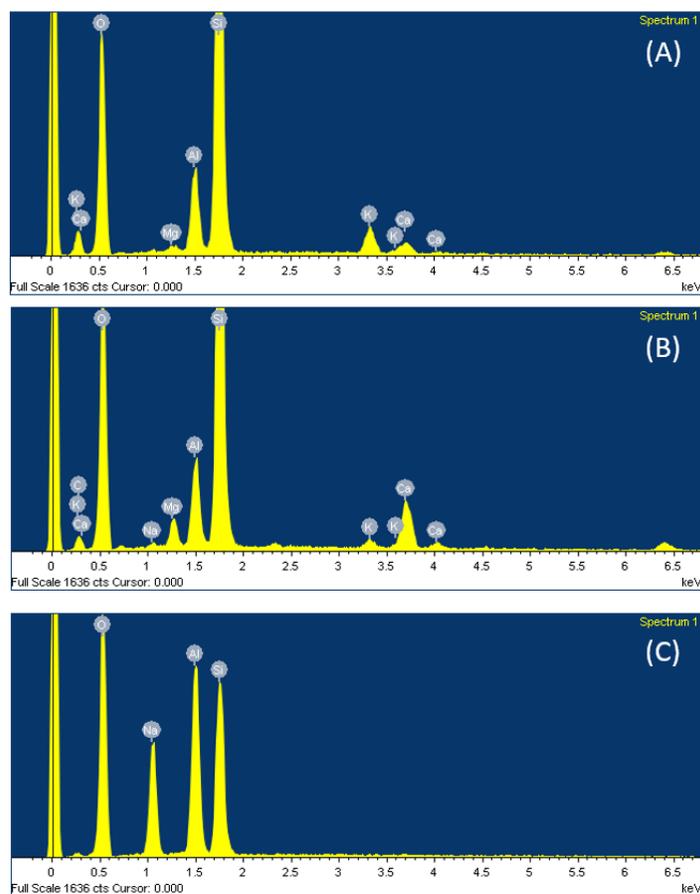


Figura 3.4. Espectros de EDX de ZN1 (a), ZN2 (b) y ZS (c)

Tabla 3.1. Composición elemental de las muestras

	ZN1	ZN2	ZS
Elemento	At%	At%	At%
C	24.718	0	0
O	58.494	71.166	64.772
Na	0.244	0.202	11.526
Mg	1.018	0.358	0
Al	2.43	4.02	11.762
Si	11.306	21.81	11.942
K	0.192	1.702	0
Ca	1.596	0.742	0

De acuerdo a su composición elemental y a su relación Si/Al, la muestra ZS es una zeolita sintética de sodio (Zeolita A Na) [111]. La cantidad de sodio presente en ZS es similar con respecto al aluminio; esto puede indicar que existe muy poca acidez en el catalizador, debido a que los cationes de sodio están compensando la carga negativa del aluminio en lugar de que sea un protón, o sitio ácido de Brønsted. El sodio y otros metales alcalinos afectan el rendimiento y la actividad catalítica de las zeolitas, ya que este tipo de reacciones (catalíticas) ocurren principalmente por donación de protones (H^+).

Se determinaron varios elementos semejantes en ZN1 y ZN2: hierro, sodio, potasio, calcio y magnesio, todas en cantidades pequeñas. La presencia de estos metales son perjudiciales en el rendimiento catalítico de las zeolitas ZN1 y ZN2.

En la zeolita ZN1 se detectó la presencia de carbono, esto es debido a la presencia de calcita en la zeolita en un alto porcentaje; lo cual no es común para muestras de bentonita, y se considera como una impureza. Por otro lado, en la zeolita ZN2 no se detectó la presencia de carbono.

De acuerdo a los mapeos de cationes, el sodio fue el único catión que se detectó en la zeolita ZS (Figura 29), corroborando los resultados presentados en el análisis EDX (Tabla 10). El mapeo de cationes también mostró que el sodio está equitativamente disperso y en gran abundancia.

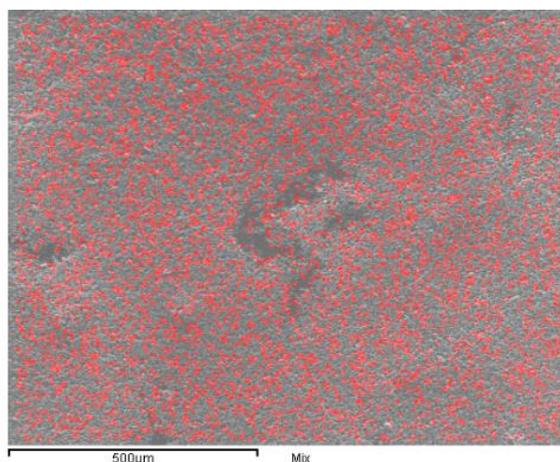


Figura 3.5. Mapeo del elemento sodio de ZS

En el mapeo de ZN1 (Figura 30) se puede observar una distribución homogénea del ion calcio, que es el más abundante de los cationes en esta zeolita. Una de las ventajas de este ion es que es bivalente, necesitando menos iones para compensar la electronegatividad del aluminio dentro de la estructura de la zeolita, creando así una mejor accesibilidad dentro de los canales de ésta [112].

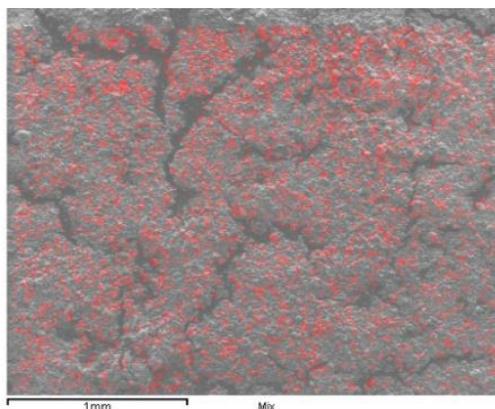


Figura 3.6. Mapeo del elemento calcio de ZN1

La Figura 31 muestra el mapeo de ZN2 del catión potasio, el elemento más abundante en esta zeolita. Esto puede ser una desventaja ya que el potasio tiene un radio atómico mayor que el sodio (otro catión monovalente común en las zeolitas) lo que provoca una reducción de la apertura efectiva de los poros de la zeolita, limitando la entrada de las moléculas objetivo al entramado del tetraedro.

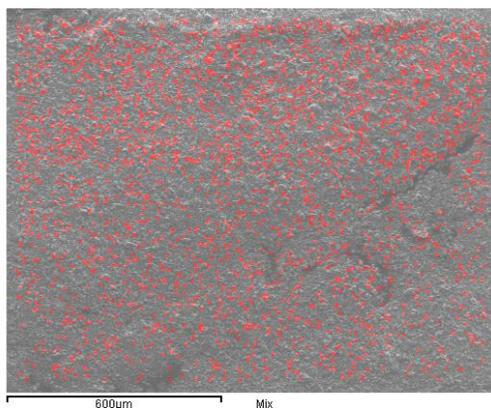


Figura 3.7. Mapeo del elemento potasio de ZN2

3.1.3 Análisis SEM

De acuerdo a las micrografías obtenidas, la muestra ZS fue la que presentó una mayor uniformidad con respecto a los tamaños de los cristales, variando entre 1.20-2.50 μm (Figura 32), semejándose a otras zeolitas sintéticas con características similares [72]. Además de su uniformidad los cristales presentan la misma morfología, indicando que posee una sola fase. De acuerdo a trabajos reportados en la literatura en los que se ha sintetizado este tipo de material, la morfología de ZS describe una zeolita Linde Tipo A Na (Na-LTA o NaA) [113-115], asemejándose en tamaños de los cristales y por su composición química [116].

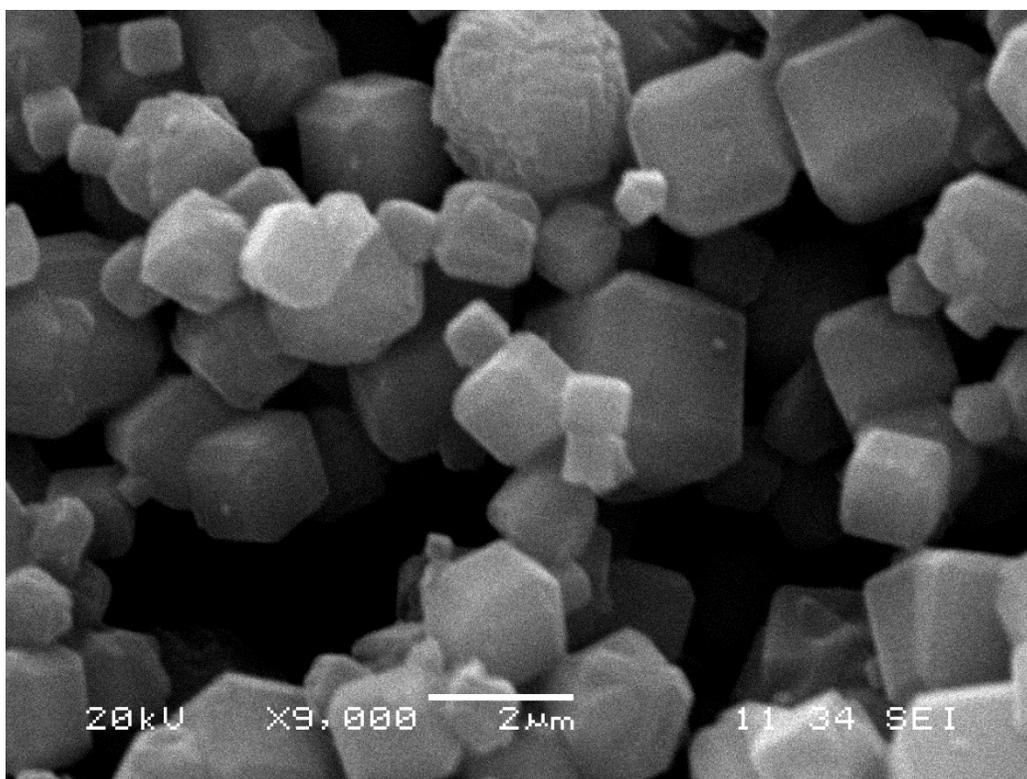


Figura 3.8. Micrografías de ZS (x9,000)

Para la muestra ZN1, las micrografías mostraron que las partículas tienen diferentes morfologías (Figura 33) teniendo también variaciones de tamaño, donde sobresalen en la micrografía cubos de gran tamaño en comparación con el promedio de la muestra. La morfología que presentó esta zeolita es similar a las reportadas para un

carbonato de calcio comercial [117], siendo la fase con mayor presencia. Debido a su tamaño, no se pudo apreciar bien la forma en la magnitud de x9,000.

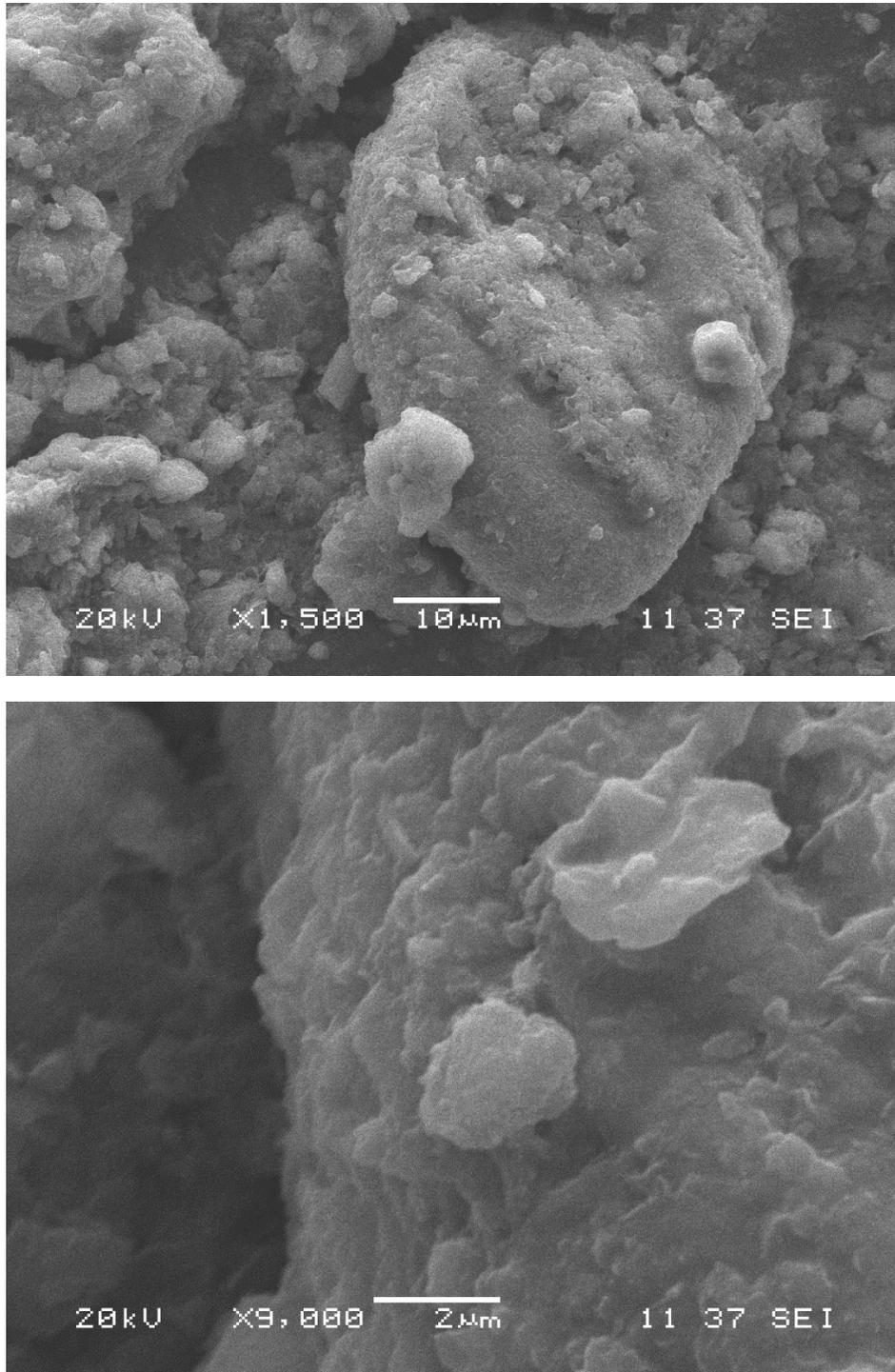


Figura 3.9. Micrografías de Zn1 (x1,500 y x9,000)

La muestra ZN2 mostró una morfología de láminas o placas aglomeradas (Figura 34), la cual es no homogénea ni en tamaño ni en su forma. Esta misma morfología ha sido reportada por otros autores [118], corroborando que se trata de una clinoptilolita.

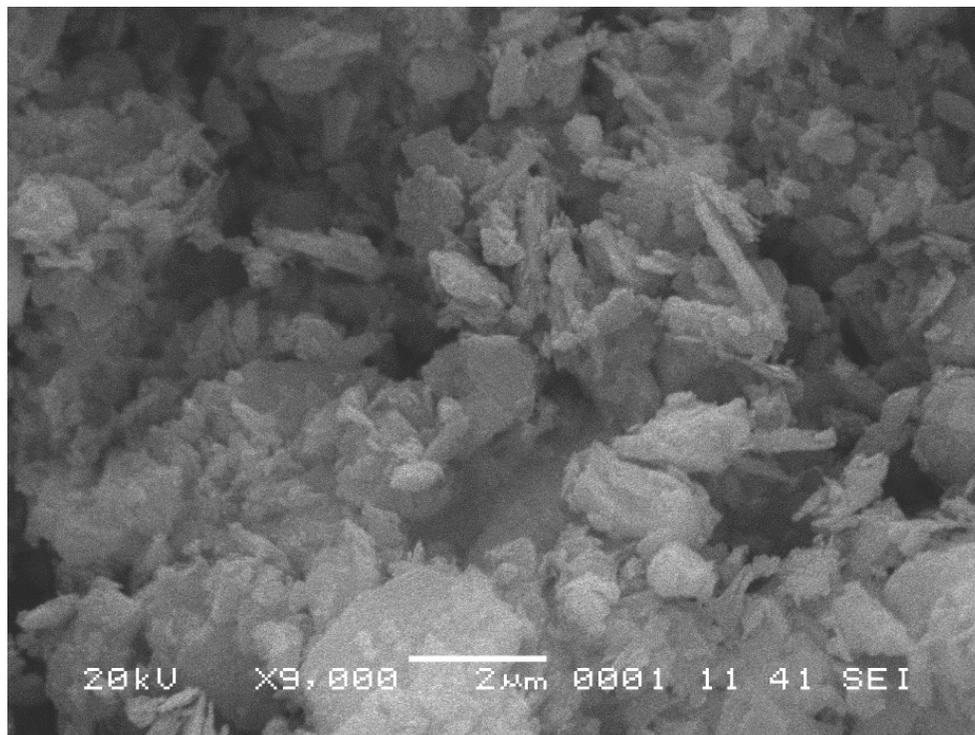


Figura 3.10. Micrografías de ZN2 (x9,000)

3.1.4 Isotermas de adsorción-desorción

Las zeolitas naturales presentaron isotermas de adsorción y desorción similares, solamente cambiando en la forma de la histéresis y el volumen de poro. La muestra ZN2 coincide con la isoterma de una clinoptilolita natural [119]. ZN2 junto con ZN1 mostraron un comportamiento similar a las isotermas de tipo II (Figuras 35 y 36), característico de un material no poroso o con una distribución amplia de poros, y que tiene una alta energía de adsorción. Estas isotermas son típicas para las zeolitas naturales [91, 120].

De acuerdo a sus histéresis, ambas isotermas tienen semejanzas con la de tipo III; este tipo de histéresis no exhibe alguna limitación de adsorción a una presión relativa (P/P_0) alta. Este comportamiento puede ser causado, por ejemplo, por la existencia de agregados no rígidos de partículas en forma de placas o láminas, o ensamblajes de poros en forma de hendiduras; en principio no se debería esperar que proporcione una

evaluación fiable tanto de la distribución de tamaño de poro como del volumen total de poro [91, 121, 122].

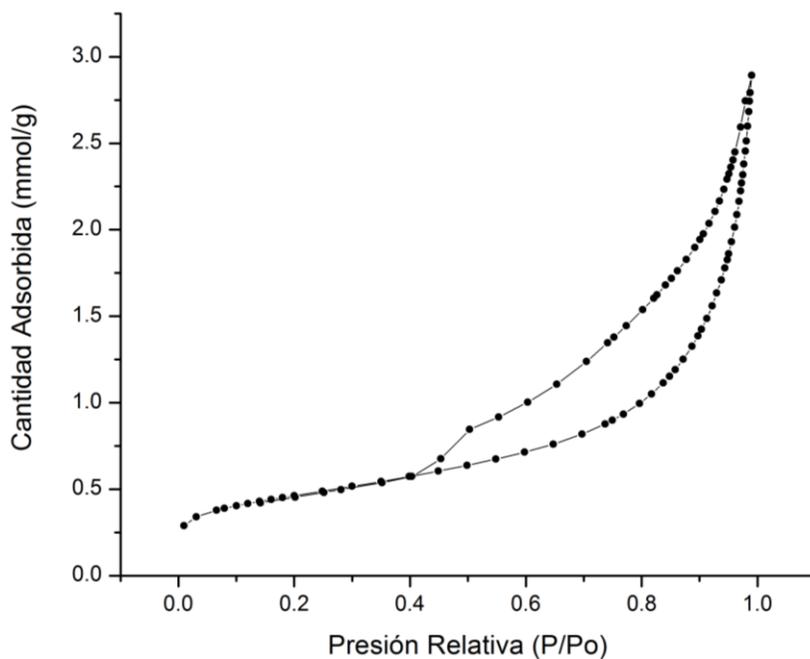


Figura 3.11. Isotherma de adsorción/desorción de ZN1

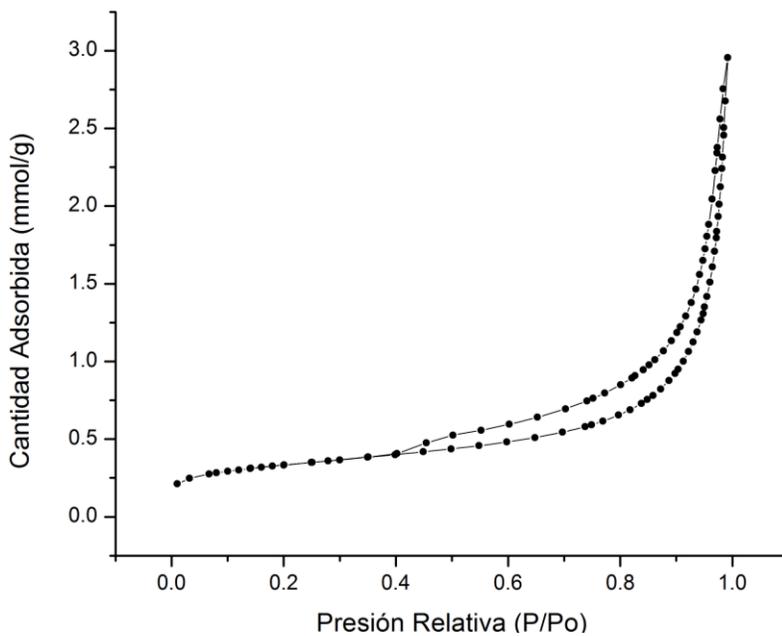


Figura 3.12. Isotherma de adsorción/desorción de ZN2

La forma de las curvas que se muestran en las isothermas tanto de ZN1 como ZN2 están relacionados con una isoterma estándar de un material no poroso [123].

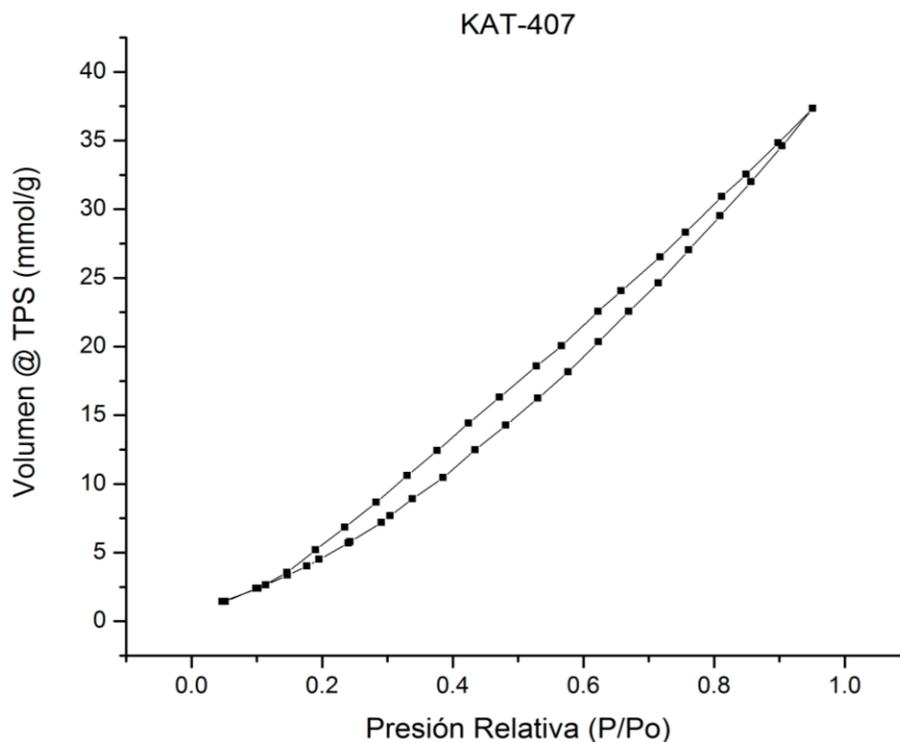


Figura 3.13. Isotherma de adsorción/desorción de ZS

La zeolita ZS presentó una isoterma con un comportamiento más cercano al de una isoterma de tipo III (Figura 37), teniendo una baja energía de adsorción demostrada por su constante C (Tabla 12) y falta del punto de inflexión que se genera en las isothermas de tipo II. De acuerdo a otros autores, zeolitas con este tipo de catión (sodio) generalmente tienen áreas superficiales drásticamente menores que con otros cationes; y se dificulta la difusión del nitrógeno en los poros, causando incongruencias o errores en los análisis de fisorción [114, 124]. En estas zeolitas, los cationes se pueden acomodar en ochos sitios de 6-anillos (sitio I, SI), 3 en sitios de 8 anillos (sitio II, SII) y uno de cuatro anillos (sitio III, SIII) (Figura 38) [124, 125].

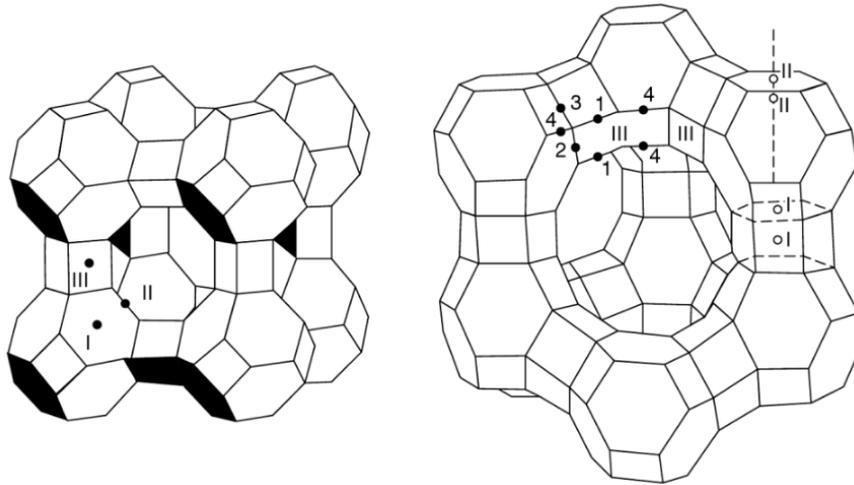


Figura 3.14. Sitios de cationes en zeolita LTA

Los sitios de estas zeolitas (tipo zeolita LTA) se dividen de acuerdo a la afinidad por los iones, por ejemplo: SI es más selectivo para Li , Na^+ , Ca^{2+} y Sr^{2+} , y SII es más selectivo para K^+ , Cs^+ y Ba^{2+} [126]. ZS tiene todas las ventanas obstruidas por sodio, cuyo radio atómico es de 1.90 Å; intercambiando éstos por cationes bivalentes (por ejemplo calcio, con radio atómico de 1.97 Å o manganeso, con 1.26 Å) se reducirá el número de cationes en la celda. Así, la apertura efectiva es incrementada, y podrán pasar con más facilidad algunas moléculas grandes [113].

3.1.5 Constante C de las zeolitas

Otra manera de diferenciar entre las isothermas tipo II y III es comparando los valores de la constante C para cada una de ellas. Esta constante indica la afinidad que tiene el sólido al adsorbato o su entalpía de adsorción. A partir de los experimentos de adsorción de nitrógeno se obtuvieron los siguientes valores para la constante C (Tabla 12).

Tabla 3.2. Valores de constante C

Zeolita	ZN1	ZN2	ZS
Constante C	216.674335	293.013961	2.666

Cuando el valor de la constante C es mayor que 1 se considera que la isoterma es de tipo III. Si el valor es mucho mayor que 1 se considera que la isoterma es de tipo II. No se encontró en la literatura un valor determinado para indicar el cambio de isoterma tipo II a III. En este trabajo, para las zeolitas ZN1 y ZN2 se obtuvieron valores mucho mayores a 1, indicando que son del tipo II, como se mencionó anteriormente. El valor de la constante C de la zeolita ZS es mayor y cercano a 1, corroborando que es una zeolita de tipo III [127, 128].

3.2 Análisis fisicoquímico

3.2.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

De acuerdo a las bandas presentes en los espectros de FTIR obtenidos (Figura 39), las tres muestras tienen grupos funcionales similares; sobresale la banda cercana a la región $950-1100\text{ cm}^{-1}$, la cual indica vibraciones de estiramiento asimétrico interno Si-O-Si y Si-O-Al o también conocida como enlaces T-O en el tetraedro TO_4 , característicos de una zeolita [129, 130]. La banda en la región de 1640 cm^{-1} es característica de las moléculas de agua físicamente adsorbidas dentro de la muestra, asociadas con Na y Ca en los canales y jaulas en la estructura zeolítica [131]. Las bandas de estiramiento, ubicadas dentro del rango $820-650\text{ cm}^{-1}$, involucran movimientos principalmente asociados con los átomos T, también característicos de una zeolita. Esta misma región se divide en dos partes, un estiramiento simétrico interno del tetraedro en la región espectral baja, región de $650-720\text{ cm}^{-1}$, y otra en la región $820-750\text{ cm}^{-1}$, que representa estiramientos de enlaces simétricos externos que reflejan estos mismos como enlaces sensibles, los cuales las zeolitas naturales ZN1 y ZN2 presentan [130]. También se encontraron bandas en la región de 2300 cm^{-1} , que indican la presencia de aire y CO_2 , provenientes del medio ambiente, no de la muestra.

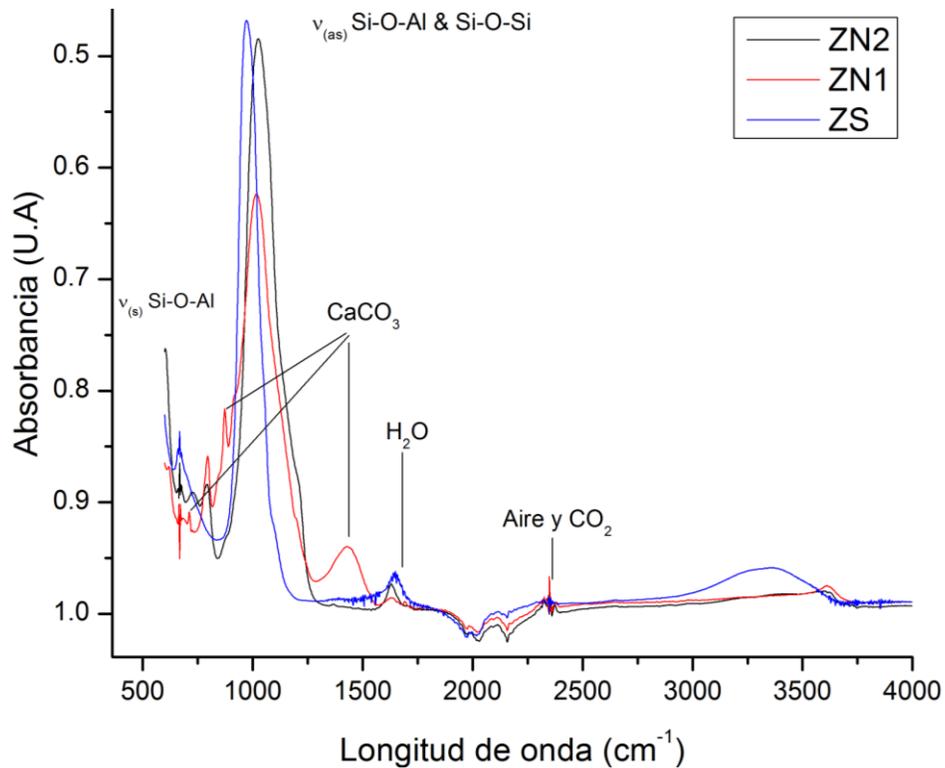


Figura 3.15. Espectros IR de las zeolitas

ZN1 es la zeolita que muestra más bandas que las demás, debido a las diferentes fases que contiene. La calcita, como se puede observar en la Figura 39, se encuentra en las regiones 715 , 877 y 1430 cm^{-1} [132], y generalmente está presente en bentonita.

Una de las regiones más importantes en un catalizador ácido está alrededor de 3600 cm^{-1} , donde se presenta el estiramiento del grupo O-H (Figura 40). De los estiramientos que existen en la región alrededor de 3600 cm^{-1} , tales como grupos OH en grupos silanoles en la terminación de la red (3740 cm^{-1}) y grupos OH que sirven como compensación de la carga negativa de la estructura ($3580\text{-}3520\text{ cm}^{-1}$), para las zeolitas, los grupos hidroxilos puenteados por átomos de Al y Si (región $3600\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$) poseen propiedades ácidas de Brønsted fuertes, importantes para el craqueo catalítico [133, 134].

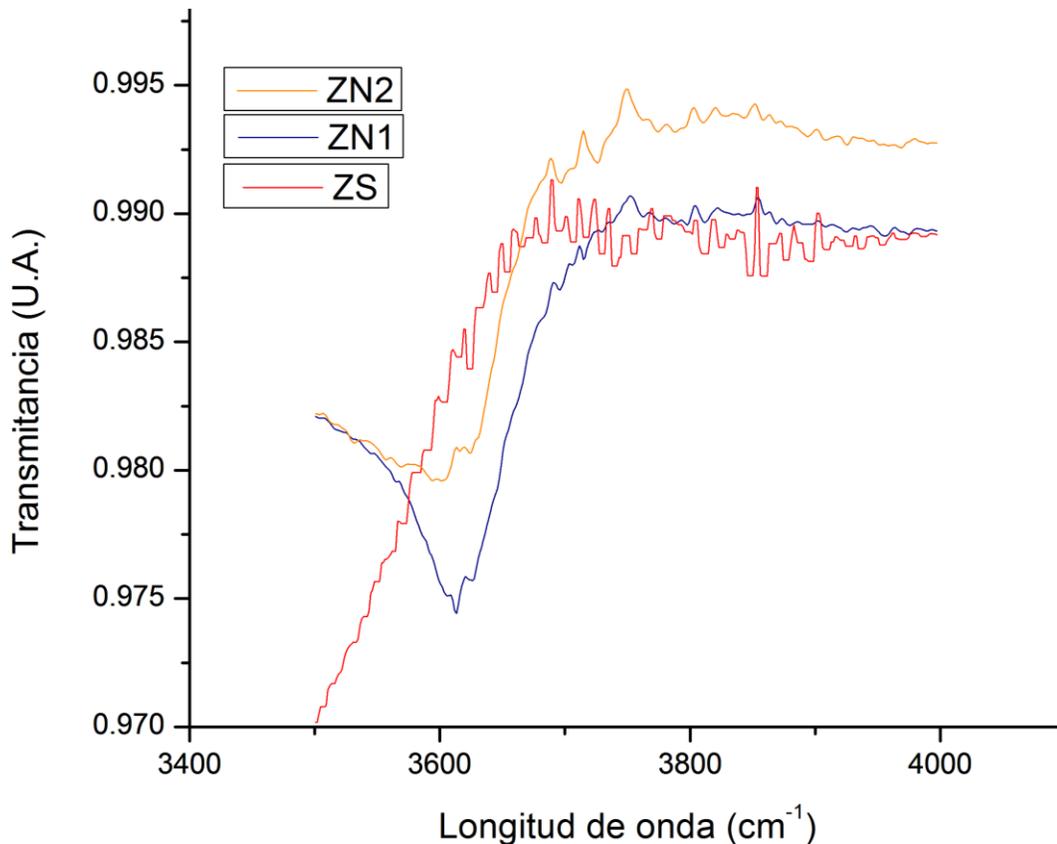


Figura 3.16. FT-IR de catalizadores (rangos 3400-4000 cm^{-1})

La única muestra que no mostró ningún estiramiento en la región ácida de Brønsted fue el catalizador ZS, la cual además no mostró bandas correspondientes a grupos hidroxilo en otras longitudes de onda. ZN1 y ZN2 mostraron grupos hidroxilos característicos de sitios Brønsted, donde ZN1 fue la que presentó la banda más fuerte.

3.2.2 Determinación de fuerza ácida y número de sitios ácidos

Mediante la titulación con n-butilamina y la medición del pH se determinó la acidez superficial de las zeolitas, obteniendo el valor de la máxima fuerza ácida (MFA) y el número de sitios ácidos (Figuras 42-44). De las tres zeolitas, ZN1 obtuvo la MFA más alta, con un valor de 173 mV, siguiendo la zeolita ZN2, con un valor de 131.9 mV, y por último el catalizador sintético ZS con -90.3 mV (Tabla 13). De acuerdo a los rangos establecidos por Pizzio *et al* [97] las dos zeolitas naturales caen dentro del rango de ácidos muy fuertes (arriba de 100 mV), mientras que la zeolita sintética mostró valores dentro del rango de los ácidos débiles; esto se debe a que los cationes de la zeolita son primordialmente sodio,

en lugar de hidrógeno. ZN1 y ZN2 al tener más hidrógeno tienen valores más altos de MFA y mayor número de sitios ácidos. Por otro lado, a pesar de que ZN1 demostró en su difractograma varias fases fue el sólido con más fuerza ácida y número de sitios ácidos totales; esto indica que en sus fases puede contener puentes de grupos hidroxilos $\equiv\text{Al}(\text{OH})\text{Si}\equiv$ de carácter Brønsted (Figura 41).

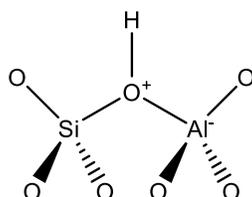


Figura 3.17. Grupo hidroxilo de carácter Brønsted

Se pudo observar que existe una relación inversamente proporcional entre los valores de pH y los de potencial eléctrico, donde a valores de pH altos el potencial eléctrico muestra valores bajos. Asimismo, el valor de pH se aproxima a un valor neutro (7) cuando el voltaje es 0.

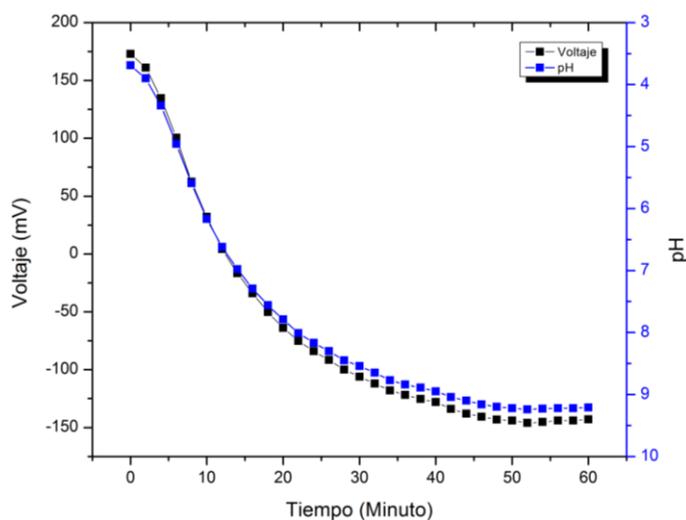


Figura 3.18. Titulación potenciométrica de ZN1

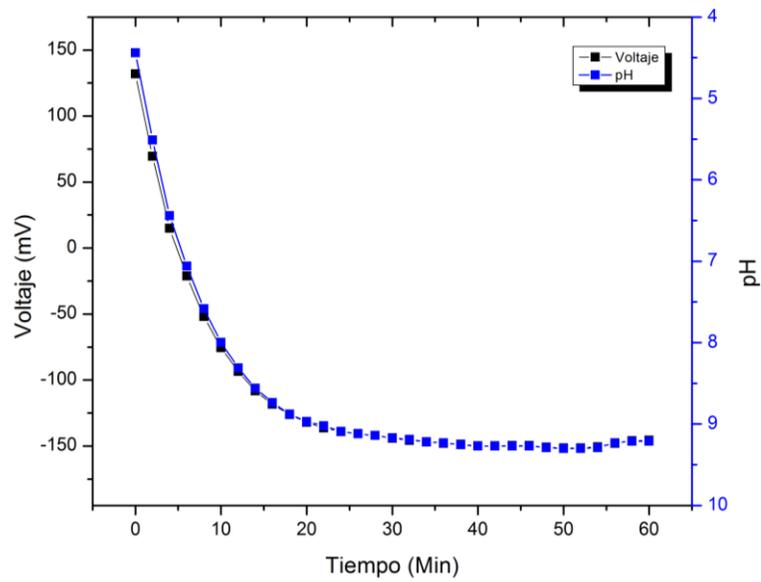


Figura 3.19. Titulación potenciométrica de ZN2

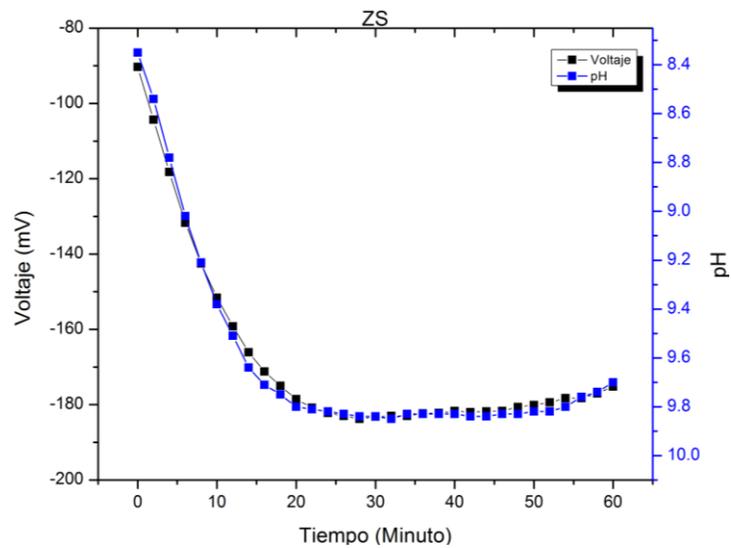


Figura 3.20. Titulación potenciométrica de ZS

Tabla 3.3. Valores MFA y acidez total

Muestra	MFA (mV)	Acidez total (meq N-BTA/g muestra)
ZN1	173	0.42
ZS	-90.3	0.20
ZN2	131.9	0.34

3.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTG)

De acuerdo a las gráficas termogravimétricas y de DTG (Figuras 45 y 46, respectivamente) se observa claramente la diferencia de temperaturas de degradación del LDPE cuando se utilizan catalizadores, con respecto al craqueo térmico (degradación sin catalizadores). La actividad de cada catalizador ha sido relacionada con su capacidad de desplazar la reacción de degradación a temperaturas más bajas [17], lo que se observa en la Figura 46.

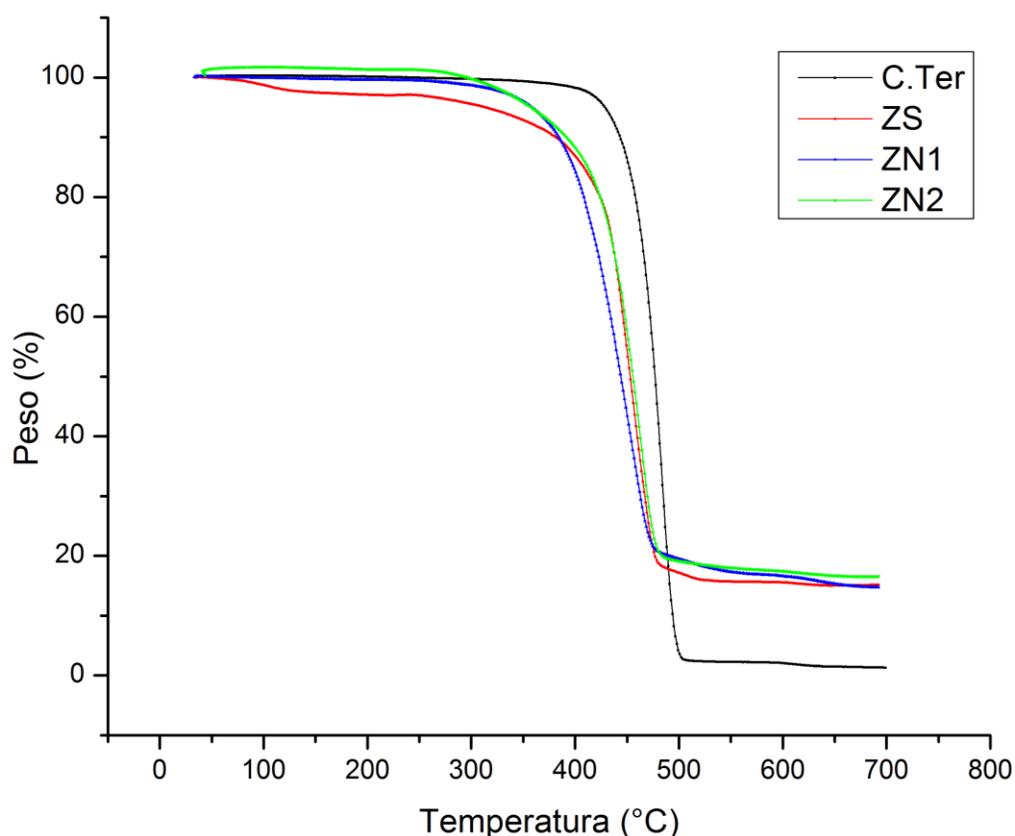


Figura 3.21. Gráfica TGA

Como se observa en los termogramas de TGA y DTG, la degradación del LDPE consiste en una descomposición sencilla o de un solo paso [135, 136]. La zeolita ZS mostró una caída de peso a una temperatura cercana a 100 °C, lo que indica una pérdida de agua presente debido a los cationes sodio de la muestra.

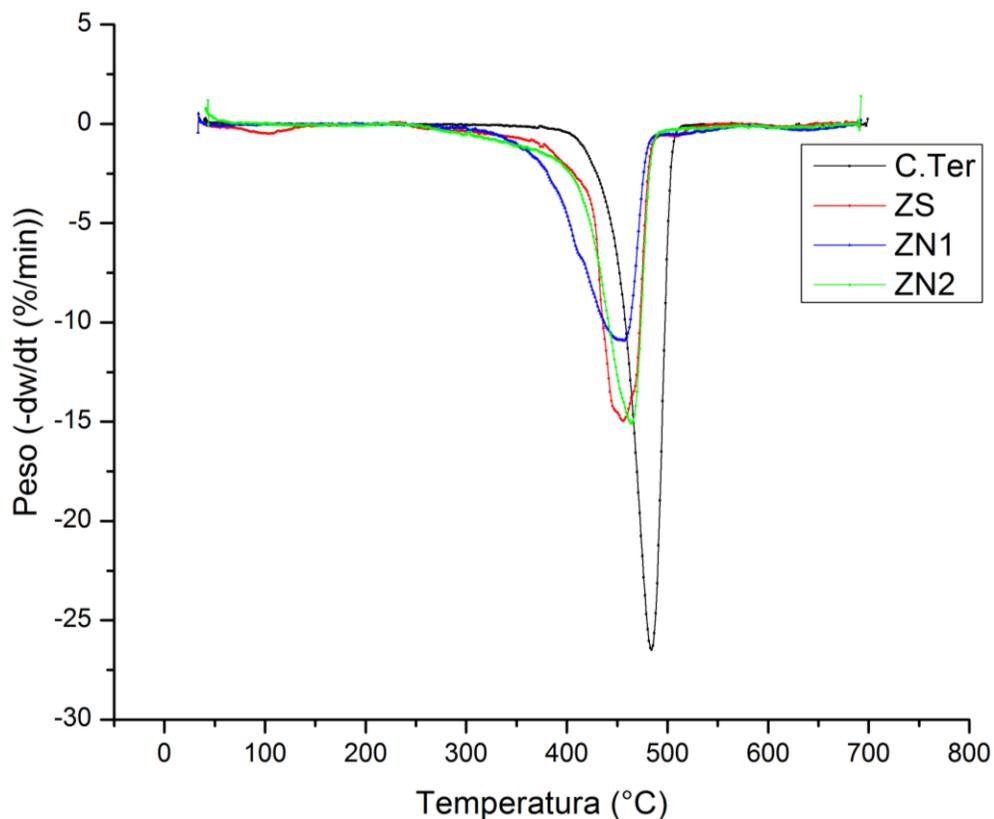


Figura 3.22. Gráfica DTG

Las curvas de DTG permitieron determinar las temperaturas de la velocidad de degradación máxima (Tabla 14), y cómo influye el tipo de zeolita en la temperatura de degradación. La zeolita que permitió una mayor reducción de la temperatura de degradación de LDPE fue la zeolita sintética ZS. Las densidades de las mismas zeolitas pudieron haber tenido influencia en los resultados arrojados por el DTG, ya que entre menos densa la zeolita, aumenta su área superficial específica, lo cual ayuda en la degradación del polietileno.

Tabla 3.4. Temperatura de máxima degradación y ΔT_{max} con respecto a C.Ter

Reacción	T_{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)
C.Ter	484.283	0
ZN1	456.842	27.441
ZN2	464.369	20.914
ZS	446.12	38.163

3.3 Análisis del producto líquido

3.3.1 Reacción de despolimerización catalítica sin presión

Los destilados que se obtuvieron como producto de las reacciones de despolimerización catalítica a baja presión del LDPE utilizando las tres zeolitas y el de craqueo térmico (C.Ter) se muestran en la Figura 47.

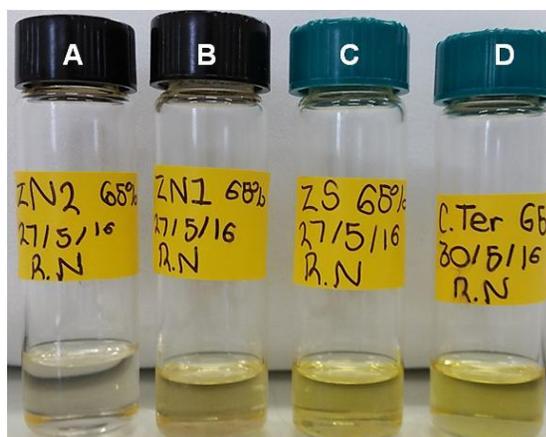


Figura 3.23. Productos líquidos de las muestras ZN2 (A), ZN1 (B), ZS (C) y C.Ter (D)

De acuerdo al volumen de las muestras (Tabla 15) con ZN2 se obtuvo aproximadamente un 40 % más de volumen de destilado en comparación con las otras muestras; con las tres zeolitas restantes se obtuvieron cantidades relativamente semejantes. Con ZN2 el destilado fue incoloro (Figura 47). El color de los destilados provenientes del craqueo térmico y de la zeolita ZS fue amarillo cristalino, mientras que con ZN1 el destilado fue amarillo opaco.

Tabla 3.5. Cantidad y tiempos de reacción de la reacción

Muestra	Producto líquido (mL)	Tiempo de reacción (hrs)
C.Ter	2.6	4
ZS	2.6	4
ZN1	2.7	3
ZN2	3.6	2

El tiempo de reacción con la zeolita ZN2 fue menor que con las otras zeolitas y que el craqueo térmico.

3.3.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros obtenidos de los destilados utilizando las tres zeolitas, el craqueo térmico y la materia prima (LDPE) son similares (Figura 48). En todos los espectros se observan bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos de C-H ($2900-3000\text{ cm}^{-1}$), flexiones asimétricas de los grupos metileno (1460 cm^{-1}).

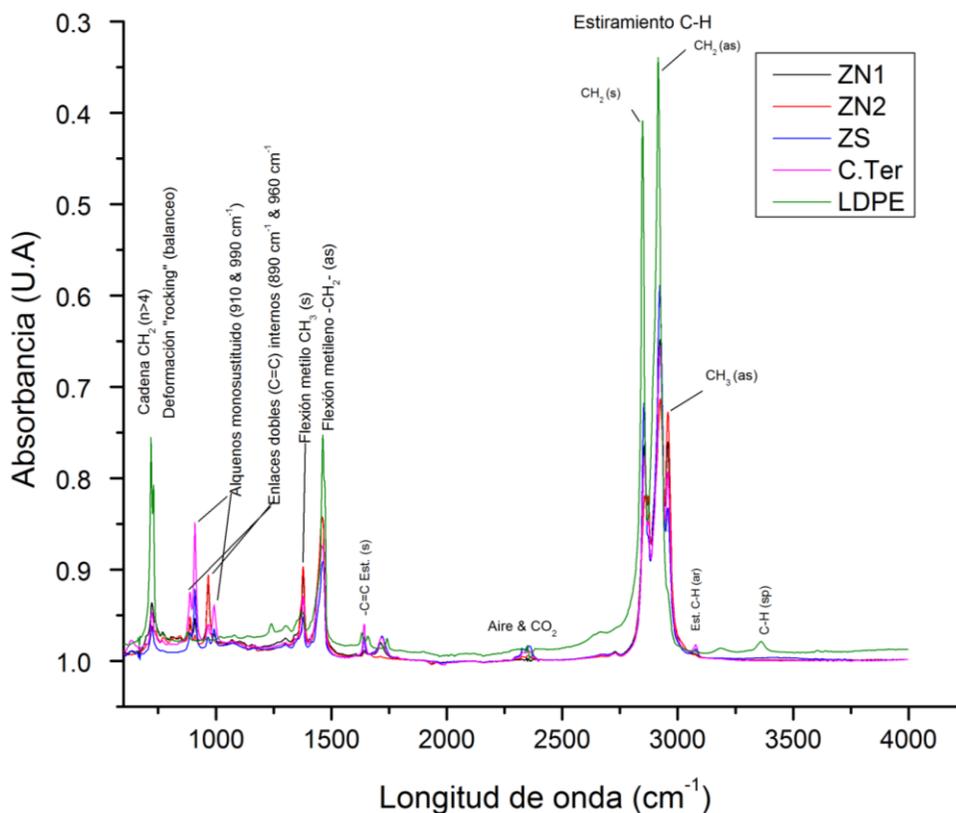


Figura 3.24. Espectro del producto líquido

En las regiones 990 y 910 cm^{-1} se muestran dos picos fuertes indicando alquenos monosustituidos, sobresaliendo para los destilados de ZS y del C.Ter, lo cual indica que hay una mayor frecuencia de esas moléculas. En los espectros de ZN1 y ZN2 aparece una banda fuerte alrededor de 970 cm^{-1} , indicando la presencia de los isómeros trans de enlaces C=C. Estas bandas no se observaron en el espectro del LDPE. El pico que se observa en la región cercana a 720 cm^{-1} corresponde a los grupos CH_2 (metilenos) cuando

están en un número mayor a cuatro [137, 138], esta es la razón por la cual dicho pico aparece con mayor absorbancia para el LDPE.

El espectro obtenido del LDPE presenta las mismas bandas reportadas por otros autores [139], siendo las bandas principales las que se mencionan en la Tabla 16:

Tabla 3.6. Asignación de bandas en LDPE [139]

Banda (cm ⁻¹)	Asignación	Intensidad
2918	Estiramiento CH ₂ (as)	Fuerte
2848	Estiramiento CH ₂ (s)	Fuerte
1471 y 1464	Deformación por flexión	Fuerte
1378	Deformación CH ₃ (s)	Débil
733 & 720	Deformación por balanceo (rocking)	Moderado-Fuerte

Los infrarrojos reportados por otros autores del craqueo de LDPE sin catalizador resultaron con bandas similares [140, 141], teniendo vibraciones de la banda en la región alrededor de 909 cm⁻¹; esto indica la presencia del grupo R-CH=CH₂, o de alquenos monosustituídos, bandas en 1640 cm⁻¹ y 3074 cm⁻¹, que son debidos a estiramientos de C-H de alquenos y C=C, respectivamente [135].

3.3.3 Cromatografía de gases – espectrometría de masas

Los destilados obtenidos de los craqueos térmico y catalítico fueron analizados por CG-EM. Los cromatogramas de iones totales (TIC, por sus siglas en inglés) se muestran en las Figuras 49-52.

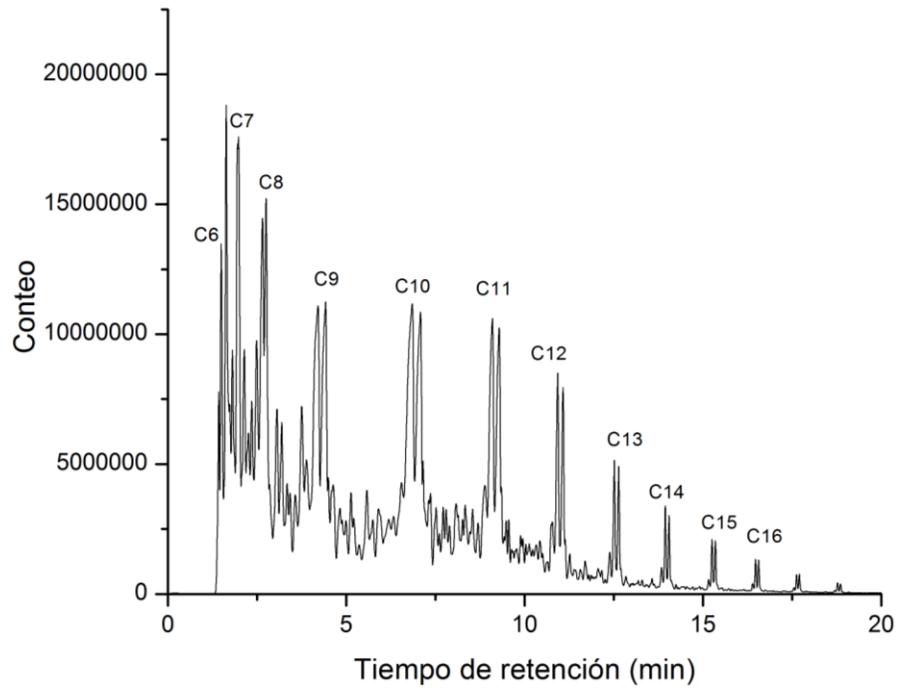


Figura 3.25. TIC de C.Ter

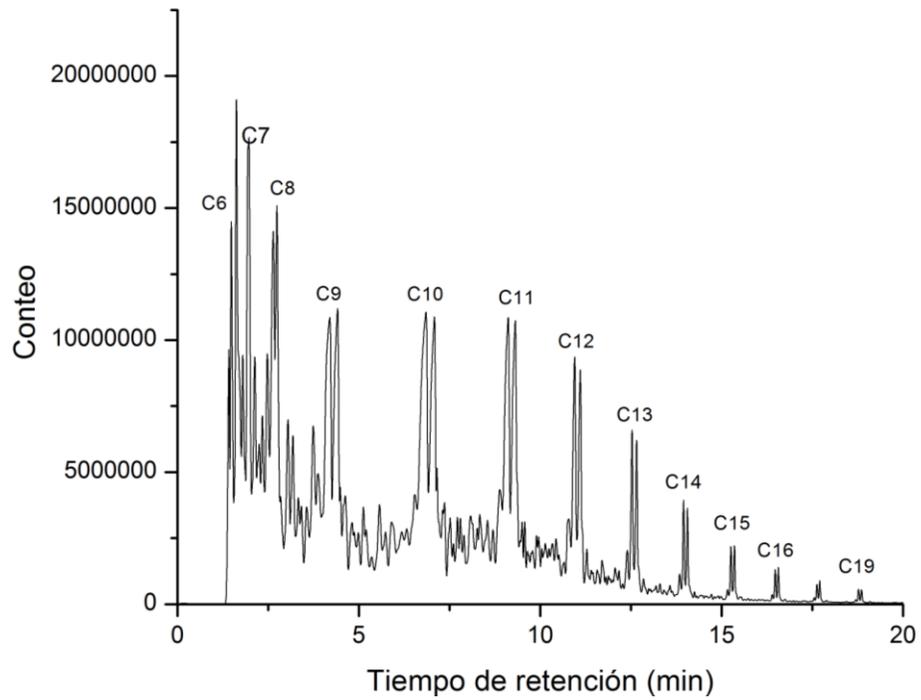


Figura 3.26. TIC de ZS

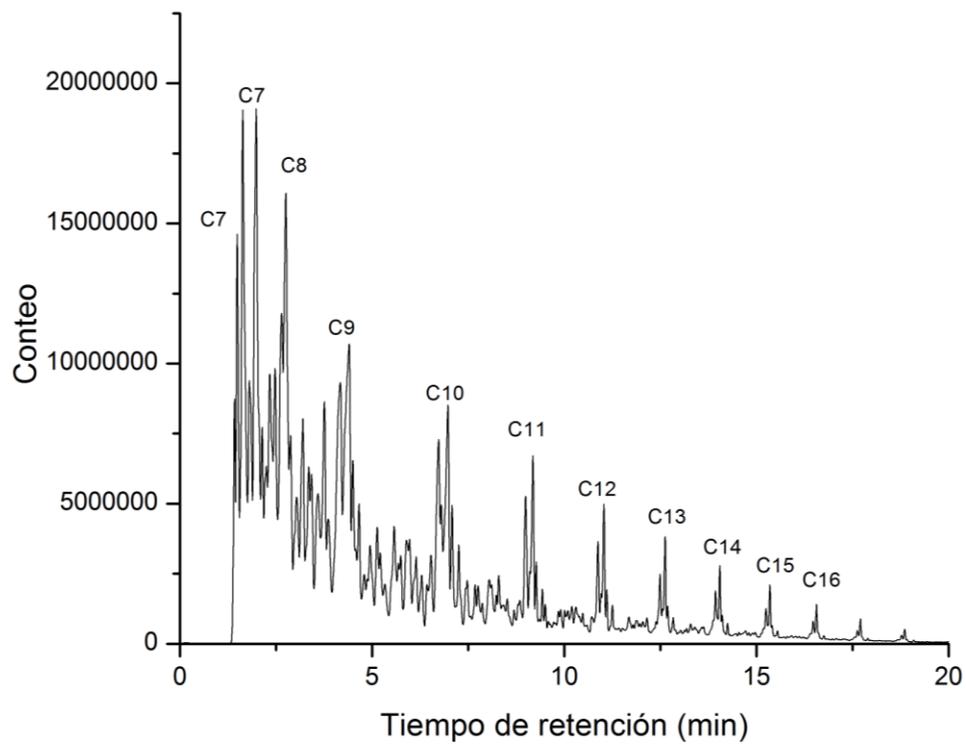


Figura 3.27. TIC de ZN1

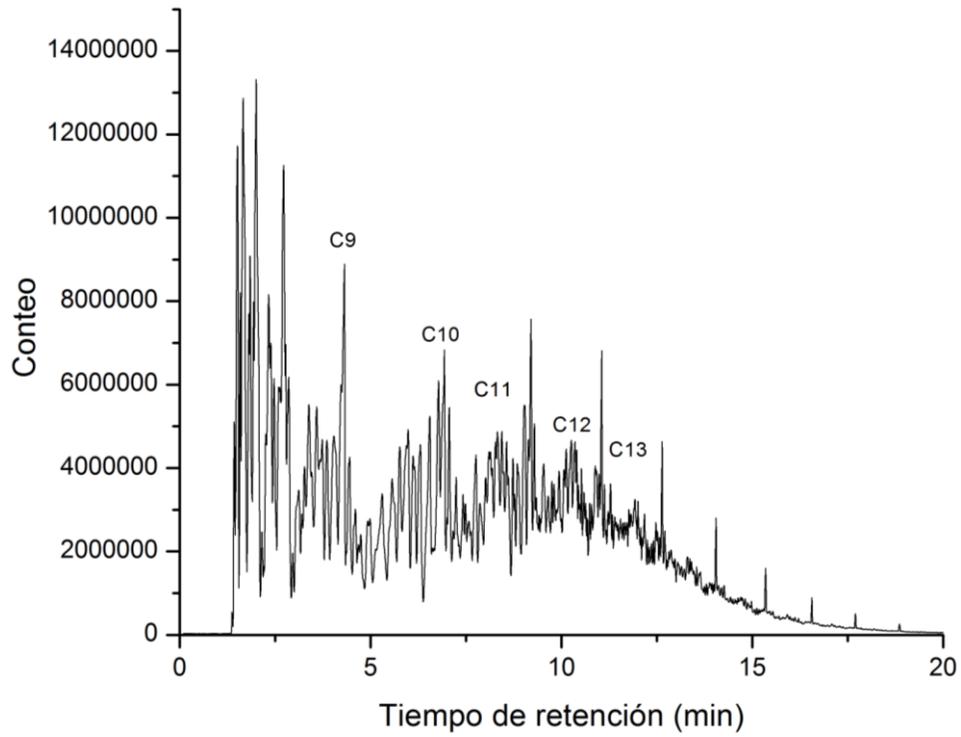


Figura 3.28. TIC de ZN2

En los TIC de los destilados provenientes de ZN1, ZS y C.Ter se pudo observar la presencia de dobletes (pares de picos) formados por un alcano y su correspondiente alqueno, ambos del mismo número de carbonos, donde la distribución del doble enlace para ZS y C.Ter es de tipo vinilo [142]. El tiempo de retención del alqueno fue menor que su alcano correspondiente. En el TIC del destilado de ZN2 no se observó la presencia de dobletes. Según lo reportado en la literatura, el craqueo del LDPE da como resultado dobletes, con ciertas variaciones y distinciones entre cual componente (n-alcano o n-alqueno) es dominante [135, 142, 143]. La identificación de los compuestos y su presencia relativa (como % del área total) se presentan en las Tablas 17-20.

Tabla 3.7. Compuestos identificados en el destilado de C.Ter

C.Ter		
Tiempo de retención (min)	Compuesto	% del área total
1.42	2-metil, 1-propeno	2.34
1.49	Etil-ciclopropano	4.12
1.627	1-etil-2-metil, ciclopropano	4.58
1.945	1-Hepteno	3.94
1.993	Heptano	3.15
2.148	Metil-ciclohexano	2.14
2.663	1-Octeno	3.82
2.765	Octano	2.92
3.065	1,2-dimetil ciclohexeno	2.2
3.196	Etil-ciclohexano	1.73
3.753	Etildieno-ciclohexano	1.48
4.232	1-Noneno	6.19
4.448	Nonano	5.74
6.855	1-Deceno	6.05
7.107	Decano	5.87
8.874	4-Undeceno (Z)	1.96
9.119	1-Deceno	5.99
9.305	Undecano	5.2
10.94	1-Dodeceno	3.12
11.089	Dodecano	2.63
12.521	1-Trideceno	1.33
12.646	Tridecano	1.2
13.946	3-Tetradeceno (Z)	0.751
14.054	Tetradecano	0.673
15.251	Hexadecanol	0.461
15.347	Pentadecano	0.474
16.473	7-Hexadeceno (Z)	0.284
16.557	Hexadecano	0.273

Tabla 3.8. Compuestos identificados en el destilado de ZS

ZS		
Tiempo de retención (min)	Compuesto	% del área total
1.418	2-Metil, 1-propeno	2.861
1.477	Etil-ciclopropano	3.942
1.621	2-Metil, 1-penteno	4.492
1.795	1-Metil, ciclopenteno	1.993
1.933	1-Hepteno	3.624
2.136	Metil-ciclohexano	1.877
2.472	4-Metil, ciclohexeno	2.115
2.651	1-Octeno	3.424
2.759	Octano	2.419
4.214	1-Noneno	6.054
4.436	Nonano	5.586
6.855	1-Deceno	5.983
7.107	Decano	5.728
8.873	5-Undeceno	1.992
9.137	1-Undeceno	6.603
9.329	Undecano	5.658
10.963	1-Dodeceno	3.394
11.119	Dodecano	3.069
12.538	1-Trideceno	1.864
12.664	Tridecano	1.595
13.952	2-Tetradeceno (E)	0.852
14.06	Tetradecano	0.787
15.257	1-Pentadeceno	0.46
15.353	Pentadecano	0.456
16.473	7-Hexadeceno (Z)	0.273
16.563	Hexadecano	0.291
17.623	1-Heptadeceno	0.15
17.701	1-Heptadecano	0.175

Tabla 3.9. Compuestos identificados en el destilado de ZN1

ZN1		
Tiempo de retención (min)	Compuesto	% del área total
1.423	1-Buteno	2.953
1.483	Etil-ciclopropano	4.788
1.633	2-metil-1-penteno	7.443
1.801	1-metil-ciclopenteno	1.254
1.938	1-Hepteno	2.764
1.992	Heptano	4.739
2.142	Metil-ciclohexano	1.661
2.477	3-Metil-Heptano	2.198
2.657	4-Octeno (Z)	3.557
2.771	Octano	3.665
3.028	3-Octino	1.276
3.202	Etil-ciclohexano	2.879
3.765	Etil-ciclohexano	2.597
3.849	1,6 Dimetil-ciclohexano	1.535
4.669	Cis-2-noneno	1.155
5.136	Propil-ciclohexano	1.281
6.747	1-Deceno	3.725
7.089	Cis-3-Deceno	1.438
8.993	3-Undeceno (Z)	2.086
9.191	Undecano	2.319
10.874	3-Dodeceno (E)	1.123
11.035	Dodecano	1.449
12.49	1-Trideceno	0.775
12.628	Tridecano	1.004
13.934	5-Tetradeceno (E)	0.371
14.048	Tetradecano	0.672
15.245	1-Hexadeceno	0.286
15.347	Hexadecano	0.514

Tabla 3.10. Compuestos identificados en el destilado de ZN2

ZN2		
Tiempo de retención (min)	Compuesto	% del área total
1.429	2-Metil, 1-propeno	1.413
1.513	2-Penteno (E)	5.431
1.585	4-Metil, 2-penteno (Z)	2.174
1.663	3-Metileno, pentano	9.29
1.813	2,4-Hexadieno	2.394
1.842	3-Metil, 3-hexeno	2.835
1.938	2-Hepteno	2.345
2.004	2-Metil, 2-hexeno	9.255
2.256	2,3-Dimetil, 2-hexeno	1.288
2.471	1-Octeno	1.891
2.591	3-Octeno (Z)	1.487
2.723	4-Octeno (E)	2.574
2.855	1, 2, 3, Dimetil, ciclopenteno	3.01
3.118	2, 3-Dimetil, 3-hexeno (E)	2.388
3.855	Trans-4-Noneno	1.766
4.04	Cis-4-Noneno	3.249
4.232	3-Noneno	2.153
5.765	cis-4-Deceno	1.716
6.304	2, 6-Dimetil, 3-Octeno	3.012
6.55	4-Deceno	3.859
6.783	Trans-4-Deceno	1.827
7.065	2-Deceno (Z)	1.593
7.867	5-Undeceno (E)	1.061
9.023	Undecano	2.249
9.131	5-Dodeceno (Z)	1.036
11.053	Dodecano	1.301
12.472	3-Trideceno, (E)	0.3114
12.634	Tridecano	0.7496

Los compuestos entre C3-C6 de todos los destilados presentaron ramificaciones y ciclizaciones, produciendo éstos últimos naftenos (cicloalcanos), que son considerados como intermediarios en este tipo de procesos [144]. A una temperatura de 350-400 °C, los alquenos producen compuestos cíclicos mono o polimetílicos cuando se utilizan zeolitas ácidas. Por ejemplo, el 1,2-dimetilciclopentano se convierte a 1-hexeno sólo cuando la conversión total excede el 30% [144, 145].

Los compuestos entre C6-C12 son los que se encuentran en mayor proporción en todos los destilados. En el caso de las reacciones con C.Ter, ZS y ZN1 se observaron dobletes (el alcano y su correspondiente alqueno) en los destilados. Los alquenos presentes en los destilados de las reacciones utilizando C.Ter y ZS presentaron la doble ligadura principalmente en el extremo de la cadena, mientras que los alquenos del destilado utilizando ZN1 presentaron su doble ligadura mayormente en el interior de la cadena. Se ha reportado que esto último se debe a la actividad catalítica de una zeolita ácida, como es el caso de tanto ZN1 y ZN2 [144]. El destilado de la reacción en la que se utilizó ZN2 no presentó alcanos, y por lo tanto no se observaron dobletes en el TIC correspondiente; los compuestos presentaron una longitud de cadena de 13 carbonos como máximo. Otra característica del destilado que se obtuvo cuando se utilizó ZN2 es que presentó una alta isomerización del doble enlace y de ramificación. Se ha reportado la formación de iso-alquenos como resultado del craqueo del LDPE a una temperatura similar a la utilizada en este trabajo, utilizando zeolitas ácidas [142, 143]. Aunque ZN1 es más ácida que ZN2, no produjo el mismo nivel de isomerización. Es necesario realizar más estudios para explicar este fenómeno.

ZN1, teniendo fuerza ácida relativamente igual con ZN2, no obtuvo resultados similares en productos y solamente craqueo una cantidad mínima. La compleja heterogeneidad en su composición pudo haber afectado el rendimiento o su actividad catalítica. Antiguamente, catalizadores de craqueo eran de tipo bentonita o montmorilonita, algunas veces tratadas con ácido sulfúrico u otros ácidos minerales para incrementar su actividad y remover sus constituyentes básicos [146, 147]. Debido a esto, la composición natural que tuvo la zeolita ZN1 no fue eficiente para realizar un craqueo catalítico, o producir un volumen de destilado igual que ZN2.

3.4 Mecanismos de reacción

3.4.1 Mecanismo de reacción térmico

En base a los compuestos obtenidos del craqueo térmico se puede proponer el siguiente mecanismo de reacción. Hay una ruptura homolítica tanto de enlaces C-C como de enlaces C-H del LDPE, produciendo radicales libres los que a su vez pueden cambiar de posición para formar isómeros, tanto estructurales (ramificaciones) como espaciales (isomerías E y Z); los cuales finalmente reaccionan con otro radical para formar una nueva

molécula [69, 148]. En la Figura 53 se muestra unas de las vías que puede tomar el craqueo térmico para producir los n-alquenos y los n-alcanos obtenidos en el destilado del C.Ter, utilizando como ejemplo el n-hexeno y hexano.

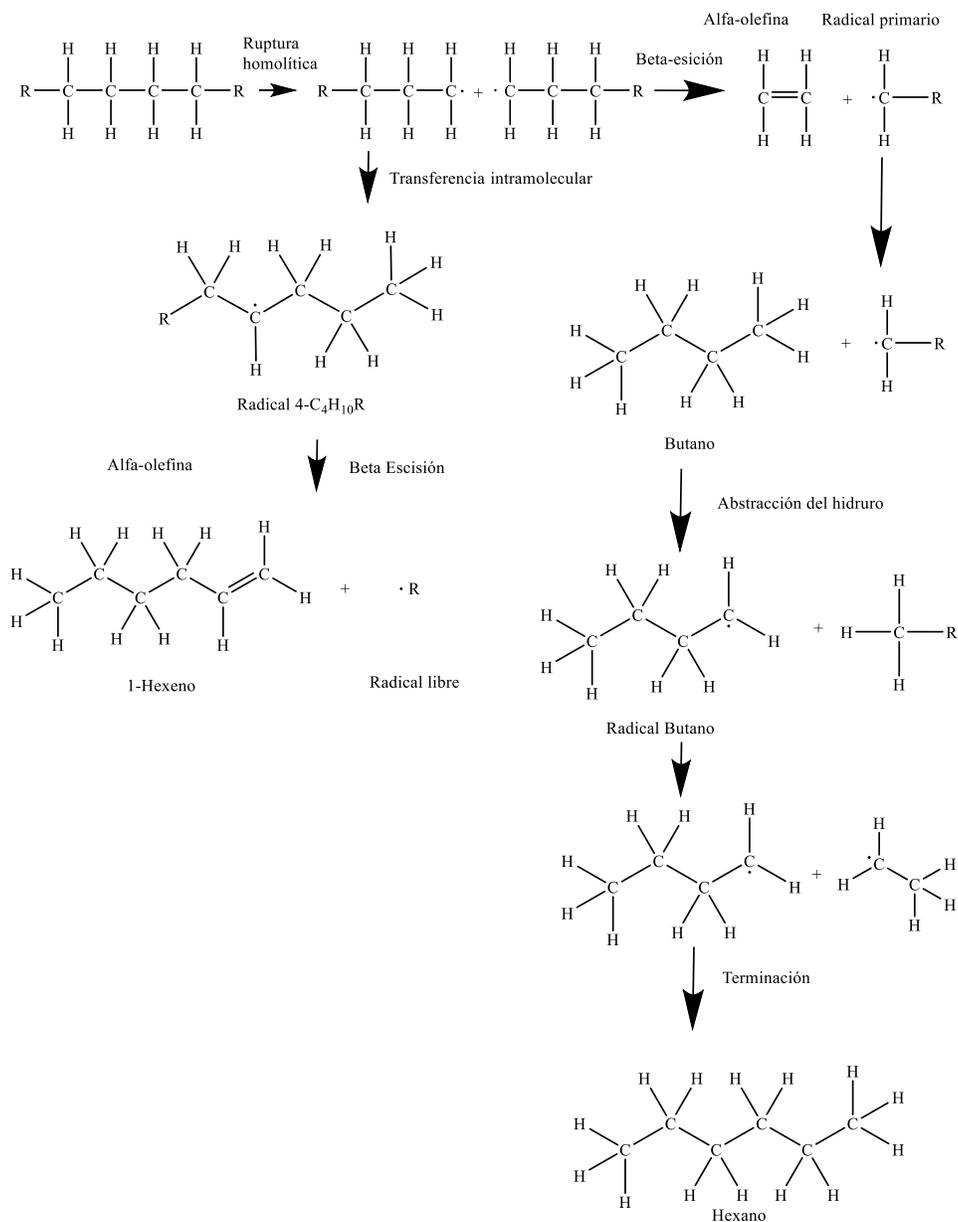


Figura 3.29. Ejemplo de craqueo térmico en un polímero

3.4.2 Mecanismo de reacción catalítica

El mecanismo de craqueo catalítico, inicia con la creación del carbocatión por medio de la zeolita. A diferencia del craqueo térmico, aquí se llevan a cabo más

desplazamientos de grupos alquilo e hidrógenos para estabilizar la molécula, isomerizándose tanto estructural como espacialmente. En la Figura 54 se muestra una vía que puede tomar una molécula para formar el compuesto 2-metil-2-hexeno, uno de los compuestos con mayor presencia en la muestra ZN2.

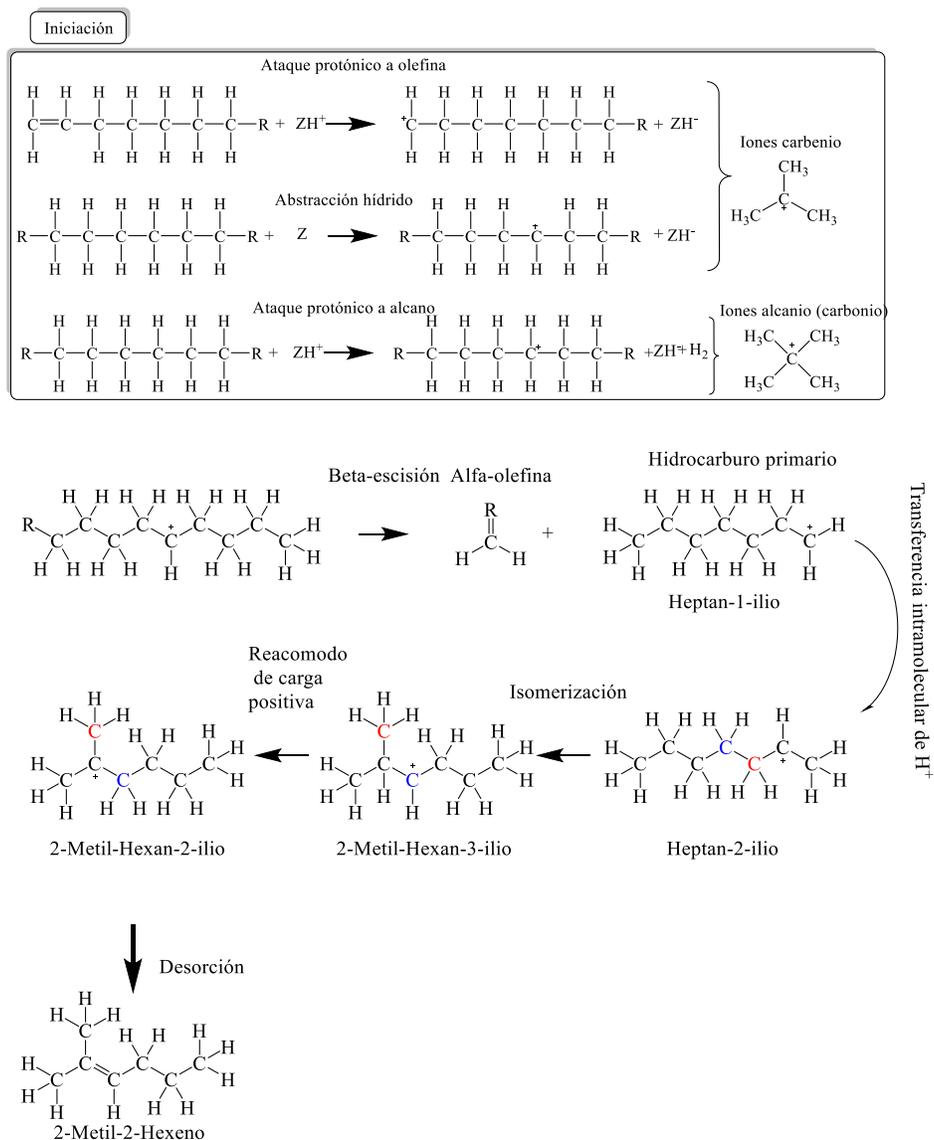


Figura 3.30. Ejemplo de craqueo catalítico en un polímero

3.5 Utilización de los productos como combustible

Los combustibles que se utilizan actualmente se diferencian por el tipo de hidrocarburos que contienen. Las concentraciones de los hidrocarburos saturados, insaturados, aromáticos y ramificados en los combustibles es de gran importancia. Para

gasolina vehicular, la cadena de carbonos debe de consistir entre C₄ a C₁₂, con una distribución de 4-8% de alcanos, 2-5% de alquenos, 25-40% de iso-alcanos, 3-7% de cicloalcanos, 1-4% de cicloalquenos y 20-50% de aromáticos [149]. Por otra parte, la turbosina consiste primordialmente de alcanos lineales y ramificados y de cicloalcanos, donde los hidrocarburos aromáticos son limitados a 20-25%. Para el combustible JP-4 se utiliza una máxima cantidad de 5% de alquenos [149]. La longitud de cadena se caracteriza de C₈ a C₁₆. El diésel es un destilado de aceite de combustible que se destila entre 180 °C y 380 °C. El rango típico de diésel #1 es de C₈ a C₁₇, donde la mayoría entre el rango de C₁₀ y C₁₄. El de diésel #2 está dentro del rango C₈ a C₂₆, con la mayoría en el rango C₁₀ y C₂₀. En todos los casos, la mayoría de los combustibles de diésel son 60-90% alcanos normales, ramificados y cíclicos [150].

La composición de los destilados obtenidos en este trabajo incluye un 75% de compuestos en el rango de C₆-C₁₂, por lo que pueden ser considerados como un combustible tipo gasolina. Sin embargo, la presencia de una gran cantidad de alquenos hace necesaria una hidrogenación para que puedan cumplir las normas de calidad de estos combustibles. Considerando los compuestos presentes en el destilado ZN1 se puede proponer como el más apto para su utilización como combustible (gasolina), en comparación con los destilados obtenidos por ZN2, ZS y C.Ter; ya que contiene iso-alquenos, que son más estables y tienen mayor número de octano que los alquenos monosustituidos, y teniendo alcanos lineales y ramificados, compuestos con las mayores ventajas para los combustibles en general.

CONCLUSIONES

La zeolita ZN1 resultó ser una bentonita, con varias fases, ZN2 una clinoptilolita natural y ZS una zeolita sintética LTA (NaA). De las tres, ZN1 resultó poseer más fuerza ácida, siguiendo ZN2 y por último ZS. De las tres zeolitas, ZS presentó la mayor cristalinidad; sin embargo, su composición química constituía de un alto porcentaje de sodio, haciéndola ineficaz en el craqueo catalítico.

Aunque la zeolita ZN2 provocó el mejor rendimiento en cuanto a volumen de destilado obtenido y en el menor tiempo de reacción, los compuestos formados resultaron ser mayormente iso-alquenos. Los dobles enlaces podrían ser sometidos a procesos de hidrogenación para saturarlos, lo que conferiría al producto buenas propiedades como combustible. Otros compuestos importantes que se produjeron en todos los destilados fueron compuestos cíclicos mono o polimetílicos de cadena corta (C3-C6); son hidrocarburos esenciales que aumentan el número de octano. En el destilado con ZN2 fue donde produjo menos cantidad de estos compuestos cíclicos. Esto se puede deber a que la zeolita ZN2 craqueó adecuadamente el LDPE y no dejó compuestos intermediarios que son en este caso los cicloalcanos.

Los destilados ZS y C.Ter estuvieron compuestos principalmente por proporciones similares de n-alquenos y alcanos, presentando pequeñas cantidades de cicloalcanos, iso-alquenos e iso-alcanos, estos últimos vitales para una menor volatilidad y mayor número de octano. El destilado de ZN1 estuvo compuesto por proporciones similares de alcanos e iso-alquenos junto con compuestos cíclicos, haciéndolo el mejor de todas las zeolitas probadas para la producción de gasolina a partir de LDPE en las condiciones utilizadas.

El rendimiento con los catalizadores pudo haber sido afectado por falta de agitación. La agitación puede influir tanto en la distribución de los productos como en la longitud de las cadenas y la producción del destilado. La agitación puede mejorar la transferencia de calor dentro del reactor; sin esto, la transferencia de calor es deficiente y causa que el plástico se aglomere en el centro del reactor [151]. Cuando existe esta transferencia pobre, disminuye la eficiencia del catalizador e incrementa los productos no deseados como coque y productos gaseosos [152].

La despolimerización catalítica a baja presión del polietileno de baja densidad con zeolitas naturales mostró ser efectiva para la producción de hidrocarburos con potencial para ser utilizados como combustibles. Este proceso ya es utilizado a nivel industrial, como un ejemplo se puede citar el proyecto de la empresa Green Power Inc., que está produciendo 54,552 L de diésel por día a partir de 100 toneladas de RSU. Las reacciones de hidrogenación también se realizan a nivel industrial en la industria del petróleo.

Entre las posibles ventajas que ofrece el proceso presentado en este trabajo, se encuentran las siguientes: el polietileno de baja densidad posee una composición química sencilla, al estar constituido por un solo tipo de monómero, su alto poder calorífico es similar al de la gasolina, es uno de los polímeros más producidos comercialmente y es necesario encontrar alternativas para su reciclaje.

PERSPECTIVAS

Es necesario reducir la cantidad de alquenos en los productos de reacción. Esto puede ser realizado mediante una reacción de hidrogenación, ya que al utilizar catalizadores ácidos para el craqueo de LDPE, independientemente de las condiciones de reacción, temperatura o relación catalizador/polietileno se produce una cantidad significativa de olefinas [153, 154].

Se recomienda utilizar para la hidrogenación catalizadores con metales nobles, tales como Pd/C, Pd/Al₂O₃ o Co-Mo/Al₂O₃. Estos catalizadores además de promover reacciones de transferencia de hidrógeno a los destilados insaturados, reducen la formación de la coque. Agitación es recomendada para incrementar el contacto con el catalizador, acelerando la hidrogenación [155, 156].

Una opción viable para mejorar la actividad catalítica de la zeolita ZS es acidificándola, ya que cuenta con una distribución de partículas uniforme, creando sitios de Brønsted para que la reacción sea más selectiva y asemejándola a una zeolita Y, catalizador que se usa en las industrias petroquímicas. Eso se puede lograr con un intercambio utilizando una solución de hidróxido de amonio [157].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Subhash, B., *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, CRC Press, 1989, 304.
- [2] Alphakat. *Diesel Fuel via Catalytic Depolymerization - Transformation of wastes material in Diesel, water and fertilizer*. Fecha de acceso 1 de Julio de 2015, del sitio web: <http://www.alphakat.de/>
- [3] Jacob, N. J., *A Feasibility Study on Recycling of Plastics Wastes into Useful Energy and Its Management System in the Gambia*, March 2 2013 ed., 2013, vol. 1, 29-45.
- [4] Williams, P. T., *Waste Treatment and Disposal, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, 380.
- [5] Chandrappa, R., *Solid Waste Management - Principles and Practice*, Springer, 2012, 414.
- [6] United Nations, *Shanghai Manual: A Guide for Sustainable Urban Development in the 21st Century*, Shanghai, 2010, 320.
- [7] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. *Capítulo 4 - Residuos Sólidos Urbanos*. Fecha de acceso 5 de Noviembre de 2014, del sitio web: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/495/residuos.html>
- [8] McKinney, M. L., Schoch, R. y Yonavjak, L., *Environmental Science*, Jones & Bartlett Learning, 2012, 696.
- [9] Etingoff, K., *Urban Development for the 21st Century: Managing Resources and Creating Infrastructure*, Apple Academic Press, 2015, 364.
- [10] Greenpeace, "Gasificación, pirólisis y plasma: Nuevas tecnologías para el tratamiento de residuos urbanos: viejos riesgos y ninguna solución," ed. Zabala, Argentina, 2011, 44.
- [11] Parvathanmma, G. I., "An Analytical Study on Problems and Policies of Solid Waste Management in India - Special Reference to Bangalore City," *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology* 8, 6-15, 2014.

- [12] Department for Environment & Rural Affairs, *Advanced Thermal Treatment of Municipal Solid Waste*, 2013, 47.
- [13] Young, G. C., *Municipal Solid Waste to Energy Conversion Processes: Economic Technical and Renewable Comparisons*, John Wiley & Sons, 2010, 384.
- [14] Uriarte, F. A., *Solid Waste Management: Principles and Practices : an Introduction to the Basic Functional Elements of Solid Waste Management, with Special Emphasis on the Needs of Developing Countries*, University of the Philippines Press, 2008, 216.
- [15] Čejka, J. i., *Introduction to zeolite science and practice* 3rd rev. ed., Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2007, 1094.
- [16] French, R. y Czernik, S., "Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production," *Fuel Processing Technology*, 91, 25-32, 2010.
- [17] Aguado, J., Serrano, D. P., Miguel, G. S., Escola, J. M. y Rodríguez, J. M., "Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 153-161, 2007.
- [18] Cheremisoff, N. P., *Handbook of Solid Waste Management and Waste Minimization Technologies*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, 2003, 477.
- [19] Brown, R. C., *Thermochemical Processing of Biomass*, John Wiley & Sons, 2011, 350.
- [20] Bridgwater, A. V. y Peacocke, G. V. C., "Fast pyrolysis processes for biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73, 2000.
- [21] Byrappa, K. y Yoshimura, M., *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystla Growth and Materials Processing*, William Andrew Publishing, LLC, 2001, 100.
- [22] Arun, N., Sharma, R. V. y Dalai, A. K., "Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 240-255, 2015.

- [23] Basu, P., *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 2nd ed., Academic Press, 2003, 552.
- [24] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). *Diesel Fuel No. 2*. Fecha de acceso 8 de Mayo de 2015, del sitio web: <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng1561.html>
- [25] Boyas, R., Zarraga, F. y Loyo, F., "Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels," 187-216, 2012.
- [26] Hideki, F., Akihiko, K. y Hideo, N., "Biodiesel fuel production by transesterification of oils," *Journal of bioscience and bioengineering*, 92, 405-416, 2001.
- [27] Gerpen, J. V., "Biodiesel processing and production," *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107, 2005.
- [28] Ma, F. y Hanna, M. A., "Biodiesel production: a review," *Bioresour. Technol.*, 70, 1-15, 1999.
- [29] Uemichi, Y., Ayame, A., Kashiwaya, Y. y Kanoh, H., "Gas chromatographic determination of the products of degradation of polyethylene over a silica—alumina catalyst," *Journal of Chromatography A*, 259, 69-77, 1983.
- [30] Šimáček et al, "Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil," *Fuel*, 89, 611-615, 2010.
- [31] Bezergianni, S. y Dimitriadis, A., "Comparison between different types of renewable diesel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 110-116, 2013.
- [32] Laohalidanod et al, "The production of synthetic diesel from biomass," *KMITL Sci. Tech. J.*, 6, 1-11, 2006.
- [33] United Nations Environment Programme, *Converting Waste Plastics into a Resource: Compendium of Technologies*, 2009, 51.
- [34] Koch, C., "Diesel oil from residues by catalytic depolymerization with energy input from a pump-agitator system," U.S. Patent US7473348 B2, 2004.
- [35] Hawley, G. G. y Lewis, R. J., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Van Nostrand Reinhold, 1997, 1229.

- [36] Weast, R. C., *Handbook of data on organic compounds*, 1st ed., CRC Press, 1985, vol. II, 976.
- [37] Samson-Bręk, I., "Processing of municipal wastes and plastics into liquid fuels - The WtL technologies," *Automotive Industry Institute*, 73-82, 2012.
- [38] Johnke, B., "Emissions from Waste Incineration. Good Practice Guidance and Uncertainty management in national Greenhouse Gas Inventories,," presented at the Institute for Global Environmental Strategies for the Intergovernmental Panel on Climate Change, Kanagawa, Japan, 2002.
- [39] Department for Environment, Food and Rural Affairs, *Advanced Thermal Treatment of Municipal Solid Waste*, 2013, 47.
- [40] Stanmore, B. R., "The formation of dioxins in combustion systems," *Combustion and Flame*, 136, 398-427, 2004.
- [41] Garcia-Perez, M., *The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis: A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Composition, Fast Pyrolysis Technologies and Thermochemical Reactions*, Washington State University, 2008, 57.
- [42] Baird, C., *Baird Environmental Chemistry 5th Edition*, 5th ed., W.H. Freeman and Company, New York, 2012, 736.
- [43] Tyagi, B., Chudasama, C. D. y Jasra, R. V., "Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques," *Applied Clay Science*, 31, 16-28, 2006.
- [44] Lokensgard, E., *Industrial Plastics: Theory and Applications*, Cengage Learning, 2008, 538
- [45] Central Pollution Control Board, *Assessment of plastic waste and its management at airports and railway stations in Delhi*, Delhi, India, 2009, 72.
- [46] Beyler, C. L. y Hirschler, M. M., *Thermal Decomposition of Polymers*, 3rd ed., National Fire Protection Association ; Society of Fire Protection Engineers, Quincy, Mass. Bethesda, Md., 2002, 20.
- [47] Biron, M., *Thermoplastics and thermoplastic composites*, 1st ed., William Andrew, Oxford, 2013, 1044.

- [48] Mani, M., Nagarajan, G. y Sampath, S., "Characterisation and effect of using waste plastic oil and diesel fuel blends in compression ignition engine," *Energy*, 36, 212-219, 2011.
- [49] Olah, G. A., Prakash, G. K. S., Sommer, J. y Molnar, A., *Superacid Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, 2009, 850.
- [50] Bosch, P., *La Zeolita – Una piedra que hierve*, 2nd ed., La ciencia para Todos, Carretera Picacho-Ajusco 227, 14200 México, D.F., 2003, 66.
- [51] Scheirs, J. y Kaminsky, W., *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, J. Wiley & Sons, Chichester, UK ; Hoboken, NJ, 2006, 785.
- [52] Auerbach, S. M., Carrado, K. A. y Dutta, P. K., *Handbook of zeolite science and technology*, M. Dekker, New York, 2003, 1184.
- [53] Lowenstein, W., "The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates," *American Mineralogist*, 39, 92-96, 1954.
- [54] Chester, A. W., *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*, Springer, 2009, 360.
- [55] Rouquerol, F. o., Rouquerol, J. y Sing, K. S. W., *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology, and applications*, Academic Press, San Diego, 1999, 467.
- [56] Bhatia, S., *Zeolite Catalysis: Principles and Applications*, CRC Press, 1989, 304.
- [57] Ono, Y. y Hideshi, H., *Solid Base Catalysis*, Springer, 2011, 431.
- [58] Dyer, A., *An introduction to zeolite molecular sieves*, John Wiley & Sons Australia, Ltd, 1988, 149.
- [59] Chmielevska, E., "Zeolites - Materials of sustainable significance (Short retrospective and outlook)," *Environment Protection Engineering*, 36, 127-135, 2009.
- [60] Tang, Z. G., Chen, G. Y., Li, L. F., Wen, C., Wang, T. y Zhou, Y. M., "Effect of zinc-bearing zeolite clinoptilolite on growth performance, zinc

- accumulation, and gene expression of zinc transporters in broilers," *Journal of Animal Science*, 93, 620-626, 2015.
- [61] Katsoulos, P. D., Karatzia, M. A. y Karatzias, H., "The use of clinoptilolite as feed additive for the prevention and treatment of certain diseases in cattle," in *Cattle: Domestication, Diseases and the Environment*, ed, 2013, pp. 115-126.
- [62] Ural, D. A., Cengiz, O., Ural, K. y Ozaydin, S., "Dietary clinoptilolite addition as a factor for the improvement of milk yield in dairy cows," *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 12, 85-87, 2013.
- [63] Olver, M. D., "Effect of feeding clinoptilolite (zeolite) on the performance of three strains of laying hens," *British Poultry Science*, 38, 220-222, 1997.
- [64] Atias, J. A. y de Lasa, H., "Adsorption and catalytic reaction in FCC catalysts using a novel fluidized CREC riser simulator," *Chemical Engineering Science*, 59, 5663-5669, 2004.
- [65] Al-Khattaf, S., "The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking," *Applied Catalysis A: General*, 231, 293-306, 2002.
- [66] Park, D. W., Hwang, E. Y., Kim, J. R., Choi, J. K., Kim, Y. A. y Woo, H. C., "Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts," *Polymer Degradation and Stability*, 65, 193-198, 1999.
- [67] Jentoft, F. C. y Gates, B. C., "Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules," *Topics in Catalysis*, 4, 1-13, 1997.
- [68] Greensfelder, B. S., Voge, H. H. y Good, G. M., "Catalytic and Thermal Cracking of Pure Hydrocarbons: Mechanisms of Reaction," *Industrial & Engineering Chemistry*, 41, 2573-2584, 1949.
- [69] Rice, F. O. y Herzfeld, K. F., "The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. VI. The Mechanism of Some Chain Reactions," *Journal of the American Chemical Society*, 56, 284-289, 1934.

- [70] Sadeghbeigi, R., *Fluid catalytic cracking handbook : an expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*, 3rd ed., Elsevier/BH, Amsterdam ; Boston, 2012, 361.
- [71] Sanchez-Castillo, M. A., Madon, R. J. y Dumesic, J. A., "Role of Rare Earth Cations in Y Zeolite for Hydrocarbon Cracking," *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 2164-2175, 2005.
- [72] Weitkamp, J., "Zeolites and catalysis," *Solid State Ionics*, 131, 175-188, 2000.
- [73] Whitmore, F. C., "Mechanism of the Polymerization of Olefins by Acid Catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry*, 26, 94-95, 1934.
- [74] Karagöz, S., Yanik, J., Uçar, S., Sağlam, M. y Song, C., "Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas oil over non-acidic and acidic catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 242, 51-62, 2003.
- [75] Rahimi, N. y Karimzadeh, R., "Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review," *Applied Catalysis A: General*, 398, 1-17, 2011.
- [76] Hansford, R. C., "A Mechanism of Catalytic Cracking," *Industrial & Engineering Chemistry*, 39, 849-852, 1947.
- [77] Kotrel, S., Knözinger, H. y Gates, B. C., "The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes," *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 11-20, 2000.
- [78] Corma, A. y Orchillés, A. V., "Current views on the mechanism of catalytic cracking," *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36, 21-30, 2000.
- [79] Oblad, A. G., Milliken, T. H. y Mills, G. A., *Chemical Characteristics and Structure of Cracking Catalysts*, Academic Press, 1951, vol. 3, 199-247.
- [80] Petrov, A. A., Sergienko, S. R., Tsedilina, A. L. y Egorov, Y. P., "Isomeric conversions of unsaturated hydrocarbons, C(12)-C(16)," *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, 1, 26-32, 1956.

- [81] Sharf, V. Z., Freidlin, L. K. y Nazaryan, A. A., "Catalytic dehydration of C5-C6 acetylene alcohols," *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 16, 2590-2595, 1967.
- [82] Pater J. P. G. et al, "Oligomerization of Hex-1-ene over Acidic Aluminosilicate Zeolites, MCM-41, and silica-Alumina Co-gel Catalysts: A Comparative Study," *Journal of Catalysis*, 187, 262-267, 1998.
- [83] Kissin, Y. V., "Degenerate Non-primary Products in Catalytic Cracking of Isoalkanes," *Journal of Catalysis*, 146, 358-369, 1994.
- [84] Ayame, A. y Uemichi, Y., "Gasification of Polyethylene over Solid Catalysts. Part 3. Gasification over Calcium X Zeolite in a Fixed Bed Tubular Flow Reactor.," *J. Japan Petrol. Inst.*, 22, 280-287, 1979.
- [85] Roozbehani, B., Sakaki, S. A., Shishesaz, M., Abdollahkhani, N. y Hamedifar, S., "Taguchi method approach on catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into gasoline," *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17, 1873-1882, 2015.
- [86] Uemichi, Y. y Ayame, A., "Gasification of Polyethylene over Solid Acid Catalyst. Part 4. Gasification over Sodium X Zeolite and Silica-Alumina in a Fixed Bed Tubular Flow Reactor," *J, Jpn. Petrol. Inst.*, 23, 8-43, 1980.
- [87] Wojciechowski, B. W., "The Reaction Mechanism of Catalytic Cracking: Quantifying Activity, Selectivity, and Catalyst Decay," *Catalysis Reviews*, 40, 209-328, 1998.
- [88] Buzetzki, E., Švaňová, K. y Cvengroš, J., "Zeolite catalysts in cracking of natural triacylglycerols," presented at the 44th International Petroleum Conference, Slovak Republic, 2009.
- [89] Utama, N. A., McLellan, B., Hamzah, S., Trihartono, A., Apip, Suryatmojo, H., Widodo, S., Wijaya, M. E., Himmi, S. K., Esteban, M., Farzaneh, H., Prilandita, N., Susan, N., Huboyo, H., Nurudin, M., Prihatmaji, Y., Sriningsih, W., Saerodji, M. G., Trisunaryanti, W., Triyono, Armunanto, R. y Falah, I. I., "The 4th International Conference on Sustainable Future for Human Security SUSTAIN 2013 Fuel Production from LDPE Plastic Waste over

- Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo Metals," *Procedia Environmental Sciences*, 20, 215-224, 2014.
- [90] Margarit, V. J., "Síntesis y caracterización de zeolitas micro-mesoporosas obtenidas a partir de surfactantes bifuncionales.," Máster Universitario en Química Sostenible-Màster Universitari en Química Sostenible, Universitat Politècnica de Valencia, <https://riunet.upv.es/handle/10251/30013>, 2013.
- [91] Condon, J. B., *Surface area and porosity determinations by physisorption : measurements and theory*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2006, 274.
- [92] Gómez Martín, J. M., "Síntesis, caracterización aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas," Doctorate, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, 2001.
- [93] J.M. Hernández-Enríquez et al, "Synthesis and Physico-Chemical Characterization of CeO₂ ZrO₂-SO₄ Mixed Oxides," *J. Mex. Chem. Soc.*, 56, 115-120, 2012.
- [94] Cid, R. y Pecchi, G., "Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts," *Applied Catalysis*, 14, 15-21, 1985.
- [95] El-Sharkawy, E. A., Khder, A. S. y Ahmed, A. I., "Structural characterization and catalytic activity of molybdenum oxide supported zirconia catalysts," *Microporous and Mesoporous Materials*, 102, 128-137, 2007.
- [96] Rao, K. N., Reddy, K. M., Lingaiah, N., Suryanarayana, I. y Prasad, P. S. S., "Structure and reactivity of zirconium oxide-supported ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 300, 139-146, 2006.
- [97] Pizzio, L., "Tungstophosphoric and molybdophosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts," *Catalysis Letters*, 77, 233-239, 2001.
- [98] Swanson, F., "PDF Card 5-490," *Natl. Bur. Stand (U.S.)*, 1-51, 1953.
- [99] Kern, A. y Eysel, W., "Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid," 1993.

- [100] Smith, J. V., "The Powder Patterns and Lattice Parameters of Plagioclase Felspars. I. The Soda-Rich Plagioclases," *Mineralogical Magazine*, 31, 68-79, 1956.
- [101] Paluszkiwicz, C., Holtzer, M. y Bobrowski, A., "FTIR analysis of bentonite in moulding sands," *Journal of Molecular Structure*, 880, 109-114, 2008.
- [102] Biret, F. *Minerals Arranged by X-Ray Powder Diffraction*. Fecha de acceso 10 de Julio de 2015, del sitio web: http://www.msal.net/jiuban/ZILIAO/mineral_X_ray_spacing.htm
- [103] Brown *et al*, "Zeolites of the clinoptilolite-heulandite type in sediments of south-east England," *Mineral. Mag.*, 37, 480-488, 1969.
- [104] Cappelletti, P., Langella, A. y Cruciani, G., "Crystal-chemistry and synchrotron Rietveld refinement of two different clinoptilolites from volcanoclastites of north-western Sardinia," *European Journal of Mineralogy*, 11, 1051-1060, 1999.
- [105] Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J. D., Liebau, F., Mandarino, J. A., Minato, H., Nickel, E. H., Passaglia, E., Peacor, D. R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R. A., Tillmanns, E. y Vezzalini, G., "Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new Minerals and Mineral names," *Canadian Mineralogist*, 35, 1571-1606, 1997.
- [106] Schmidt, J. E., Xie, D. y Davis, M. E., "High-silica, heulandite-type zeolites prepared by direct synthesis and topotactic condensation," *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 12890-12897, 2015.
- [107] Milton, R. M., "Molecular sieve adsorbents," U.S. Patent US2882244 A, 1959.
- [108] Von Ballmoos, R., *Collection of Simulated Xrd Powder Patterns for Zeolites*, Butterworth-Heinemann, 1984, 514.
- [109] Corma, A., "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions," *Chemical Reviews*, 95, 559-614, 1995.

- [110] Wojciechowski, B. W., "Dichotomies in Catalytic Cracking," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 3323-3335, 1997.
- [111] Hazen, R. M. F., L. W.; Hemley, R. J.; Mao, H. K., "High-pressure crystal chemistry and amorphization of alpha-quartz Locality: synthetic Sample: P = 9.5 GPa," *Solid State Communications*, 72, 507-511, 1989.
- [112] Ruthven, D. M., "Diffusion in Partially Ion Exchanged Molecular Sieves," *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 3523-3528, 1974.
- [113] Corona, O. L., Hernández, M. A., Hernández, F., Rojar, F., Portillo, R., Lara, V. H. y Carlos, F. M., "Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros I. Microporosidad y superficie externa," *Revista Matéria*, 14, 918-931, 2009.
- [114] Tounsi, H., Mseddi, S. y Djemel, S., "Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap," *Physics Procedia*, 2, 1065-1074, 2009.
- [115] Sathupunya, M., Gulari, E. y Wongkasemjit, S., "Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques," *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 1293-1303, 2003.
- [116] Shirazian, S. y Ashrafizadeh, S. N., "LTA and ion-exchanged LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 132-137, 2015.
- [117] Hamester, M. R. R., Balzer, P. S. y Becker, D., "Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene," *Materials Research*, 15, 204-208, 2012.
- [118] Turan, N. G. y Ozgonenel, O., "The Design and Implementation of Adsorptive Removal of Cu(II) from Leachate Using ANFIS," *The Scientific World Journal*, 2013, 9, 2013.
- [119] Kowalczyk, P., Sprynskyy, M., Terzyk, A. P., Lebedynets, M., Namieśnik, J. y Buszewski, B., "Porous structure of natural and modified clinoptilolites," *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 77-85, 2006.

- [120] Kaneko, K., "Determination of pore size and pore size distribution," *Journal of Membrane Science*, 96, 59-89, 1994.
- [121] Klobes, P., Meyer, K. y Munro, R. G., *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*, U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 2006, 91.
- [122] Thommes, M. y Cychosz, K. A., "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges," *Adsorption*, 20, 233-250, 2014.
- [123] Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V. M. y Ryczkowski, J., "Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite," *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243-254, 2006.
- [124] Breck, D. W., *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*, Wiley, 1973, 771.
- [125] Yanagida, R. Y., Amaro, A. A. y Seff, K., "Redetermination of the crystal structure of dehydrated zeolite 4A," *The Journal of Physical Chemistry*, 77, 805-809, 1973.
- [126] Yang, R. T., *Zeolites and Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, Inc., 2003, 157-190.
- [127] Allen, T., *Particle Size Measurement*, Springer Science & Business Media, 2012, 806.
- [128] Aligizaki, K. K., *Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements*, Taylor & Francis, Abingdon England ; New York, 2006, 388.
- [129] Mansouri, N. y Rikhtegar, N., "Porosity, Characterization and Structural Properties of Natural Zeolite - Clinoptilolite - as a Sorbent," *Environment Protection Engineering*, 39, 139-152, 2013.
- [130] Byrappa, K. y Kumar, B. V. S., "Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy," *Asian Journal of Chemistry*, 19, 4933-4935, 2007.

- [131] Wilson, M. J., *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods*, 1st ed., Chapman & Hall, London ; New York, 1994, 367.
- [132] Miller, F. A. y Wilkins, C. H., "Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions: Their Use in Qualitative Analysis," *Analytical chemistry*, 1254-1294, 1952.
- [133] Li, G., "FT-IR Studies of zeolite materials: Characterization and Environmental Applications," PhD (Doctor of Philosophy) thesis, University of Iowa, 2005.
- [134] Auerbach, S. M., Carrado, K. A. y Dutta, P. K., *Handbook of zeolite science and technology*, M. Dekker, New York, 2003, xii, 1184 p.
- [135] Yan, G., Jing, X., Wen, H. y Xiang, S., "Thermal Cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a Semibatch Reactor under Atmospheric Pressure," *Energy & Fuels*, 29, 2289-2298, 2015.
- [136] Chandrasekaran, S. R., Kunwar, B., Moser, B. R., Rajagopalan, N. y Sharma, B. K., "Catalytic Thermal Cracking of Postconsumer Waste Plastics to Fuels. 1. Kinetics and Optimization," *Energy & Fuels*, 29, 6068-6077, 2015.
- [137] Stuart, B. H., "Organic Molecules," in *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 71-93.
- [138] Stuart, B. H., "Polymers," in *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 113-136.
- [139] Gulmine, J., Janissek, P. R., Heise, H. M. y Akcelrud, L., "Polyethylene characterization by FTIR," *Polymer Testing*, 21, 557-563, 2002.
- [140] Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L., Tungler, A., Nagy, L., Vida, L. y Nagy, G., "Production of steam cracking feedstocks by mild cracking of plastic wastes," *Fuel Processing Technology*, 91, 1717-1724, 2010.
- [141] Siddiqui, M. N. y Redhwi, H. H., "Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products," *Fuel Processing Technology*, 90, 545-552, 2009.
- [142] Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A. y Antonakou, E. V., "Chemical recycling of plastic wastes made from

- polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)," *Journal of Hazardous Materials*, 149, 536-542, 2007.
- [143] Achilias, D. S., Antonakou, E., Roupakias, C., Megalokonomos, P. y Lappas, A., "Recycling techniques of polyolefins from plastic wastes," *Global NEST Journal*, 10, 114-122, 2008.
- [144] Kissin, Y. V., "Chemical mechanisms of catalytic cracking over solid acidic catalysts: Alkanes and alkenes," *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 43, 85-146, 2001.
- [145] Abbot, J. y Wojciechowski, B. W., "Catalytic cracking and skeletal isomerization of n-Hexene on ZSM-5 Zeolite," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63, 451-461, 1985.
- [146] Emam, E. A., "Clays as Catalysts in Petroleum Refinin Indutry," *ARPNI Journal of Science and Technology*, 3, 356-375, 2013.
- [147] T. H. Milliken, Oblad, A. G. y Mills, G. A., "Part VII: Clay Technology in the Petroleum Industry Use of Clays as Petroleum Cracking Catalysts," *Clays and Clay Minerals*, 1, 314-326, 1952.
- [148] Rice, F. O. y Dooley, M. D., "The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. IV. The Dehydrogenation of Paraffin Hydrocarbons and the Strength of the C—C Bond," *Journal of the American Chemical Society*, 55, 4245-4247, 1933.
- [149] Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition*, CRC Press, 2014, 953
- [150] Weisman, W., *Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media*, Amherst Scientific Publishers, 1998, 98.
- [151] Abbas-Abadi *et al*, "Estimation of pyrolysis product of LDPE degradation using different process parameters in a stirred reactor," *Polyolefins Journal*, 2, 39-47, 2014.
- [152] Lin *et al*, "Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process," *Fuel Processing Technology*, 91, 1355-1363, 2010.

- [153] Yang, L., "Effect of the pore structure of zeolite on pyrolytic behavior of low-density polyethylene (LDPE) " *Jiangsu Key Lab of Biomass-Based Green Fuels and Chemical*, 1-7, 2013.
- [154] Jaśkiewicz, M. A., "Production of Liquid Fuels from Recycled Plastics using Acidic HNaY Catalysts," Master Degree, Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- [155] Hart, A., Omajali, J. B., Murray, A. J., Macaskie, L. E., Greaves, M. y Wood, J., "Comparison of the effects of dispersed noble metal (Pd) biomass supported catalysts with typical hydrogenation (Pd/C, Pd/Al₂O₃) and hydrotreatment catalysts (CoMo/Al₂O₃) for in-situ heavy oil upgrading with Toe-to-Heel Air Injection (THAI)," *Fuel*, 180, 367-376, 2016.
- [156] Hart, A., Leeke, G., Greaves, M. y Wood, J., "Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: Effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation," *Fuel*, 119, 226-235, 2014.
- [157] Lutz, W., "Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties - A Case Revisited," *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 20, 2014.

ANEXOS.

Anexo 1. Composición y características de ZN1 (Proporcionada por Uwe H. Rolli, de la empresa Gammakat, 2015)

ZEOLITA

Granular o en polvo.

Alumino-silicato hidratado de origen volcánico.

Composición y características:			
Producto	ZN-XXX	ZCa-XXX	ZK-XXX
<i>Pureza:</i>			
Clinoptilolita	58.29 %	43.7 %	60.66 %
Cuarzo	37.43 %	25.68 %	33.28 %
Carbonato de calcio	3.87 %	29.89 %	6.06 %
<i>Composición:</i>			
Silicio (SiO ₂)	67.5 %	33.08 %	67.12 %
Aluminio (Al ₂ O ₃)	15.26 %	9.13 %	1.75 %
Calcio (CaO)	5.7 %	15.29 %	1.54 %
Fierro (Fe ₂ O ₃)	1.5 %	3.69 %	1.18 %
Magnesio (MgO)	0.8 %	9.76 %	9.76 %
Potasio (K ₂ O)	2.5 %	2.51 %	4.55 %
Sodio (Na ₂ O)	1,2 %	0,94 %	1,75 %
pH	9,2	10,4	8,4
CIC (meq/100 gr)	>90	>86	>93
<i>Características Físicas:</i>			
Color	Crema a verde	Crema	Verde claro
Dureza (Moh's)	4	3.55	4.2
Pérdida por calcinación	12.86	24.99	10.59
Retención de humedad (%)	43 %	54 %	35 %
Mallas disponibles	4x8, 8x12, 12x18 16x100, 325x600	4x8, 16x100	4x8, 12x18, 35x100
*Contienen trazas de Manganeso, Cobre, Boro y Zinc entre otros.			

Anexo 2. Composición elemental de la clinoptilolita (Proporcionada por Uwe H. Rolli, de la empresa Gammakat, 2015)

FICHA TÉCNICA	
Zeolita(clinoptilolita)	
Grado alimenticio, Deshidratado	
SiO ₂	65.8%
Al ₂ O ₃	14.30%
CaO	3.40%
MgO	2.10%
K ₂ O	3.80%
Na ₂ O	3.50%
Fe ₂ O ₃	1.60%
Pérdida por ignición	5.70%
Valor de ph	8.1
Tamaño de poro	3.55 – 9.45 angstroms
Color	Blanco pálido grisáceo
Densidad	758.2059649 Kg/m ³
Absorción de agua (gramos /100 gramos)	30%
Conductividad Eléctrica	2.23 mS/cm
mallá	200-325
Capacidad de intercambio iónico	120 a 130 meg en 100 ml de sol.

Anexo 3. Malla utilizada para ZN1, Malla 200 (Proporcionada por Uwe H. Rolli, de la empresa Gammakat, 2015)

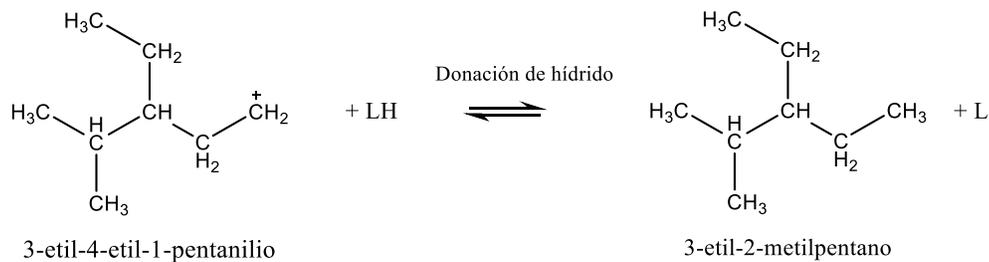
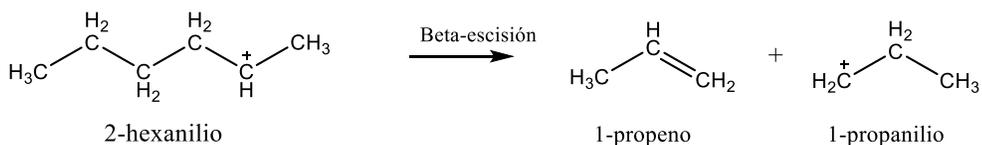
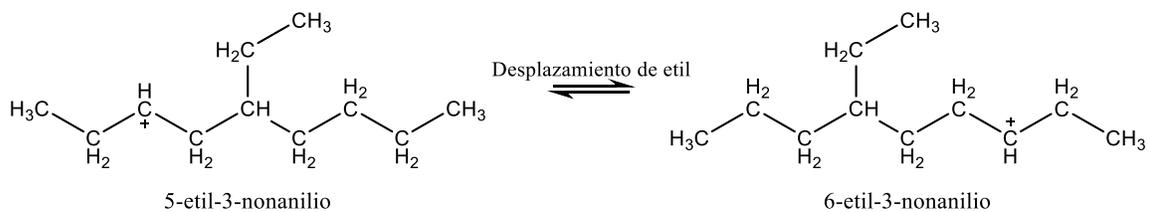
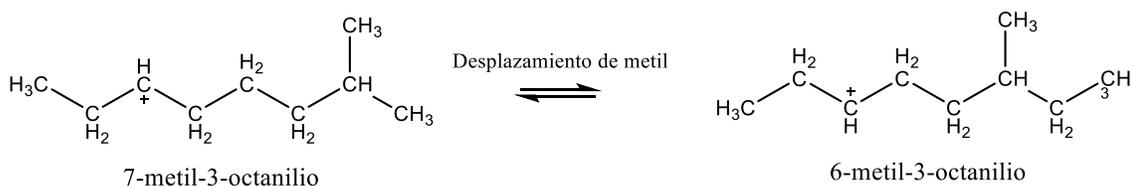
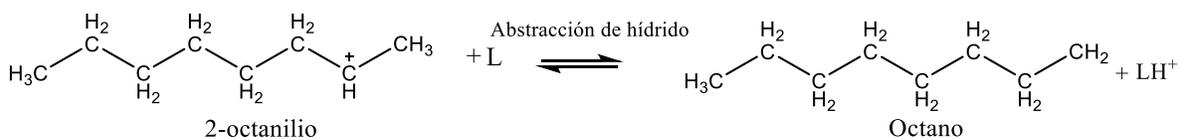
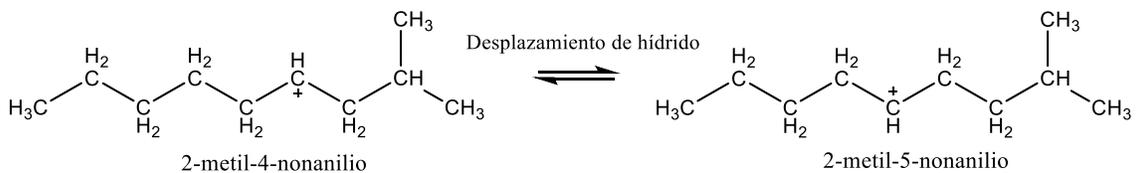
Escala de tamices estándar Tyler

Esta escala de tamices está basada en una abertura de 0,0029 pulg. (0,074 mm.) que es la abertura del tamiz patrón de 200 mallas y 0,0021 pulg. (0,0053 cm.) de diámetro del hilo, tal como ha sido adoptada por la National Bureau of Standards.

Mallas	Abertura De malla, mm.	Abertura Aprox. Pulg.	Diámetro Del hilo, cm
	26.67	1	0.3759
+	22.43	7/8	0.3429
	18.85	3/4	0.3429
+	15.85	5/8	0.3048
	13.33	1/2	0.2667
+	11.20	7/16	0.2667
	9.423	3/8	0.2336
1 1/2 +	7.925	5/16	0.2235
3	6.680	1/4	0.1778
2 1/2 +	5.613	7/32	0.1651
4	4.699	3/16	0.1651
5 +	3.962	5/32	0.1117
6	3.327	1/8	0.0914
7 +	2.794	7/64	0.0833
8	2.362	3/32	0.0812
9 +	1.981	5/64	0.0838
10	1.651	1/16	0.0889
12 +	1.397		0.0711
14	1.168	3/64	0.0635
16 +	0.991		0.0596
20	0.883	1/32	0.0436
24 +	0.701		0.0358
28	0.589		0.0317
32 +	0.495		0.0299
35	0.417	1/64	0.0309
42 +	0.351		0.0254
48	0.295		0.0233
60 +	0.246		0.0177
65	0.208		0.0182
80 +	0.176		0.0142
100	0.147		0.0106
115 +	0.124		0.0096
150	0.104		0.0066
170 +	0.088		0.0060
200	0.074		0.0053

Anexo 4. Reacciones en sitios Lewis

Sitios Lewis



Anexo 4. Reacciones en sitios Brønsted

Sitios Brønsted

