



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE POLIETILENO DE
ALTA DENSIDAD A TRAVÉS DE
ALUMINOSILICATOS SINTÉTICOS.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C O
P R E S E N T A:
DÍAZ ARRASQUITO HUMBERTO VLADIMIR.

ASESOR: M.C. MARÍA DEL ROSARIO RODRÍGUEZ HIDALGO.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer con gran amor a mi madre la señora Lucía Arrasquito Vázquez por ser mi gran apoyo, mi guía principal y mi ejemplo de lucha a seguir.

Agradezco a toda mi familia por todo su gran apoyo, a mi esposa Leticia Reyes Bolaños, a mis suegros y a la familia González Baca que sin ellos no sería posible este trabajo.

Agradezco a la M. en C. MARÍA DEL ROSARIO RODRÍGUEZ HIDALGO Por haberme guiado este trabajo de tesis.

Agradezco al Doctor CÉSAR SOTO FIGUEROA por haberme apoyado y animado a seguir con este trabajo de tesis.

Agradezco al señor Draucin Jiménez Celi, encargado del taller de soplado de vidrio, por todo el apoyo y la disposición que tuvo para realizar el reactor de vidrio que se utilizó en la experimentación.

Agradezco al Dr. Luis Vicente Hiestroza por el apoyo al acceso de los equipos de caracterización de la USAI-CU-UNAM.

Agradezco al Dr. Esteban López Salinas del Instituto Mexicano del Petróleo por su colaboración en la obtención de los materiales zeolíticos.

Agradezco a la Q.I. Cecilia Salcedo, responsable del equipo de Rayos X en CU.

Agradezco a la Dra. Georgina Duarte Lisci, responsables del equipo de Cromatografía de Gases-Masas.

Agradezco al proyecto PAPIT “Investigación Teórica Experimental de Materiales Poliméricos Nanoestructurados” Clave: IN101008.

Agradezco al proyecto PACIVE “Investigación Teórica Experimental de materiales” clave: VIASC-102.

Agradezco a la Dra. María de Lourdes Guzmán por su amable apoyo para la obtención del catalizador.

Agradezco a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por la ayuda proporcionada con el equipo de Rayos X de la FESC campo 1.

Y uno de los más valiosos agradecimientos a la institución que me dio todo, gracias UNAM.

ÍNDICE

OBJETIVOS.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO 1	
RECICLADO Y LA PROBLEMÁTICA EN MÉXICO CON EL	
MANEJO DE LOS DESECHOS PLÁSTICOS.....	6
1.1 HISTORIA DEL RECICLADO.....	8
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS DESPERDICIOS.....	9
1.3 FUENTES DE DESPERDICIOS PLÁSTICOS.....	11
1.4 CODIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS.....	13
CAPÍTULO 2.	
EL POLIETILENO.....	16
2.1 DEFINICIÓN DE POLÍMERO.....	16
2.2 EL POLIETILENO.....	17
2.3 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL POLIETILENO.....	18
2.4 PROPIEDADES FÍSICAS DEL POLIETILENO.....	19
2.5 CLASIFICACIÓN DEL POLIETILENO.....	20
2.5.1 CLASIFICACIÓN POR PESO MOLECULAR.....	20
2.5.2 CLASIFICACIÓN POR DENSIDAD.....	23
2.6 PRODUCCIÓN DEL POLIETILENO.....	24
2.6.1 PROCESO DE ALTA Y BAJA PRESIÓN.....	25
2.7 APLICACIONES.....	26
2.7.1 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD	26
2.7.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.....	27

CAPÍTULO 3.

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LAS ZEOLITAS Y SUS APLICACIONES.....	29
3.1 LAS ZEOLITAS.....	29
3.2 ANTECEDENTES DE LAS ZEOLITAS.....	30
3.3 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE LAS ZEOLITAS.....	32
3.3.1 ESTRUCTURA PRIMARIA DE LAS ZEOLITAS.....	33
3.3.2 UNIDADES SECUNDARIAS DE LAS ZEOLITAS.....	34
3.3.3 UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN DE JAULA.....	35
3.3.4 UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN DE CADENAS Y CAPAS.....	37
3.4 CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS.....	38
3.5 USOS DE LAS ZEOLITAS.....	40
3.6 ZEOLITA SINTÉTICA ZSM-5.....	41

CAPÍTULO 4.

LAS GASOLINAS EN MÉXICO.....	44
------------------------------	----

CAPÍTULO 5.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	47
5.1 MATERIAL Y REACTIVOS.....	47
5.1.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	47
5.1.2 CATALIZADOR.....	48
5.1.3 REACTOR.....	48
5.1.4 HORNO.....	49
5.1.5 BOLSAS DE RECOLECCIÓN.....	50
5.1.6 TANQUE DE NITRÓGENO.....	51

5.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	51
CAPÍTULO 6.	
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	53
6.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS ZEOLITAS.....	53
6.2 RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN DEL POLIETILENO.....	58
6.2.1 RESULTADOS DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD SIN COLOR.....	59
6.2.2 RESULTADOS DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD DE COLOR BLANCO.....	62
6.2.3 RESULTADOS DE DESECHOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD RETICULADO.....	65
6.3 DEGRADACIÓN DE POLIETILENO CON ZEOLITA ZSM-5 CON DIFERENTES VALORES DE RELACIÓN Si/Al.....	68
6.3.1 RESULTADOS DE DEGRADACION DEL POLIETILENO CON ALUMINOSILICATO ZSM-5 Si/Al = 30.....	69
6.3.2 RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN DEL POLIETILENO CON ALUMINOSILICATO ZSM-5 Si/Al = 80.....	72
6.4 ANÁLISIS DE GASOLINAS COMERCIALES PREMIUM Y MAGNA.....	76
6.4.1 GASOLINA PREMIUM.....	76
6.4.2 GASOLINA MAGNA.....	78
6.5 PURIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.....	81
CAPÍTULO 7.	
CONCLUSIONES.....	83
BIBLIOGRAFÍA.....	85

OBJETIVO GENERAL.

Degradar desechos de polietileno de alta densidad (PEAD) mediante catálisis heterogénea, con aluminosilicatos, para la generación de combustible.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- a) Desarrollar una metodología experimental que permita realizar el reciclaje de desechos de PEAD.
- b) Obtener productos de la reacción de degradación con características combustibles.
- c) Proponer un nuevo método para obtener combustible de manera alterna a los métodos actuales.
- d) Comparar el % de degradación del PEAD utilizando zeolitas con diferentes relaciones de Si/Al.

INTRODUCCIÓN.

El desarrollo de los plásticos empezó inmediatamente después que se descubrió que las resinas naturales podían emplearse para fabricar utensilios de uso común. En México los antiguos colonos utilizaron materiales como el hule o el caucho que se obtenía de ciertos árboles para fabricar artículos como pelotas utilizadas en eventos deportivos y ceremoniales.

La palabra plástico se deriva del griego “plastikos” que significa que puede ser moldeado, aunque hay que mencionar que en la actualidad esta definición es insuficiente para distinguir a este extenso campo. Los plásticos son sustancias de origen orgánico constituidas por grandes cadenas de carbono e hidrógeno principalmente. Los plásticos son parte importante de la gran familia de los polímeros, que significa poli= muchas y meros=partes.

Con el paso del tiempo y los avances tecnológicos se fueron descubriendo nuevos materiales semisintéticos y sintéticos (1).

En el siglo XX hubo un gran crecimiento en la industria del plástico, gracias a todas las investigaciones realizadas y sobre todo a su gran versatilidad. Actualmente podemos observar que se utilizan para fabricar casi cualquier cosa, pero ésto ha generado una gran cantidad de desechos.

El crecimiento desmedido de la población en nuestro país y en el mundo entero trae consigo un aumento en el consumo de los recursos naturales para cubrir las necesidades requeridas por las grandes masas, provocando que los desechos que se generan por el consumo diario, se conviertan en un problema para los ecosistemas del planeta, ya que la mayoría de los desechos que no son fáciles de degradar, tardan muchas décadas para que puedan ser asimiladas en el suelo.

En la actualidad muchos grupos de ambientalistas están preocupados por la contaminación que genera la basura desechada de las grandes ciudades y se ha convertido en un problema de índole mayor, ya que el gran tonelaje de los desechos no tiene un fin adecuado, tomando en cuenta que toda la basura que es

llevada a los basureros municipales sobre pasa su capacidad. En estos lugares es fácil que la basura sea quemada o incinerada, ya sea por un accidente o por los trabajadores para generar espacios para poder almacenar más basura. Además el reciclaje que se pudiera realizar es muy poco debido a que resulta muy caro y no es rentable para la industria y/o municipios, por ello es común que se prefiera gastar en materia prima virgen generada Odel petróleo a optar por una reutilización de materiales de desecho.

En la actualidad el mundo científico realiza trabajos para solucionar la problemática de los desechos generados por las grandes ciudades, ya que este fenómeno contaminante, se ha incrementado debido a las “mejoras en el nivel de vida de las personas” (2).



Figura 1. La basura que no es llevada a basureros municipales termina en ríos y al aire libre.

En la Figura 1 se observa como la basura que genera la población de las grandes ciudades termina en los ríos y lagos dañando seriamente el ecosistema ya que el

gran cúmulo de basura no permite que se desarrolle la vida en el agua por el exceso de contaminación.

Se ha propuesto una alternativa para el reciclado de polímeros, ésta se basa en la degradación de los materiales poliméricos para producir combustibles, ya que es muy mencionado que los recursos naturales como el petróleo, se están terminando debido a la sobre explotación y sobre todo a que es un recurso no renovable.

El consumo de los combustibles es indispensable para la vida actual y para el funcionamiento adecuado de las grandes ciudades del mundo, es por ello necesario buscar nuevas alternativas para producir estos combustibles, ya sea como gasolinas o gases, que se puedan utilizar en los hogares de todo el mundo. Algo realmente viable sería ocupar los productos que ya son desecho y que presentan un alto nivel energético en su composición química como los plásticos para cubrir estas necesidades. Existen métodos para aprovechar las cualidades energéticas de este tipo de desechos, como lo es la degradación térmica o pirólisis en la cual se rompen las cadenas químicas que componen a los plásticos, generando gases y algunos compuestos líquidos. El inconveniente de este tipo de métodos son las altas temperaturas que se requieren y por lo tanto alto gasto de combustible para realizarlo.

Otra alternativa es la utilización de catalizadores para minimizar las temperaturas de trabajo y tener un proceso selectivo, esto es posible ya que existen catalizadores como los aluminosilicatos que permiten controlar el tamaño en que se va a fraccionar la molécula del polímero, además de abatir las temperaturas. Estos procesos tienen una gran ventaja ya que no es necesario realizar un tratamiento complicado a los compuestos obtenidos de la degradación para ser utilizados como combustibles.

Se ha reportado (2,3) que los aluminosilicatos son utilizados para el refinamiento del crudo, rompiendo las grandes cadenas que éste presenta, y basándonos en el mismo hecho se trata de utilizar estos mismos compuestos para romper las

cadena larga que constituyen los polímeros de desecho, y producir cadenas cortas de mayor interés energético.

Existen muchas zeolitas naturales y artificiales con características propias que las hacen ser un material sumamente versátil en la industria, ya este tipo de compuestos son utilizados en la agricultura, ganadería, construcción y en la química, entre otras (3,4).

En este trabajo se propone un método para la utilización de los desechos en beneficio de la comunidad y el medioambiente, pretendiendo disminuir los desechos plásticos que terminan contaminando ríos, lagos, y muchas otras áreas en todo el mundo. Si bien en este trabajo no se resuelve la problemática de los desechos plásticos, sí se hace una gran contribución ya que no es fácil encontrar condiciones a las cuales los plásticos puedan degradarse para obtener otras sustancias, y lo más importante que sean útiles para todos. También se pretende mejorar los resultados obtenidos por otros investigadores, poniendo énfasis en aminorar los tiempos de activación del catalizador y en reportar las condiciones para llevar a cabo la purificación de éste, y reportar los cambios realizados al sistema y que fueran de importancia.

CAPÍTULO 1

RECICLADO Y LA PROBLEMÁTICA EN MÉXICO CON EL MANEJO DE LOS DESECHOS PLÁSTICOS.

En México, la producción de los desechos sólidos es el reflejo de la desenfrenada urbanización, originando un incremento en la generación de basura, sobre todo porque no existen programas de separación de desperdicios, esto coloca a México como uno de los países que produce más basura, en 2004 se produjeron diariamente 94 800 toneladas de residuos sólidos urbanos, equivalentes a 34.6 millones de toneladas anuales en todo el país (5). Dentro de la basura podemos encontrar una gran cantidad de desechos y generalmente los materiales que se encuentran en la basura son: papel, cartón, vidrio, metales, madera, materia orgánica y plástico, ver Figura 1.1. En la Tabla 1.1 se muestran los porcentajes de basura producidos en México en el año 2004.

MATERIAL	MILLONES DE TONELADAS	MATERIAL	MILLONES DE TONELADAS
Materia Orgánica.	18.338	Metal.	1.038
Papel y cartón.	4.844	Textiles.	0.346
Vidrio.	2.076	Otros.	6.574
Plásticos.	1.076	Total	34.6

Tabla 1.1. Basura generada en México en el año 2004 (5)

Actualmente es común ver en las calles un gran número de basura, que en su mayoría son plásticos (bolsas y botellas) estos son dispuestos por doquier sin ningún control, ensuciando calles, lotes baldíos, lugares de recreación, cauces de ríos y creando una imagen de suciedad. La invasión de estos desechos plásticos es un problema preocupante en todo México y debido al aumento de artículos de

uso común en la vida diaria, las autoridades están tomando medidas para aminorar los desechos que son generados en las grandes ciudades como en el Distrito Federal, donde el gobierno aprobó una ley (6) que prohíbe utilizar bolsas de plástico en los supermercados de autoservicio, y además "evitar que en la transportación, contención y envases de materiales, así como en el manejo de residuos sólidos (basura) se utilicen materiales no biodegradables". Una de las razones de los legisladores es que se desechan 150 bolsas por persona anualmente; cada una tarda en descomponerse alrededor de 100 años y el consumo de éstas aumentó ciento por ciento en los últimos ocho años en el país y sólo en 1997 se produjeron 186,000 toneladas de polietileno de alta densidad (7).



Figura 1.1 Existe una diferencia notable de los desechos plásticos en relación a otros desperdicios cómo: papel, aluminio, vidrio, etc.

En otras zonas del país están contemplando el poner en vigor la ley que prohíbe utilizar las bolsas de polietileno en los supermercados. Tal es el caso del Estado de México en donde se producen diariamente 15 mil toneladas de desechos de donde casi la mitad son reciclables, pero solo el 30% se recuperan (8).

1.1. HISTORIA DEL RECICLADO

Aunque no se cuenta con documentos sobre cómo y cuándo empezó el reciclado del plástico, probablemente en los inicios del desarrollo de la industria los transformadores empezaron a reciclar las piezas defectuosas que salían durante el proceso de producción y posteriormente determinaron que mezclándolas en determinados porcentajes con el material virgen podrían obtener partes moldeadas de buena calidad.

En los 70's inicia el desarrollo del reciclado de los plásticos, gracias a un desabasto de petróleo y a un aumento de precio en el mismo, debido al embargo petrolero. Estos acontecimientos provocaron un desarrollo tecnológico en la recuperación de los plásticos para así hacer frente a la demanda de los consumidores y al desabasto de materia prima.

Con el objetivo de encontrar soluciones para los desechos plásticos, se han desarrollado diversas investigaciones que incluyen métodos físicos y químicos.

Los métodos físicos consisten en el lavado, separación, molienda, fusión y granulado. Los métodos químicos no han prosperado fuera del laboratorio, ya que aún resultan bastante costosos (9).

Considerando las ventajas de los métodos físicos nace el reciclado de materias plásticas, que cobra gran importancia en los años 80's, donde surgen mercados y aplicaciones como una opción de negocio.

En los 90's, se desarrollaron centros de acopio en donde se recolectan sistemáticamente los diferentes materiales para facilitar su transformación posterior. Estos desperdicios plásticos pueden volverse a integrar a un ciclo industrial o comercial, convirtiéndose en materias primas a través de procesos cada vez más especializados.

El reciclado es muy importante ya que permite la circulación de materiales dentro de un sistema cerrado con el propósito de optimizar recursos, disminuir la generación de basura, propiciando la separación de desperdicios y

reintroduciendo los mismos a un sistema productivo para generar artículos útiles al hombre.

1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS DESPERDICIOS.

La clasificación de los desechos se hace de acuerdo al momento en que son recuperados, es decir, antes de que estén en contacto con otros desperdicios que los puedan deteriorar provocando que sea más difícil su recolección y el tratamiento para su reutilización.

La producción de desperdicios plásticos se produce por dos grupos, que son:

1.-Desecho industrial.

2.-Basura.

Se conoce como desecho industrial a todo aquel artículo que es separado antes de formar parte de la basura, su recuperación es práctica y económica, originando que se utilicen de nuevo estos materiales, en la Tabla 1.2 se muestran el material de desecho industrial, así como sus usos.

La reutilización de los desechos industriales trae muchas ventajas para la empresa, ya que el reciclado minimiza las pérdidas cuando se obtienen piezas defectuosas o mermas.

Por otro lado la basura es un desperdicio que siempre ha sido una gran problemática para la sociedad y el medio ambiente, ya que se considera basura a todo objeto que ya no tiene uso o valor para el que lo posee, surgiendo el deseo de eliminarlo. A pesar de que los artículos de la basura no representan ningún interés por volver a utilizar, también pueden llevarse a un proceso de reciclado, por ejemplo, el cascarón de huevo, una bolsa de plástico, un recipiente de alguna bebida gaseosa, al separarlos, se pueden tratar y reutilizar.

MATERIAL A RECICLAR	USOS
Papel y cartón.	Fabricar papel.
Plásticos.	Fabricar otras piezas de plástico (cubetas, botes, bolsas de basura).
Metal.	Se recicla para piezas metálicas.
Vidrio.	Se recicla para fabricar vidrio.
Materia orgánica.	Se hacen compostas.
Madera.	Se utiliza para fabricar piezas más pequeñas o se quema.
Otros.	No se recuperan, si no que se dirigen a centros de confinamiento.

Tabla 1.2. Materiales de desecho industrial y sus usos (9).

Países del primer mundo como Alemania y Japón ya han desarrollado programas de recolección de desperdicios, realizando una separación por especie generando así, artículos más limpios para su reciclado; en México sólo se han hecho programas de recolección de basura en la Ciudad de México dejando sin opciones a la población del resto de la República Mexicana, por la falta de estos programas y todos los desperdicios se desechan en un mismo lugar sin separarlos (9,10).

Los programas de recolección se fundamentan en un cambio de cultura, en la que los pobladores desde edades tempranas conocen la diferencia entre los distintos materiales para separarlos y con ello los convierten en desperdicios y no en basura que es difícil de recuperar.

No es muy común que los desperdicios plásticos provenientes de la basura se recuperen, ya que es necesario someterlos a sistemas de lavado demasiado costosos, que requieren de una fuerte inversión para las plantas de lavado, así, como de recursos humanos para su recuperación.

1.3. FUENTES DE DESPERDICIOS PLÁSTICOS.

Los plásticos generan desperdicios desde la obtención de materias primas, sus transformaciones y hasta su consumo final. Las fuentes generadoras de dichos desperdicios son:

- El hogar.
- Comercio.
- Industrias usuarias.
- Transformadores.
- Fabricantes de materia prima.

En primer lugar los desperdicios plásticos que genera una familia mexicana son bolsas, películas de empaque, envases de bebidas, detergentes líquidos, aceites, shampoos y otros artículos desechables (platos, vasos, cucharas.) que constituyen el 60% del total de desechos municipales (9). Cuando todos estos desechos se mezclan y forman parte de la basura, se contaminan para su reciclaje, por ello requieren de ser separados y lavados lo cual trae consigo un gran gasto económico. Lo ideal sería que todas las familias separaran y lavaran sus desechos plásticos y los llevaran a un centro de acopio, pero esto demanda tiempo y la cultura en la actualidad no ha permitido se den estos acontecimientos.

El comercio contribuye con el 10% de los desperdicios (9), en este rubro se integran: tiendas autoservicio, cines, restaurantes y plazas comerciales en general.

Los supermercados desechan polietileno (PE), polipropileno (PP) y películas plásticas, utilizadas en el embalaje de cajas, así como empaques de poliestireno expandible (unicel), utilizado en frutas, verduras y protección de aparatos domésticos etc. En los cines se desechan botellas de bebidas, vasos, cucharas y envolturas de botanas y dulces. En los restaurantes, los desperdicios que se generan son semejantes a los del hogar.

Las industrias de alimentos, cosméticos y productos de limpieza, generan una gran cantidad importante de desechos plásticos derivados del empaque de sus materias primas, así como los desperdicios generados en las líneas de envasado, contribuyendo con un 10% del total de desperdicios y a estas industrias se les denomina industrias usuarias.

Las industrias transformadoras de plásticos generan desperdicios, la cantidad de éstos, está en función de los procesos, la eficiencia de los equipos y el tipo de plástico que se maneje (9).

Los procesos de inyección, extrusión, soplado y el termoformado también generan desperdicios y es común que los desperdicios se utilicen en la misma empresa para productos de menor calidad, ya que la industria transformadora aporta un 15% del total de los desperdicios ver Gráfico 1.1 en donde se agrupan todas las fuentes, permitiendo visualizar una marcada diferencia en el porcentaje de los desechos generados en el hogar.

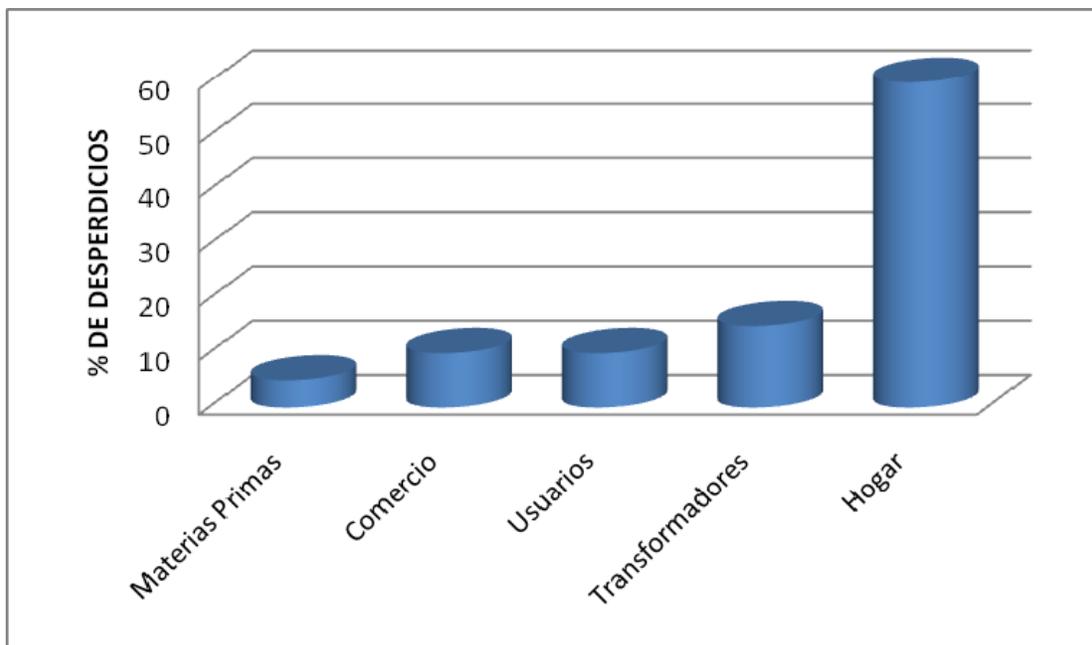


Gráfico 1.1. Fuentes de desperdicios plásticos (9).

1.4. CODIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

La mayoría de la gente conoce cuando un material se puede reciclar, ya que tiene el símbolo de reciclable, ver la Figura 1.2.

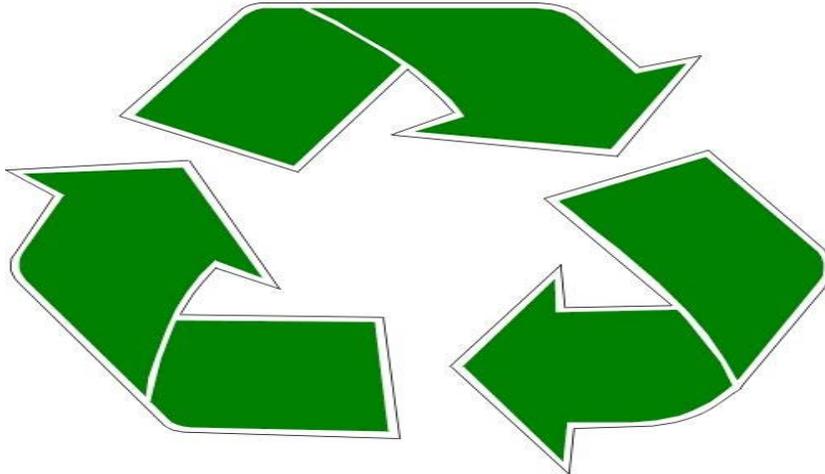


Figura 1.2. Pictograma que representa a un material que puede ser reciclado.

La mayoría de las personas no utilizamos esta característica de los desechos plásticos, ya que es más barato y cómodo utilizar materiales nuevos, que utilizar los ya desechados. Es importante mencionar que falta conocer y encontrar nuevas formas de aprovechar estos desperdicios que hasta ahora sólo es parte de un gran problema ambiental. Continuamente aparecen avances tecnológicos para generar nuevos productos plásticos y métodos para reciclarlos. Algunas aplicaciones para diferentes materiales son semejantes, por ello es muy difícil identificar los diferentes plásticos con la vista o el tacto. Esto generó la implementación de un sistema que ayuda a identificar el material empleado para fabricar todos los artículos. Este sistema fue desarrollado por “La Sociedad de la Industria del Plástico” y ha sido adoptado en todo el mundo, éste se basa en una simbología simple que permite en el proceso de recolección y de reciclaje, identificar y separar los diferentes productos. Se trabajó en encontrar los símbolos que distinguieran el reciclado, por ello se realizaron investigaciones para tener un

símbolo simple y fácil de distinguir, con respecto a otras marcas tradicionalmente colocadas por los fabricantes en los empaques. Por ello el símbolo del reciclaje se compone por tres flechas que forman un triángulo con un número en el centro y letras en la base.

Las Normas Mexicanas: NMX-E.000-SCFI-1999 y NMX-E-332-SCFI-1999, establecen la terminología para el reciclado de plásticos y la simbología para la identificación de éstos materiales, que son presentados en la Tabla 1.3.

Todos hemos visto alguna vez, en los productos de plástico, el símbolo de reciclaje y también el número que corresponde a cada polímero, pero es responsabilidad de cada persona el separarlo por su clasificación y depositarlos en estantes específicos para que puedan ser reciclados, desgraciadamente la cultura que tenemos no permite realizar la actividad del reciclado ya que se nos hace más fácil tirar la basura en la calle que buscar un bote de basura, lo que no nos damos cuenta es que solo afectamos el espacio en donde vivimos (11).

NOMBRE.	ABREVIATURA	USOS MÁS COMUNES	NÚMERO DE IDENTIFICACIÓN
Polietilentereftalato	PET	Fabricación de botellas para bebidas suaves y refrescos (es el material plástico que más se recicla en México).	1
Polietileno de alta desidad	HDPE	Fabricación de bolsas, envases para leche, agua, champús, blanqueadores y detergentes (es el segundo material en términos de reciclado).	2

Tabla 1.3. Clasificación de materiales plásticos de acuerdo con la norma NMX-E.000-SCFI-1999 y NMX-E-332-SCFI-1999.

NOMBRE.	ABREVIATURA	USOS MÁS COMUNES	NÚMERO DE IDENTIFICACIÓN
Policloruro de vinilo	PVC	Envases para pulidores de pisos, aceites comestibles, champús, enjuagadores bucales y licores, así como de mangueras de jardín, cortinas de baño, tarjetas de crédito y otros productos (es el plástico con mayor potencial de emisión de dioxinas y furanos y cuya presencia puede obstaculizar el reciclaje del PET).	3
Poliétileno de baja densidad	LDPE	Envases para cosméticos y ciertos productos de aseo personal, así como de las películas de plástico empleadas en bolsas usadas en mercados y tintorerías.	4
Polipropileno	PP	Se fabrican las tapas plásticas para botellas, sombreros, cuerdas, alfombras.	5
Poliestireno	PS	Se produce hule espuma y recipientes para contener bebidas calientes.	6

Tabla 1.3. (Continuación) Clasificación de materiales plásticos de acuerdo con la norma NMX-E.000-SCFI-1999 y NMX-E-332-SCFI-1999.

CAPÍTULO 2

EL POLIETILENO.

2.1 DEFINICIÓN DE POLÍMERO.

Los polímeros tienen una importancia sustancial para nuestra vida y en nuestra cultura. El cuerpo humano, todos los tejidos animales y vegetales y casi todas las sustancias constructivas de la naturaleza orgánica, como proteínas, madera, etc., consisten en materiales poliméricos o macromoléculas. Pero fue a mitad del siglo XX cuando se reconoció que tienen una importancia enorme debido a sus propiedades, producto del tamaño de sus moléculas.

Un polímero (del griego *poly*, muchos; *meros*, parte, segmento) es una sustancia cuyas moléculas son, por lo menos aproximadamente, múltiplos de unidades de peso molecular bajo. La unidad de peso molecular bajo es el monómero. Si el polímero es rigurosamente uniforme en peso molecular y estructura molecular, su grado de polimerización es indicado por un numeral griego, según el número de unidades del monómero que contiene; así, hablamos de dímero, trímero, tetrámero, pentámero, etc. Un polímero no tiene por necesidad que constar de moléculas individuales todas del mismo peso molecular, ni es necesario que tengan la misma composición química y estructura molecular; pero la mayoría de los grandes polímeros sintéticos y naturales son mezclas de componentes poliméricos homólogos. La gran variabilidad química y estructural que existe entre los polímeros está en virtud a la presencia de grupos finales, ramas ocasionales, variaciones en las orientaciones de las unidades monoméricas y la irregularidad en la que se presentan los diferentes tipos de estas unidades en los copolímeros (1,9).

Durante muchos años la química y la física de los polímeros estuvieron alejadas de la tecnología. En el año de 1920 el químico alemán Hermann Staudinger

propuso su hipótesis macromolecular; sustancias como el hule natural no son asociaciones físicas o coloidales de moléculas pequeñas sino que son verdaderas moléculas de cadena larga y pesos moleculares extremadamente grandes. Debido a que en aquellos años no había métodos adecuados de identificación para este tipo de macromoléculas, los químicos no le dieron la importancia a la investigación de los polímeros, ya que consideraban que era una ocupación poco digna. Sin embargo los estudios que realizó Emil Fisher enfocado a las proteínas, de Carothers en la policondensación y de los trabajos sobre la celulosa que realizaron Meyer y Mark, establecieron una base para que se pudieran aceptar las hipótesis de Staudinger. En la Segunda Guerra Mundial se realizaron importantes estudios y descubrimientos sobre los polímeros, los cuales hicieron comprobar las teorías con los resultados experimentales. El descubrimiento de Ziegler de los catalizadores sintéticos que originan polímeros ordenados y la ampliación de tales sistemas por Natta en los 50's, cambiaron muchas ideas fundamentales sobre la ciencia de los polímeros (9,12).

2.2 EL POLIETILENO.

El polietileno es un polímero que corresponde a la fórmula empírica $(CH_2)_n$, resultante de la polimerización por adición del etileno, ver Figura 2.1.

El uso creciente del polietileno se pone de manifiesto con la gran utilización que actualmente se le da en la vida diaria, ya sea en envases, como partes de automóviles, como bolsas de supermercado e incluso como material para el área de medicina, el caso es que la enorme competencia en el mercado ha traído consigo que este material sea indispensable para el buen funcionamiento de nuestra sociedad.

En general las propiedades químicas que puede presentar el polietileno, son las mismas que podría caracterizar a un alcano lineal de elevado peso molecular, pero algunas diferencias sugieren que la cadena no es una cadena sencilla de grupos metileno. La diferencia que se puede observar si se compara un espectro

de infrarrojo (IR) del polietileno con el de un hidrocarburo parafínico es la presencia de bandas de intensidad variable, que indican la presencia de grupos metileno y de grupos oleofínicos de los tipos $RCH=CH_2$, $RCH=CHR'$ y $R'RC=CH_2$; siendo este último el más abundante (1, 9,13).

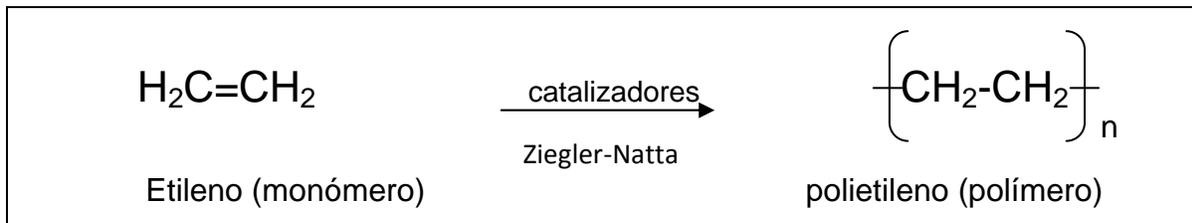


Figura 2.1. Estructura química del etileno y del polietileno.

2.3 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL POLIETILENO.

Debido a que el polietileno presenta una estructura sustancialmente parafínica, es uno de los polímeros más estables e inertes. Esta condición no lo descarta de presentar algunas reacciones que limitan su uso y que exigen adoptar ciertas precauciones durante su tratamiento. El polietileno es estable a 290°C sin la presencia de oxígeno, a temperaturas mayores se descompone y genera polímeros de menor peso molecular como ceras y presenta una producción menor de etileno. Cuando se incrementa la temperatura a más de 350°C se generan productos gaseosos como el butileno en mayor cantidad. En presencia de oxígeno el polietileno es mucho menos estable cuando se le aumenta la temperatura, se generan cambios físicos y químicos que son producto de la oxidación y la degradación incluso a temperaturas menores a 100°C.

Cuando el polietileno está fundido se genera una oxidación térmica esto influye en los límites que presentan los procesos de tratamiento ya que se limita para ciertos usos debido a la pérdida de ciertas propiedades importantes. Los efectos de una oxidación del polietileno, generan variaciones en el peso molecular, manifestados en la viscosidad, se presenta un deterioro en la resistencia mecánica, variación en

las propiedades eléctricas, el polímero desarrolla olor rancio y cambia de color al amarillo pardo y en mayores oxidaciones al color negro. Como podría esperarse de un material sustancialmente parafínico, el polietileno es uno de los polímeros más inertes, es muy resistente a los ácidos débiles y álcalis acuosos al igual que a las soluciones salinas. No resiste completamente a los ácidos fuertes, principalmente a los más oxidantes como el ácido nítrico, a altas temperaturas, igualmente el permanganato de potasio y el peróxido de hidrógeno lo oxidan a altas temperaturas, pero aún así, todas sus propiedades químicas hacen al polietileno un material sumamente versátil (1).

2.4. PROPIEDADES FÍSICAS DEL POLIETILENO.

El carácter más importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial del sólido. El polietileno tiene una estructura parcialmente cristalina, parcialmente amorfa y muestra un cambio gradual, a medida que aumenta la temperatura, hasta el estado completamente amorfo fundido. Varias propiedades físicas y mecánicas son directamente afectadas por la cristalinidad y, por consecuencia por el grado de ramificación. Por ejemplo, la dureza, el punto de reblandecimiento y el punto de cedencia por la tracción, son sólo algunas propiedades que se afectan. El gran número de tipos de polietileno es la consecuencia de la extensa variación en el peso molecular y en el grado de ramificación y por consiguiente de la cristalinidad. El polietileno de alto peso molecular es un sólido blanco y translucido. En secciones delgadas (como película) es casi del todo transparente y a temperaturas ordinarias es tenaz, flexible y presenta una superficie que es relativamente blanda, al grado de poder rayarla fácilmente. Cuando se aumenta la temperatura el sólido se hace blando y finalmente funde a 110°C, observándose un líquido transparente. Si se le reduce la temperatura llega un punto en el cual el polietileno ya no es flexible, es duro, rígido, y se rompe (1,14,15). Cuando se tiene al polietileno líquido (110°C) la

viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura; se reduce aproximadamente a la mitad por cada 25°C de aumento ver Tabla 2.1.

T (°C)	VISCOSIDAD (POISES)	T (°C)	VISCOSIDAD (POISES)
110	6.0×10^5	230	1.0×10^4
150	1.2×10^5	270	3.6×10^3
190	3.3×10^4	290 ^a	2.5×10^3

*Tabla 2.1. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad del polietileno líquido.
(^a) empieza la descomposición.*

Las propiedades típicas del polietileno sólido, se refieren a un producto con un peso molecular aproximado de 25000. Algunas de las propiedades son relativamente insensibles al peso molecular, entre ellas la densidad, el punto de fusión, el calor específico, la dureza y el módulo de Young; otras como la resistencia a la tracción, la resistencia al choque, la resistencia al desgarramiento, el alargamiento en la ruptura por tracción y flexibilidad, a temperaturas bajas, son sensibles al peso molecular, ver la Tabla 2.2.

2.5 CLASIFICACIÓN DEL POLIETILENO.

Los pesos moleculares y las densidades que presentan los diferentes tipos de polietileno nos permiten hacer una clasificación para poder identificarlos y en base a ello designar por sus propiedades los usos finales.

2.5.1 CLASIFICACIÓN POR PESO MOLECULAR.

El peso molecular, como todas las demás propiedades, tiene un papel muy importante para saber que uso se le asignará al material, propiedades como el índice de fluidez está estrechamente relacionado con el peso molecular y ayuda a decidir mediante que método será transformado el plástico.

Peso molecular medio (Mn) g/mol.	25000
Viscosidad intrínseca (en tetrahidronaftaleno a 75°C) (dL/g.).	1.0
p.f. °C.	110
Densidad (g/cm ³).	
A 20°C.	0.92
A 50°C.	0.92
A 80°C.	0.87
A 110°C.	0.81
Coeficiente de dilatación lineal entre 0 y 40°C por °C.	0.0002
Aumento de volumen por calentamiento desde 20 a 110°C, (%).	14
Compresibilidad a 20°C, por atm.	5.5 x10 ⁻⁵
Calor específico.	
A 20°C.	0.55
A 50°C.	0.70
A 80°C.	0.90
Cambio en el contenido de calor cuando se calienta de 20 a 110°C, (cal/g.).	90
Índice de refracción.	1.52
Modulo de Young (0-5% de extensión), (kg/cm ² .)	1 600
Punto cedente, (Kg/cm ² .)	
A 20°C.	100
A 50°C.	60
A 80°C.	40
Resistencia a la tracción a 20°C kg/cm ² .	150
Alargamiento en el punto de cedencia (empieza el estirado en frío), (%).	50
Alargamiento en la ruptura, (%).	500
Resistencia al choque (barra con muesca de 0.5 pulgadas en cuadro), (kgm).	>2.07
Dureza Brinell (bola de 2 mm de diámetro, 3 kg.)	2

Tabla.2.2. Propiedades físicas y mecánicas del polietileno sólido. (14).

La Tabla 2.3 muestra la clasificación del PE en base al peso molecular siendo el de menor peso molecular el polietileno de baja densidad y el que presenta mayor peso molecular es el polietileno de ultra alto peso molecular.

CLASIFICACION	P.M. g/mol.
PEBD	100000-300000
PELBD	200000-500000
PEAD	200000-400000
PEADAPM	200000-500000
PEUAPM	1500000-6000000

Tabla 2.3. Clasificación del PE en base a sus pesos moleculares.

El aumento del peso molecular, como en cualquier sustancia, también causa variaciones en las propiedades del material, en el caso del polietileno las propiedades que se modifican con esta variación son las de la Tabla 2.4, por ejemplo si aumenta el peso molecular de un polietileno su dureza aumenta y su elongación disminuye.

PROPIEDAD	EFECTO	PROPIEDAD	EFECTO
Viscosidad de la masa fundida.	Aumenta.	Resistencia química.	Aumenta.
Resistencia a la tensión.	Aumenta.	Barrera contra gases.	Aumenta.
Resistencia al impacto.	Aumenta.	Punto de reblandecimiento.	Aumenta.
Dureza.	Aumenta.	Transparencia.	Disminuye.
Resistencia a la abrasión.	Aumenta.	Brillo.	Disminuye.
Elongación.	Disminuye.	Índice de fluidez.	Disminuye.

Tabla 2.4. Efecto que sufren las propiedades del PE cuando aumenta el peso molecular de éste.

2.5.2 CLASIFICACIÓN POR DENSIDAD.

Los polietilenos son clasificados de acuerdo al código ASTM, por su densidad como:

1) Baja densidad.

BAJA DENSIDAD DE: 0.910-0.940 g/cm ³	
PEBD	Polietileno de baja densidad
PELBD	Polietileno lineal de baja densidad.

Tabla 2.5. Abreviaturas de PE de baja densidad.

Siendo los de baja densidad los que se encuentran en el intervalo de 0.910 g/cm³ a 0.940 g/cm³. Como se muestra en la Tabla 2.5 junto con los nombres y las abreviaturas que se les ha asignado.

2) Alta densidad.

ALTA DENSIDAD DE: 0.941-0.965 g/cm ³ .	
PEAD	Polietileno de alta densidad.
PEADAPM	Polietileno de alta densidad alto peso molecular.
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular.

Tabla 2.6. Abreviaturas de PE de alta densidad.

Siendo los de alta densidad los que se encuentran en el intervalo de 0.941 g/cm³ a 0.965 g/cm³, ver Tabla 2.6 donde muestran tres tipos diferentes de PE de alta densidad.

La densidad en los polímeros les proporciona ciertas propiedades, lo cual sirven para dar un uso final al material (1, 9,16).

A continuación se muestra en la Tabla 2.7 algunas propiedades que se alteran al aumentar la densidad del polietileno, así por ejemplo si aumenta la densidad del polietileno aumenta la rigidez y disminuye el brillo.

PROPIEDAD	EFEECTO	PROPIEDAD	EFEECTO
Rigidez.	Aumenta.	Brillo.	Disminuye.
Dureza.	Aumenta.	Punto de reblandecimiento.	Aumenta.
Resistencia a la tensión.	Aumenta.	Impacto a bajas temperaturas.	Aumenta.
Resistencia a la abrasión.	Aumenta.	Resistencia al rasgado. (películas)	Disminuye.
Resistencia química.	Aumenta.	Elongación.	Disminuye.
Barrera de gases	Aumenta.		

Tabla 2.7 Efecto que sufren las propiedades del PE cuando aumenta la densidad de éste (9).

2.6. PRODUCCIÓN DEL POLIETILENO.

En la fabricación del polietileno se utilizan dos procesos, el primero es un proceso de alta presión, generando así, polietileno de baja densidad el segundo proceso es de baja presión obteniendo el polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno alto peso molecular y polietileno ultra alto peso molecular (9,17).

La producción del polietileno se lleva a cabo por la presencia de un iniciador que rompe el doble enlace del etileno, así se forman cadenas largas con una unidad etilénica repetitiva como a continuación se muestra en la Figura 2.2.

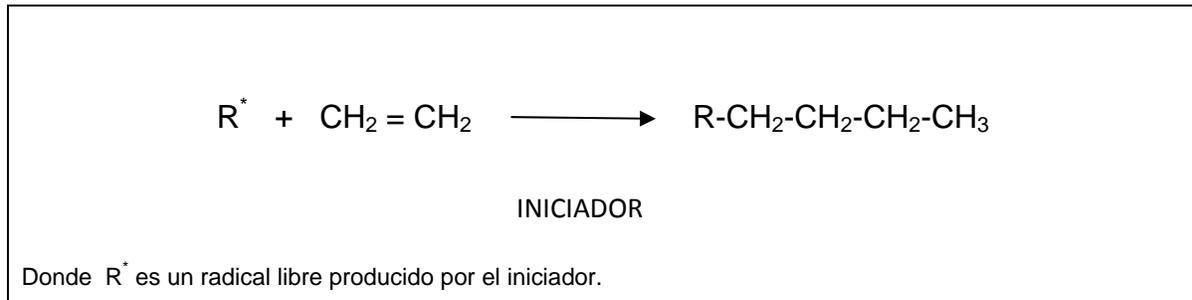


Figura 2.2. Esquema de la reacción para la producción de polietileno.

2.6.1. PROCESO DE ALTA Y BAJA PRESION.

En el proceso de alta presión el etileno gaseoso y altamente puro, se introduce en el reactor, que pueden ser reactores autoclaves con agitador o reactores tubulares, y se polimeriza en presencia de un iniciador como peróxido de benzoílo u oxígeno, aplicando presiones de 1000 a 3000 atmósferas y temperaturas de 100 a 300°C.

En los procesos de baja presión, se cambian las presiones altas por catalizadores de Ziegler-Natta, que son compuestos organometálicos de aluminio y titanio. La reacción se lleva a cabo en condiciones de 1 a 100 kg/cm² de presión y temperaturas de 25 a 100°C y la polimerización puede llevarse a cabo de tres formas que son en solución, suspensión y en fase gaseosa. En el primer caso se obtiene polietileno lineal de baja densidad, en el caso que se utiliza una suspensión el polietileno obtenido se caracteriza por una estructura lineal y gran densidad. En el proceso de fase gaseosa se utiliza etileno de alta pureza originando polietileno de buenas propiedades, además de ser económico por no requerir de procesos de recuperación de solvente y catalizador (1,9).

2.7. APLICACIONES.

2.7.1 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.

Este polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0.910-0.925 g/cm³, esto está en función de la estructura molecular del polímero la cual en su mayor parte es amorfa, lo cual le brinda características como ser translucido, inodoro, su punto de fusión varía dependiendo del grado de la resina, como promedio en 110°C tiene una conductividad térmica baja, como la mayoría de los materiales termoplásticos. Sus propiedades mecánicas varían según su grado de polimerización y la configuración molecular, así entre mayor sea su peso molecular mejores serán sus propiedades, las cuales se mantienen hasta los 60°C, por su temperatura de ablandamiento que es de 80-100°C también debido a su baja conductividad es un excelente aislante, tanto en alta como en baja tensión. La naturaleza no polar del polietileno, le confiere gran resistencia a los ataques de sustancias químicas a temperaturas menores de 60°C, resiste a la mayoría de los solventes, ácidos, bases y sales en cualquier concentración. Por otro lado, a temperaturas superiores es soluble en solventes orgánicos alifáticos, y especialmente en los aromáticos y clorados. No es tóxico, es impermeable al agua y relativamente poco permeable al vapor de agua y gases, puede estar en contacto directo con los alimentos sin presentar riesgo para los consumidores.

El polietileno de baja densidad tiene aplicaciones dentro del sector de envases y empaques, destacando su utilización en bolsas, botellas, envases industriales, laminaciones, películas para forro, película encogible, recubrimientos, sacos y costales, tapas para botellas y otros. En la construcción se utiliza en tuberías, también como aislante en cables y conductores, juguetes pequeños, entre otros (1,15).

2.7.2. POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

El polietileno de alta densidad, tiene una densidad e $0.941-0.965 \text{ g/cm}^3$; presenta un alto grado de cristalinidad, siendo así un material opaco y de aspecto ceroso, las propiedades de cristalinidad y mayor densidad se relacionan con las moléculas más empaçadas, ya que casi no existen ramificaciones. La rigidez, dureza y resistencia a la tensión de los polietilenos, se incrementa con la densidad, el PEAD presenta mejores propiedades mecánicas que el PEBD, además de presentar un fácil procesamiento y buena resistencia al impacto y a la abrasión.

El calor necesario para llegar al punto de fusión, está relacionado con la cristalinidad. El polietileno de alta densidad, muestra un punto de fusión entre 120 y 136°C , que es mayor al del PEBD. Por su naturaleza no polar, es como una gran molécula de hidrocarburo parafínico. El PEAD tiene una excepcional resistencia a sustancias químicas y otros medios. No es atacado por soluciones acuosas, salinas, ácidos y álcalis. La solubilidad del polietileno en hidrocarburos alifáticos, aromáticos y clorados, depende de la cristalinidad, pero a temperaturas elevadas sí llega a ser soluble en estas sustancias.

Los usos del polietileno de alta densidad, se fundamentan en todas las propiedades eléctricas del polímero, en su inercia química, falta de olor, por no ser tóxico, su baja absorción, su baja permeabilidad al vapor de agua y sus propiedades mecánicas generales. Por ello el polietileno de alta densidad cuenta con un número variado de aplicaciones, en el sector de envases y empaques se utiliza en bolsas para mercancía, bolsas para basura, botellas para leche y yogurth, cajas para transporte de botellas, envases para productos químicos, envases para jardinería, detergentes y limpiadores, frascos para productos cosméticos y capilares, recubrimientos de sobres para correo, sacos para comestibles, etc. se usa como aislante en la industria eléctrica. En el sector automotriz se fabrican recipientes para aceites, gasolina, conexiones, tubos,

mangueras y tanques de gasolina, (1,9,17), ver la Figura 2.2 que muestra sólo algunos artículos fabricados con PEAD.



Figura 2.2. Algunos de los tantos artículos como mangueras, sillas, bolsas y tapas que se pueden fabricar con el PEAD.

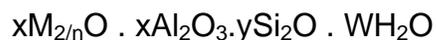
CAPÍTULO 3

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LAS ZEOLITAS Y SUS APLICACIONES.

3.1. LAS ZEOLITAS.

En la actualidad se está poniendo énfasis para realizar trabajos con materiales porosos que presenten características útiles para la problemática de contaminación en nuestro planeta. Se ha encontrado que existen muchos materiales a los que hasta ahora no se les han explotado, a toda su capacidad, todas sus propiedades, tal es el caso de los aluminosilicatos o materiales microporosos y mesoporosos, se ha encontrado que estos materiales son de gran utilidad en la ciencia química como catalizadores por todas las cualidades que su estructura les confiere (18,19,20). Los aluminosilicatos constituyen la familia más importante de los materiales microporosos y tradicionalmente el término zeolita también se refiere a aluminosilicatos cristalinos o sílica polimorfa basada en una esquina compartida de un tetraedro TO_4 (T= Si, Al) formando una estructura con cuatro enlaces de tipo tridimensional.

Las zeolitas son compuestos microporosos cristalinos tridimensionales con la siguiente fórmula, en la forma sintetizada:



Donde M es un catión, ya sea perteneciente al grupo IA, IIA u otro catión inorgánico, mientras que n es la valencia del catión y W representa el agua contenida en los huecos de la zeolita. La estructura tridimensional de las zeolitas las hace ser sólidos con muy alta área superficial y con gran volumen de poro, que

son capaces de absorber elevadas cantidades de hidrocarburos para obtener sustancias nuevas, esto ha provocado que se realice un gran número de investigaciones sobre estos materiales (,21,22,23,24,25,26).

En la estructura de los aluminosilicatos existen zonas de suma importancia para su actividad catalítica, estas zonas son llamadas sitios ácidos de Brønsted, y lo que genera a estos sitios es la interacción de una especie ácida, que es un hidrógeno, con un átomo de oxígeno que se encuentra enlazado a los cationes de Si^{4+} y al Al^{3+} que forman un tetraedro coordinado $[\text{O}-\text{Al}-\text{OH}-\text{Si}-\text{O}]$. La presencia de los sitios ácidos de Brønsted es la causa de que las zeolitas presenten fuertes características como catalizadores ácidos y que vengán desplazando a los catalizadores convencionales (4, 2, 27).

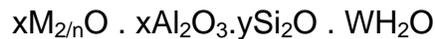
3.2. ANTECEDENTES DE LAS ZEOLITAS.

Las primeras zeolitas naturales fueron descubiertas en el año de 1756 y durante el siglo XIX estos materiales microporosos tuvieron un gradual reconocimiento debido a sus propiedades tan útiles de adsorción y de intercambio iónico, por ello durante esta época se produjo un gran interés sobre la síntesis y reproducción de los aluminosilicatos naturales. Debido a la falta de métodos adecuados para poder identificar las estructuras que se generaban de las experimentaciones, como difracción de rayos X, no se tuvieron conclusiones certeras. Sin embargo en el año de 1940 una serie de zeolitas fue sintetizada, los cuales tenían una relación baja de Si/Al ya que la síntesis se realizó por imitación de la formación geotermal de las zeolitas naturales, pero la aplicación industrial fue imposible debido a que aún no podían sintetizar grandes cantidades de estos materiales.

El merito se lo llevo Milton (Unión Carbide) cuando, a principios de 1950 encontró un método adecuado para la síntesis (4,18). Este método permitió que se pudieran sintetizar aluminosilicatos con largas aperturas y con una gran capacidad de absorción. El método se fundamenta en el uso de reactivos alcalinos como lo son geles de aluminosilicatos y la utilización de bajas temperaturas para la

cristalización entre 80 y 150°C. Para poder tener una mayor relación en la proporción de Si/Al se le adicionó finalmente sílice amorfa, al gel de aluminosilicatos, esta relación de Si/Al es sumamente importante porque es la responsable de proporcionar el porcentaje de sitios ácidos en el material.

Al mismo tiempo Barrer y sus colaboradores realizaron síntesis sistemáticas a temperaturas entre 60 y 450°C utilizando mezclas de reacción con la siguiente composición:



a la cual se le hacían variaciones de la base natural (hidróxido de Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, NH₄, etc.) y también se le modificaban los parámetros x, y, w en la mezcla. Así, durante los siguientes veinte años, fueron sintetizadas la mayoría de las zeolitas con relación de Si/Al menor de 5, esto fue importante porque entre menor sea la relación mayor será el número de sitios ácidos en la estructura de las zeolitas. Entre los materiales los más conocidos son la zeolita "A" la cual no tiene un homólogo de tipo natural, zeolitas "X" y zeolita "Y" las cuales presentan una estructura semejante a especies naturales como la faujasita, zeolitas L, erionita y mordenita.

En 1961 Barrer and Denny realizaron trabajos pioneros sobre el campo de los aluminosilicatos (4). Ellos fueron los primeros investigadores que reemplazaron las bases inorgánicas por bases de tipo orgánico en la síntesis de los aluminosilicatos, y reportaron que al utilizar bases del tipo orgánico incrementaba la relación Si/Al en las especies. Así con el manejo de sustancias orgánicas como (CH₃)₄N⁺ y asociadas con las especies inorgánicas como el sodio, ellos obtuvieron zeolitas A con proporción de Si/Al hasta de 3, mientras que si solo se utilizaba la especie inorgánica la relación era de 1. El interés de la industria por este tipo de materiales llevo a los investigadores de la empresa Mobil Oil Corp. a trabajar con iones de amonio cuaternario que presentan cadenas alquiladas, parecidas a tetraetil o tetrapropilamonio y así obtuvieron en 1978 las primeras zeolitas con relación de

Si/Al superiores a 5, éstas fueron zeolitas Beta y ZSM-5 (Figura 3.1) las cuales resultaron tener estructuras nuevas y por lo tanto diferentes a las naturales (3,18).

3.3. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE LAS ZEOLITAS.

Los aluminosilicatos son sólidos cristalinos caracterizados por una estructura que comprende:

- Un sistema tridimensional y regular formado por tetraedros de silicio y aluminio TO_4 (T=Si, Al.)
- Canales y cavidades con tamaños de poros los cuales pueden albergar cationes compensadores de carga, moléculas de agua u otras moléculas y sales.

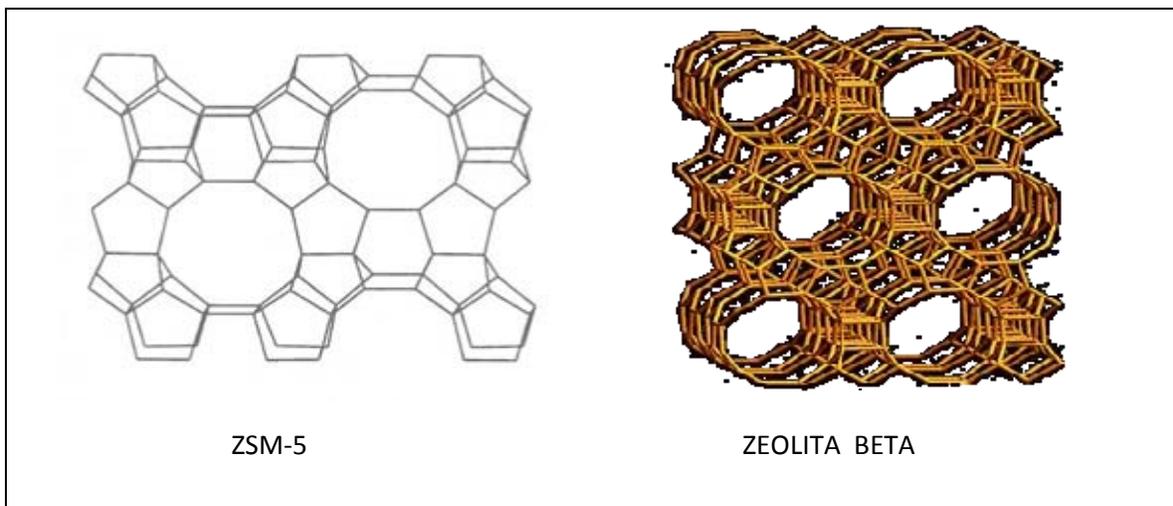


Figura 3.1. Estructuras de las zeolitas sintéticas ZSM-5 Y BETA.

El microporo debe de estar siempre abierto y el sistema debe de tener suficiente estabilidad para permitir el cambio de materia del interior del cristal y el exterior. Estas condiciones siempre serían posibles si estuviéramos hablando de un cristal perfecto, pero como se sabe no hay un sistema ideal. Según el tipo de estructura, la composición y también del método de síntesis o de el post-tratamiento de síntesis los sistemas pueden presentar defectos y la coordinación de los

elementos T presentes en el cristal pueden ser modificados por especies en los microporos.

El tamaño de los cristales sintéticos está generalmente entre una fracción de un micrómetro y varios micrómetros, pero pueden alcanzar hasta cientos de micrómetros. El diámetro de los canales y las cavidades varía según la estructura desde 0.3 hasta 1.3 nm, los valores más altos de área superficial interna y volumen de poro son, respectivamente, $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0.35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

La topología del sistema define un tipo de estructura simbolizado por un grupo de tres letras, por ejemplo, MFI para las estructuras de las zeolitas ZSM-5 (3, 4,18).

Los materiales microporosos con una estructura de poro regular presentan estructuras y composiciones muy complejas, generando propiedades tales como intercambio iónico, separación de sustancias, entre otras funciones de estos compuestos. Estas funciones son determinadas por las características únicas de su estructura, tal como el tamaño del poro, la accesibilidad de espacios vacíos, la dimensionalidad del sistema de canales, el sitio y el número de cationes, etc.

3.3.1. ESTRUCTURA PRIMARIA DE LAS ZEOLITAS.

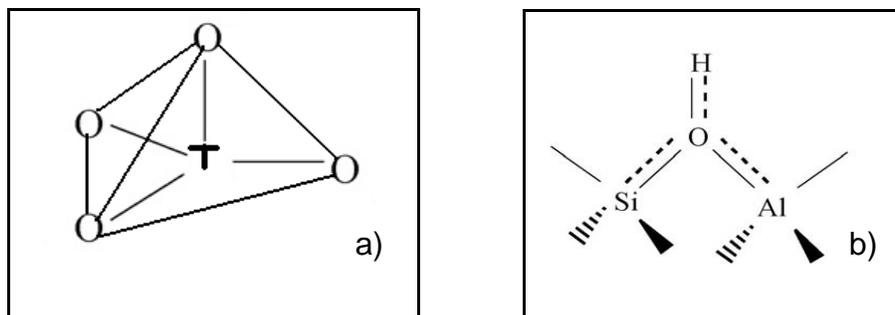


Figura 3.2. Representación esquemática de a) un tetraedro general. b) esquema de formación de un sitio ácido de Brønsted.

Los aluminosilicatos comprenden un tetraedro, mostrado en la Figura 3.2.a, como una estructura primaria de TO_4 (T= Si, Al, algunas veces puede ser B, Be, Ga, entre otras).

Como se puede observar en la Figura 3.2.a, los átomos T están coordinados con cuatro átomos de oxígeno para formar el tetraedro y un átomo de oxígeno forma un puente para unir dos átomos T. Los aluminosilicatos están contruidos a partir de tetraedros de SiO_4 y tetraedros de AlO_4 y poseen una estructura aniónica o una carga negativa y esta es compensada por un catión extra dentro de la estructura. Los sitios importantes en las zeolitas son los sitios ácidos de Brønsted, los cuales contienen un hidrógeno que está en interacción con un átomo de oxígeno perteneciente al tetraedro. Estos sitios son los responsables del fuerte comportamiento catalítico de las zeolitas, ver la Figura 3.2.b que muestra un sitio ácido de Brønsted con diferentes átomos T. También es importante mencionar que los grupos silanol, que se forman en la estructura de la zeolita $[\text{O}-\text{Si}-\text{OH}-\text{O}]$ presentan la característica de ser sitios ácidos de Lewis y son de menor fuerza con respecto a los de Brønsted, pero también juegan un papel importante en el comportamiento catalítico de estos materiales (2,4), ver Figura 3.3.

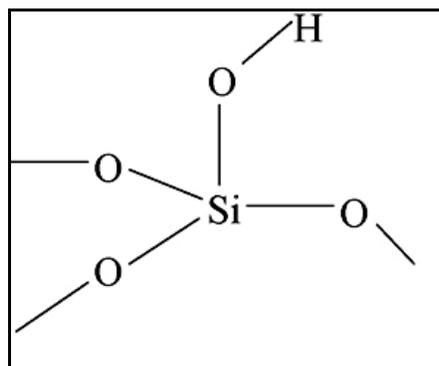


Figura 3.3. Representación esquemática del silanol.

3.3.2. UNIDADES SECUNDARIAS DE LAS ZEOLITAS.

La estructura de una zeolita la podemos imaginar cómo unidades de componentes finitos o como una unidad de componentes infinitos de cadenas y capas, nos dice Meier y Smith, ya que ellos introdujeron los términos de conceptos de unidades de

componentes infinitas y el concepto de unidades de construcción secundaria, ver Figura 3.4. Este concepto se refiere a las estructuras que se pueden generar a partir de la unión de especies que forman tetraedros y que estas estructuras secundarias están presentes en las zeolitas y a continuación se presentan este grupo de estructuras secundarias, aunque hay que mencionar que sólo son unidades de construcción teóricas y no deben de ser consideradas como especies que están presentes en las soluciones de gel durante la cristalización de un material zeolítico. Es decir, las unidades secundarias no explican ampliamente como podemos formar lo que es una estructura mayor de una zeolita, para poder explicar esto están lo que son las unidades de construcción de jaula (4).

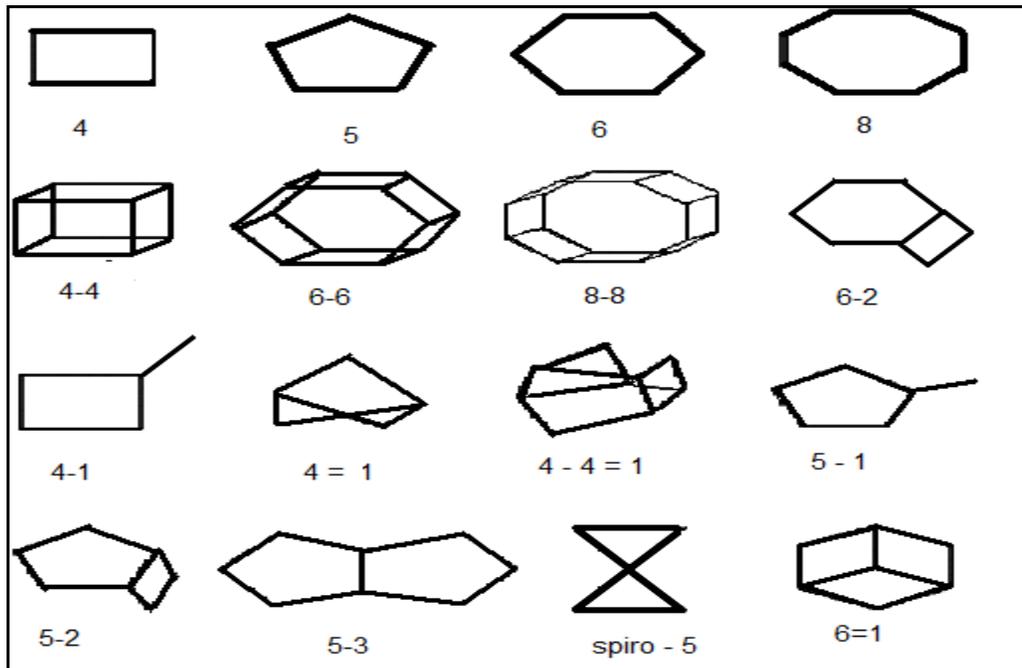


Figura 3.4. Unidades secundarias de construcción para aluminosilicatos.

3.3.3. UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN DE JAULA.

En esta sección es muy importante hablar de las unidades de jaula, ya que estas unidades dan lugar a las estructuras porosas que tiene los aluminosilicatos. Las jaulas son generalmente descritas en términos de n-anillos definiendo sus caras.

Por ejemplo, un octaedro truncado, cuya superficie está definida por seis anillos de cuatro lados (cuadrado) y ocho anillos de seis lados (hexágono) sería designada una caja $[4^6 6^8]$. Smith definió los nombres de las partes de las cajas como un poro poliédrico, donde tiene como mínimo una cara definida por un anillo lo suficientemente largo para ser penetrado por una especie ajena, pero el poro que no es infinitamente extendido es llamado una cavidad de acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC. Por ejemplo, el poliedro $[4^{12} 6^8 8^6]$ en la zeolita LTA, tradicionalmente es llamado una caja alfa, es actualmente una cavidad por no presentar las características antes mencionadas (4,28) ver la Figura 3.5 que muestra algunas de las jaulas que constituyen a las zeolitas.

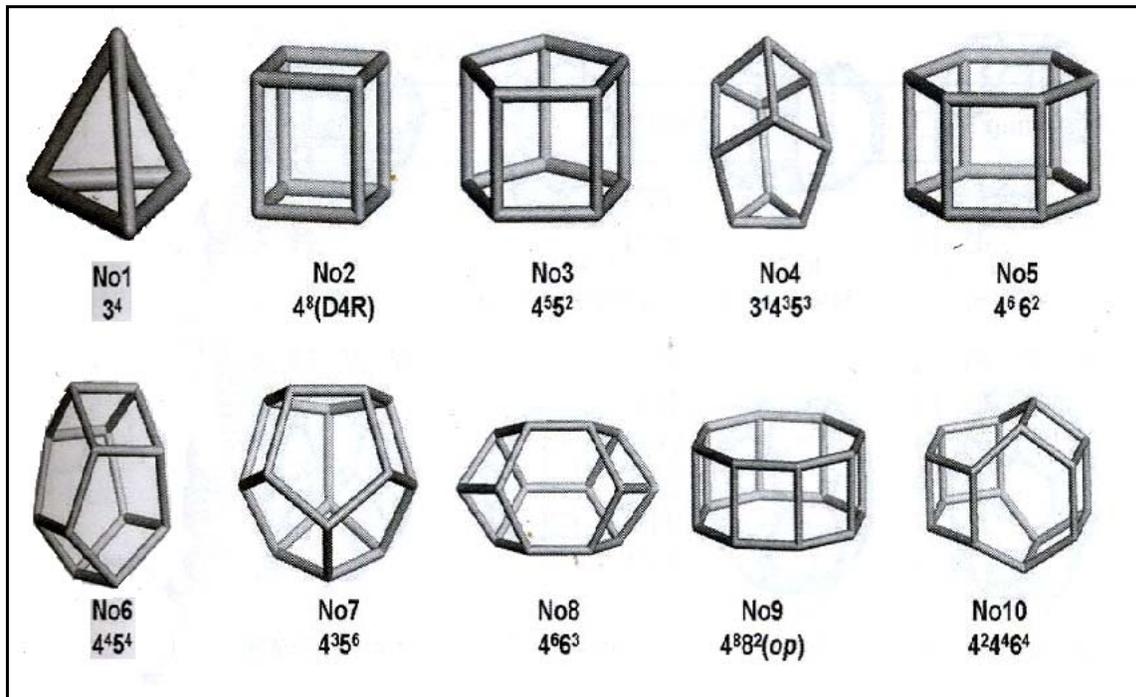


Figura 3.5. Esquema de varios tipos de jaulas de construcción para las zeolitas.

A continuación se muestra como a partir de la estructura primaria que está formada por un tetraedro, se forman las estructuras de jaula, dando origen a diferentes tipos de zeolitas como se puede ver en la Figura 3.6.

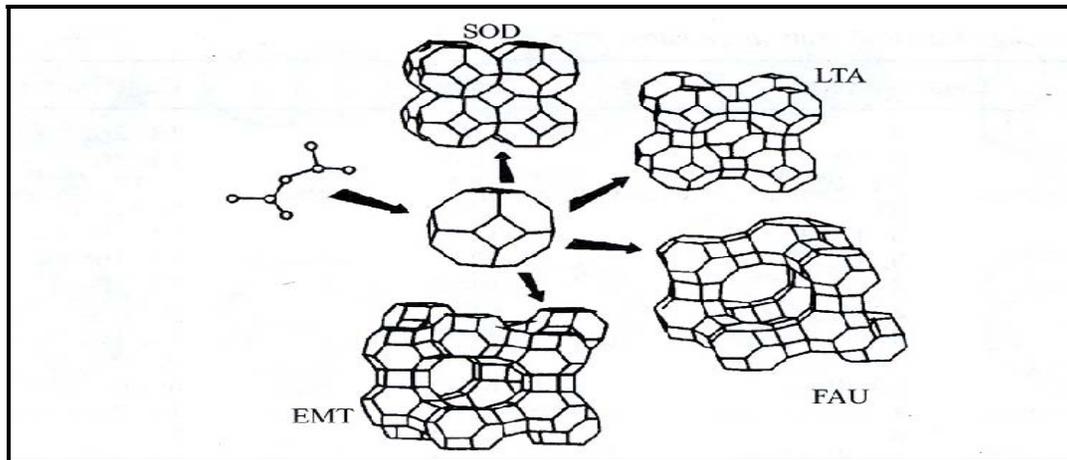


Figura 3.6. Construcción de diferentes aluminosilicatos a partir del mismo tipo de jaula en donde se pueden observar a la familia que pertenecen por las tres letras que se encuentran a su costado.

3.3.4. UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN DE CADENAS Y CAPAS.

Otra manera de entender cómo se puede generar las estructuras de las zeolitas es la formación de cadenas, estas son muy características para sintetizar las zeolitas, a continuación se muestran cinco tipos de unidades de cadenas, la doble cadena de zig-zag, doble cadena de sierra, cadena doble de cigüeñal, cadena de narsarsukite y la cadena pentasil. Las tres cadenas dobles son todas compuestas de un borde compartido de cuatro anillos pero con diferente orientación (arriba o abajo) de cuatro conexiones a un tetraedro, ver Figura 3.7. La cadena de narsarsukite es encontrada más a menudo en estructuras basadas en AlPO_4 , mientras que la cadena de pentasil está compuesta por una jaula de bordes compartidos [5⁸], esta característica es propia de la familia de las zeolitas de alta sílica tal como las MFI y MEL (3,4,27).

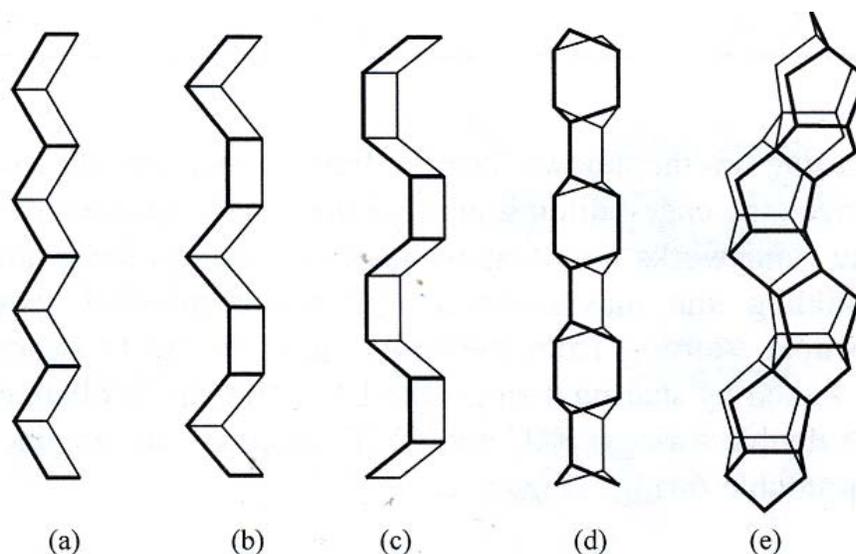


Figura 3.7. Algunas cadenas que se presentan al formar los tipos de estructuras de zeolitas. (a) doble cadena de zig-zag; (b) doble cadena de sierra; (c) cadena doble de cigüeñal; (d) cadena de narsarsukite; (e) la cadena pentasil.

3.4. CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS.

Existen un gran número de zeolitas naturales, sin embargo, se han encontrado una mayor cantidad del tipo sintético, dando como resultado una gran variedad de opciones para usos variados y este tipo de sustancias presentan poros de diferentes formas y tamaños moleculares.

Para describir o clasificar una estructura porosa se necesitan muchos parámetros, entre los más usuales son el tamaño y forma de poro, dimensión y dirección de los canales, composición y características de las paredes de los canales. De acuerdo con el tamaño de poro los materiales porosos se clasifican en microporosos (apertura de diámetro menores a 2 nm), mesoporosos (apertura de diámetro de 2 a 50 nm) y macroporosos (apertura de diámetro mayores de 50 nm).

GRUPO Y NOMBRE DE ZEOLITA	FÓRMULA	VOLUMEN DE PORO (cm ³ de agua/cm ³ de cristal)
Grupo de las analcimas.		
Analcimas	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)16H ₂ O	0.18
Leucita	K ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)	-
Grupo de las natrolitas		
Natrolita	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀)16H ₂ O	0.21
Thomsonita	Na ₄ Ca ₈ (Al ₂₀ Si ₂₀ O ₈₀)24H ₂ O	0.32
Grupo de las filipsitas		
Filipsita	(K,Na) ₅ (Al ₅ Si ₁₁ O ₃₂)10H ₂ O	0.30
Garronita	NaCa _{2.5} (Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂)14H ₂ O	0.41
Gismondina	Ca ₄ (Al ₈ Si ₈ O ₃₂)16H ₂ O	0.47
Grupo de las heulanditas		
Heulandita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂)24H ₂ O	0.35
Clinoptilolita	Na ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂)24H ₂ O	0.34
Estilbita	Na ₂ Ca ₄ (Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂)32H ₂ O	0.38
Grupo de las mordenitas		
Mordenita	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆)24H ₂ O	0.26
Ferrierita	Na _{1.5} Mg ₂ (Al _{5.5} Si _{30.5} O ₇₂)18H ₂ O	0.24
Epistilbita	Ca ₃ (Al ₆ Si ₁₈ O ₄₈)16H ₂ O	0.34
Grupo de las chabasitas		
Chabasita	Na ₂ (Al ₄ Si ₈ O ₂₄)13H ₂ O	0.48
Erionita	(Ca,Mg,K,Na) _{4.5} (Al ₁ Si ₂₇ O ₇₂)27H ₂ O	0.36
Zeolita L	K ₆ Na ₃ (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂)21H ₂ O	0.28
Grupo de las fujasitas		
Faujasitas (X,Y)	Na ₁₂ Ca ₁₂ Mg ₁₁ (Al ₅₉ Si ₁₃₃ O ₃₈₄)26H ₂ O	0.53
Zeolita A	Na ₁₂ (Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈)27H ₂ O	0.47
Zeolita ZK-5	Na ₃₀ (Al ₃₀ Si ₆₆ O ₁₉₂)98H ₂ O	0.45
Grupo de las laumontitas		
Laumontita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₁₆ O ₄₈)16H ₂ O	0.35
Yugawaralita	Ca ₄ (Al ₈ Si ₂₀ O ₅₆)16H ₂ O	0.30
Grupo de las pentasil		
Zeolita ZSM-5	Na _n (Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂)16H ₂ O	0.32
Zeolita ZSM-11	Na _n (Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂)16H ₂ O	0.32

Tabla 3.1. Clasificación de algunas zeolitas según el volumen de poro (3).

Las zeolitas son clasificadas de acuerdo a la dimensión del poro, siendo la más pequeña la que presenta un diámetro cerca de 0.4 nm para la zeolita tipo A y la más grande para la faujasita, en la parte intermedia se encuentra la zeolita ZSM-5 con un diámetro de poro de 5.6 nm.

En un inicio las zeolitas se clasificaron según la apariencia que presentaba cada una, pero hoy en día se hace en función de las características estructurales y de sus propiedades fisicoquímicas, aunque los materiales sintéticos equivalentes se describen con su nombre mineral, por ejemplo, la mordenita. Las zeolitas del tipo sintético se les suele asignar una letra o un grupo de letras que decide el investigador o el descubridor pero generalmente estas letras son derivadas por el nombre del tipo de material. En la Tabla 3.1 se presentan algunos de los tipos de zeolitas junto con su fórmula (4,18).

3.5. USOS DE LAS ZEOLITAS.

Desde 1950 existen tres campos de aplicación tradicionales para las zeolitas: 1) separación, purificación, secado y procesos de tratamiento ambiental; 2) refinación del petróleo, petroquímica y en la industria de química fina; 3) intercambio iónico, industria de detergentes, almacenamiento de desechos radioactivos y tratamientos de desechos líquidos. En adición a estos campos de aplicación tradicional, las zeolitas tienen nuevas aplicaciones en áreas tales como dispositivos microelectrónicos y la manufactura de dispositivos moleculares (3,4,18).

Desde la primera aplicación de la zeolita tipo NaA en la separación normal de isoalquitranes por la compañía Linde en los años 50, y las zeolitas X- y Y- como catalizadores en reacciones de craqueo para la conversión de hidrocarburos en 1960, estas zeolitas se han usado ampliamente en la industria del petróleo en reacciones tales como craqueo, alquilación, isomerización, la reformación selectiva, hidrogenación y deshidrogenación, conversión de metanol a gasolinas, etc. Estos materiales porosos tienen un amplio uso en la industria de los detergentes y en una variedad de procesos de adsorción y separación tales como

el secado, la remoción de CO₂ y la desulfuración del gas natural, separación de xileno isomérico, de alquenos y de gases de oxígeno y nitrógeno. En la mitad del siglo XX, los tamices moleculares (zeolitas) jugaban un papel importante en la catálisis del refinamiento del crudo, petroquímica y otras industrias químicas. Según los estudios estadísticos realizados en el 2001 por Marcilly la síntesis de zeolitas excedió los 1.6 millones de toneladas y las zeolitas más utilizadas son las que incluyen; LTA, FAU, MOR, LTL, MFI, BEA, MTW, CHA, FER, AEL y TON. Según Marcilly propuso en el 2001 que en los próximos 20 años las zeolitas tendrán muchas nuevas aplicaciones en el campo de la petroquímica y refinamiento del petróleo como: FCC (craqueo catalítico fluido), desarrollando nuevos tamices moleculares que son comparables o mejores que ZSM-5 en su forma selectiva de olefinas ligeras (C₃⁻-C₅⁻), HDC (hidrocraqueo), desarrollando nuevos tamices moleculares dedicados a destilados, integrando la actividad y estabilidad de las zeolitas. En años recientes este tipo de materiales microporosos han sido estudiados diferentes procesos de degradación los cuales, han dado como resultado que cada vez más sectores se interesen por aprender sobre todas sus aplicaciones. Cabe mencionar que aunque el descubrimiento de las zeolitas no es reciente, falta mucho por aprender de ellas, tanto la forma en que estos materiales trabajan hasta un sistema de síntesis más eficiente y controlado (27).

3.6. ZEOLITA SINTÉTICA ZSM-5.

La zeolita ZSM-5 se describe en este apartado porque es el catalizador con el que se trabajó para poder degradar los desechos de Polietileno de Alta Densidad y obtener los resultados que en el capítulo 6 se reportan.

El tipo de material ZSM-5 /Na_n⁺ (H₂O)₁₆/[Al_nSi_{96-n}O₁₉₂]-MFI (n<27), es ortorrómbico, Pnma, a=20.07 °A, b= 19.92 °A, c=13.42 °A, el número de átomos de aluminio en la celda unitaria varía desde 0 hasta 27, por la relación Si/Al que puede ser cambiada en un amplio intervalo.

Las estructuras MFI contienen una unidad característica de $[5^8]$ ver Figura 3.8.a. Estas unidades están conectadas a través de un borde compartido para formar una cadena pentasil paralelo a su eje c, ver Figura 3.8. Estas cadenas de pentasil relacionadas por un plano, están conectadas por puentes de oxígeno para formar hojas corrugadas con agujeros de 10 anillos ver Figura 3.9.a. Las hojas adyacentes están relacionadas por centros de inversión, que están vinculados por puentes de oxígeno, formando así estructuras tridimensionales (3,4,17,27). Esto producen un sistema de canales interconectados con canales rectos de anillos de 10 miembros ($5.3 \times 5.6^\circ\text{A}$) paralelos a la corrugación y canales sinusoidales de anillos de 10 miembros perpendiculares ($5.5 \times 5.1^\circ\text{A}$) a las hojas con un ángulo de 150° esta estructura se puede entender mejor en la Figura 3.9.b.

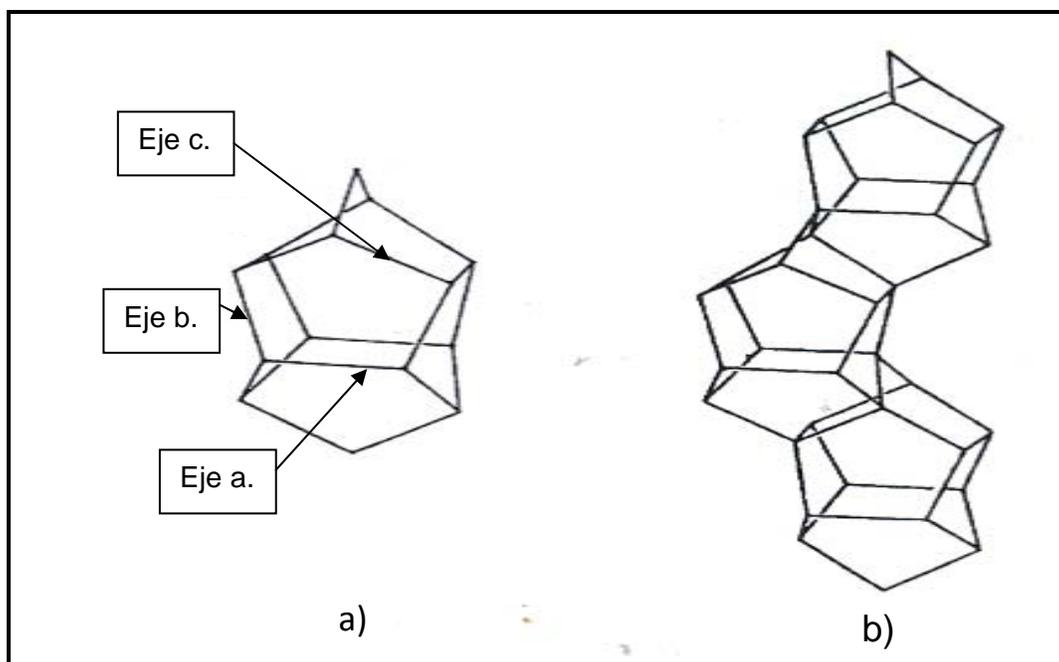


Figura 3.8. (a) Unidad característica de $[5^8]$; (b) cadena pentasil que se forma a partir de unidades $[5^8]$.

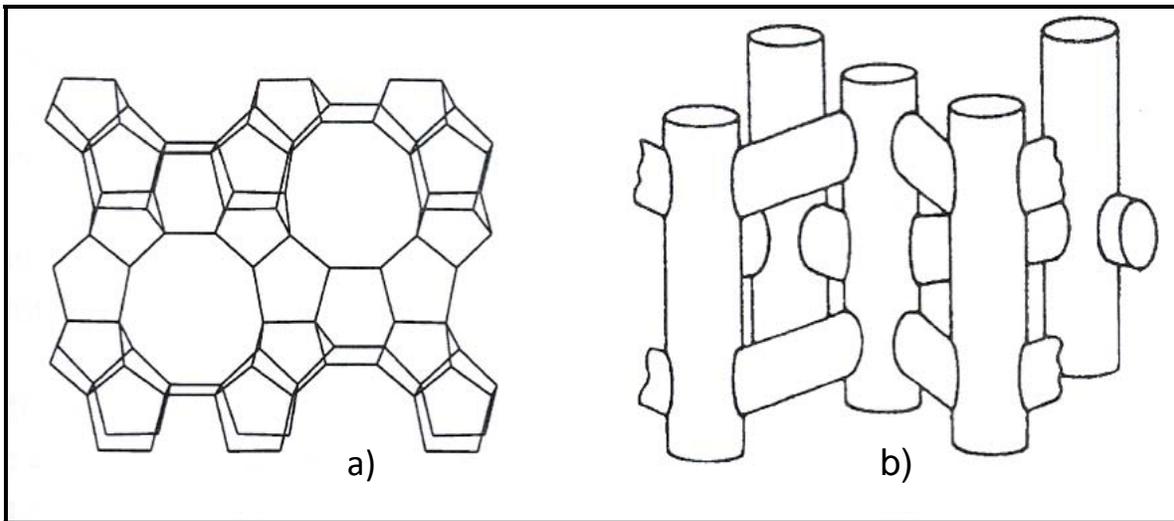


Figura 3.9. (a) Formación de una hoja corrugada a partir de cadenas pentasil; (b) sistema de canales interconectados de una zeolita ZSM-5.

CAPÍTULO 4

LAS GASOLINAS EN MÉXICO.

El automóvil, después de la vivienda, es el bien patrimonial más importante para las familias mexicanas. Con base en estadísticas de la Secretaría de Transportes y Vialidad (SETRAVI) del Distrito Federal, hoy en día en México circulan aproximadamente 20 millones de vehículos, de los cuales unos tres millones 700 mil circulan diariamente en el Distrito Federal, cifra que aumenta año con año. Datos de la Setravi revelan que actualmente los vehículos compactos son los más demandados por los consumidores, los cuales ocupan 90% del mercado automotriz en el Distrito Federal debido a su alto rendimiento en combustible y bajo costo en mantenimiento (29). De acuerdo con la encuesta sobre el uso de gasolinas aplicada en el D.F. y Estado de México realizada por la Procuraduría Federal del Consumidor (PROFECO) en octubre de 2005, 76% de los encuestados utiliza sólo gasolina Magna para su vehículo, 17% Premium y 5% ambas. Asimismo, 81% de los encuestados afirmó cargar combustible mínimo una vez a la semana. Entre los productos derivados del petróleo la gasolina es el combustible más demandado, toda vez que la gran mayoría de autos en el mundo la usan para hacer funcionar sus motores, los cuales tienen diferentes características por lo que deben usar gasolinas también distintas. Así, este combustible se clasifica de acuerdo con su nivel de octanaje. De acuerdo con la revista "Octanaje", publicada por Pemex Refinación, los motores de combustión interna como el de los automóviles y camiones tienen un funcionamiento dividido en cuatro tiempos (admisión, compresión, combustión y escape), en donde una mezcla de aire y gasolina es comprimida por la acción de un cilindro. Como resultado de esta presión, la mezcla adquiere una elevada temperatura que enciende el combustible. Por esta razón, a las gasolinas se les agrega un aditivo medido en número de octanos, el cual regula la capacidad detonante del

combustible, eliminando la presencia de explosiones múltiples dentro del motor, de tal manera que se produzca la máxima cantidad de energía útil (30).

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos derivados del petróleo la cual se utiliza principalmente como combustible para automóviles. En el país las gasolinas van día con día a la alza de sus precios y en función al tipo de gasolina también varían los costos, ya que tenemos gasolinas que presentan un octanaje variable. En México tenemos dos tipos de gasolina, según Petróleos Mexicanos, la gasolina Premium y la gasolina Magna. La Premium es la gasolina más cara ya que tiene bajas concentraciones de azufre y un alto octanaje, lo cual da más rendimiento a los motores. La gasolina Magna es la más barata pero también presenta un menor octanaje (31).

Pemex hace una descripción general de la gasolina Premium y la gasolina Magna como una Mezcla de hidrocarburos parafínicos de cadena recta y ramificada, olefinas, cicloparafinas y aromáticos, que se obtienen del petróleo. Se utiliza como combustible en motores de combustión interna y es para uso obligatorio en la Zona Metropolitana del Valle de México. Lo más importante de una gasolina es la mezcla que presenta de hidrocarburos, Pemex proporciona una tabla general con los componentes de estas gasolinas ver la Tabla 4.1.

Componente	% en volumen	Número ONU ⁽¹⁾	Número CAS ⁽²⁾
GASOLINA	100	1203	8006-61-9
AROMATICOS	25	No disponible	No disponible
OLEFINAS	10	No disponible	No disponible
BENCENO	1	1114	71.43.2
OXIGENO	1.0/2.7	7732-44-7	1072

Tabla 4.1. % de la mezcla de hidrocarburos presentes en una gasolina. (1) El número ONU es un número único asignado por la Organización de las Naciones Unidas. (2) El número CAS es un número único asignado por la "Chemical Abstract Service" a cada compuesto químico.

PEMEX reporta las siguientes propiedades fisicoquímicas de la gasolina Premium éstas se pueden ver en la Tabla 4.2.

PROPIEDAD	PARÁMETRO	PROPIEDAD	PARÁMETRO
PESO MOLECULAR	VARIABLE	pH.	No disponible
TEMPERATURA DE EBULLICIÓN	38.8	Color	Sin anilina
TEMPERATURA DE FUSIÓN	No disponible	Olor	característico a gasolina
TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN	21	velocidad de evaporación	No disponible
TEMPERATURA DE AUTO IGNICIÓN	aproximadamente 250	solubilidad en agua	Insoluble
PRESIÓN DE VAPOR a 21 °C (KPa)	45.0 - 54.0	% de volatilidad	No disponible
DENSIDAD Kg/m ³	No disponible	Límites de explosividad inferior-superior.	1.3-1,7

Tabla 4.2. Propiedades fisicoquímicas de la gasolina Premium. (PEMEX)

Las propiedades fisicoquímicas de la gasolina Magna las reporta PEMEX como se muestran en la Tabla 4.3.

PROPIEDAD	PARÁMETRO	PROPIEDAD	PARÁMETRO
PESO MOLECULAR	VARIABLE	pH.	No disponible
TEMPERATURA DE EBULLICIÓN	38.8	Color	Rojo
TEMPERATURA DE FUSIÓN	No disponible	Olor	característico a gasolina
TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN	21	velocidad de evaporación	No disponible
TEMPERATURA DE AUTO IGNICIÓN	aproximadamente 250	solubilidad en agua	Insoluble
PRESIÓN DE VAPOR a 21 °C (KPa)	6.5 - 7.8	% de volatilidad	No disponible
DENSIDAD Kg/m ³	No disponible	Límites de explosividad inferior-superior.	1.3-1,7

Tabla 4.3. Propiedades fisicoquímicas de la gasolina Magna. (PEMEX)

CAPÍTULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAL Y REACTIVOS.

- A) Muestras de desperdicios de bolsas de Polietileno de Alta Densidad PEAD como material a degradar.
- B) Catalizadores ZSM-5 (No. ID. CBV.5020) relación Si/Al=17.5, ZSM-5 (No. ID. CBV.8014) relación Si/Al=80 y ZSM-5 (No. ID. CBV.3024E) relación Si/Al=30, para llevar a cabo la degradación del polímero.
- C) Reactor de lecho fluidizado.
- D) Horno.
- E) Bolsas tedlar para recolección de gases con capacidad de 20 L.
- F) Nitrógeno de alta pureza.

5.1.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Las muestras son bolsas de polietileno de alta densidad (reticulado y polipapel) que ya habían sido desechadas en la basura, algunas eran de diferentes colores y tuvieron diferentes usos, se lavaron y secaron, aunque hay que mencionar que no tenían gran suciedad adherida. Se recolectaron principalmente bolsas provenientes de supermercados, ya que son las que más se encuentran en la basura. Cada muestra fue cortada en pedazos pequeños para poder introducirlos al reactor.

5.1.2 CATALIZADOR

Los catalizadores usados son zeolitas del tipo ZSM-5 con relaciones Si/Al=17.5, Si/Al=30 y Si/Al=80, de los cuales se utiliza un 30% en relación al polímero. El catalizador fue activado en un horno con una corriente de nitrógeno constante.

5.1.3 REACTOR

El reactor está compuesto por un tubo Pyrex (170 x 20 mm en la sección superior, 30 x 10 mm en la sección media y 200 x 10 mm en la sección inferior) al cual se le adicionó un distribuidor sinterizado, para permitir el paso de gas nitrógeno y poder generar un lecho fluidizado que permita la mezcla de reacción. El reactor está dividido en tres partes: la primer parte (170 x 20 mm) es la zona superior del reactor, en esta sección es donde se lleva a cabo la reacción de degradación, la segunda parte (30 x 10mm) está compuesta por un distribuidor sinterizado con el fin de permitir que el gas que se adicione entre en contacto con la mezcla de reacción de manera uniforme y la tercer parte (200 x 10mm) es la más larga para poder calentar el gas que se introduce en el reactor y no disminuya la temperatura en la zona de reacción.

El reactor tiene dos entradas de gas, una en la parte superior y otra en la parte inferior, de las cuales la primera se utiliza para poder introducir la muestra por arrastre desde la parte superior del reactor hacia la zona de reacción. También el reactor tiene una salida de gas y que sirve para la recolección de los productos de la degradación. El reactor fue diseñado más de una vez y probado cuantas veces fuera necesario hasta que se pudo trabajar adecuadamente a las condiciones ya establecida, es necesario mencionarse que la realización del reactor y sus modificaciones se llevaron a cabo en el taller de soplado de vidrio de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan Campo 1, ver la Figura 6.1.

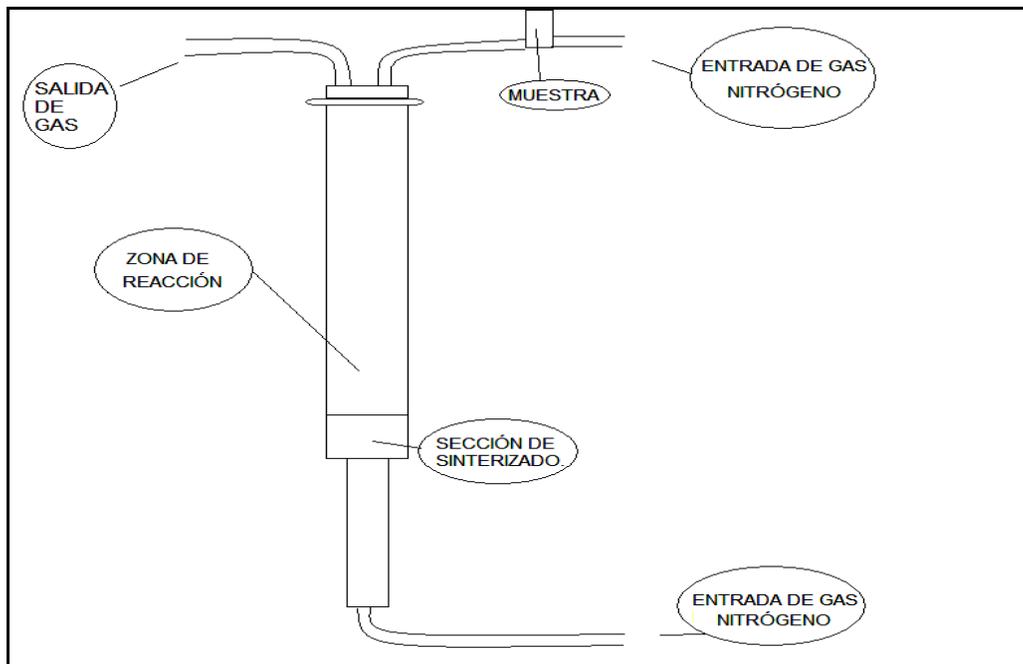


Figura 5.1. Esquema general del reactor utilizado para la degradación.

6.1.4 HORNO

El horno utilizado es de tipo eléctrico, el cual se adaptó para poder introducir el reactor con las entradas de gas y las salidas para la recolección. Cabe mencionar que tanto el diseño y la elaboración fueron nuestra propuesta debido a que en el laboratorio experimental no se contaba con un equipo de éste tipo. El trabajo para poder terminar el horno fue arduo ya que constantemente se le tenían que hacer modificaciones para hacerlo útil en la experimentación, además de encontrar materiales que pudieran resistir las altas temperaturas de trabajo. La elaboración consistió de un cubo metálico al que se le adicionó una cubierta de material cerámico en la parte interna, con el fin de poder contener más el calor en el interior y que el metal pudiera resistir las altas temperaturas sin sufrir algún daño. Al horno se le adaptó una mirilla de vidrio Pyrex con el fin de poder monitorear el interior a la hora en que se esté llevando a cabo el proceso de degradación del polietileno, esta mirilla facilitó mucho la visualización del proceso de mezclado, de la zeolita

con el polietileno, ya que no siempre se mezclaba adecuadamente, debido a que se atoraba el polímero en las paredes del reactor, ver Figura 5.2. Se utilizaron resistencias tubulares de acero inoxidable en forma de espiral para generar el aumento de temperatura, éstas se controlaron con un reóstato marca Barnstead y se monitoreaba por un termopar marca Hanna con capacidad de detección de -50°C hasta 1350°C .

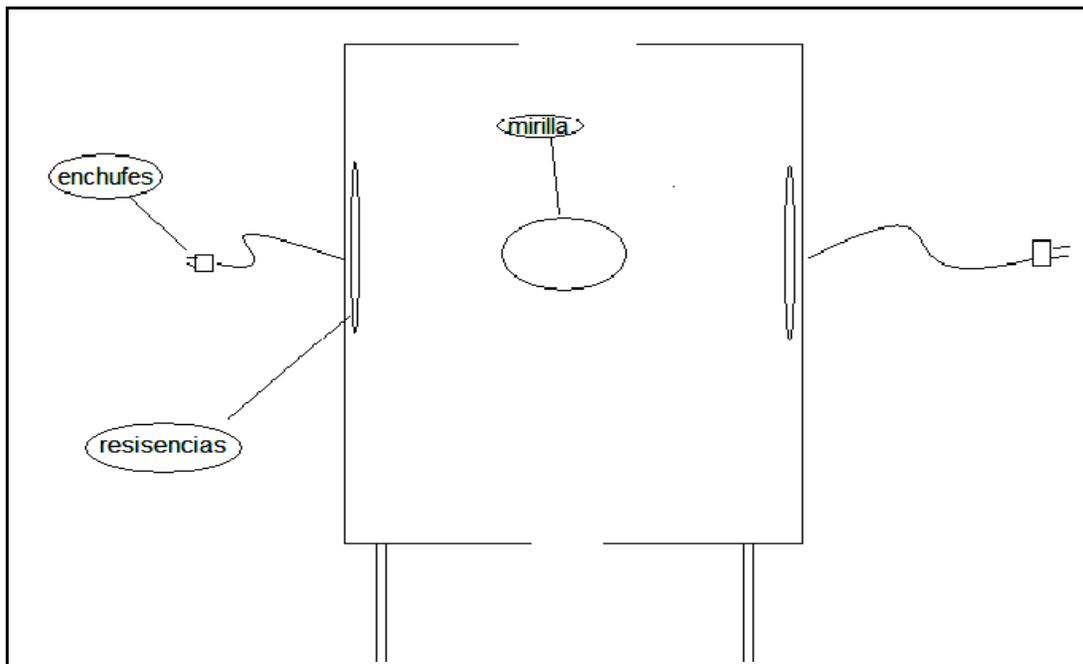


Figura 5.2. Esquema general del horno utilizado para la degradación del polietileno.

5.1.5 BOLSAS DE RECOLECCIÓN.

Durante el proceso se espera tener como productos una cantidad pequeña de gases, éstos se recolectaran en la salida del reactor a través de bolsa llamadas tedlar, las cuales son de teflón y con una capacidad de 20 litros. Estas bolsas son especiales para la recolección de gases, las cuales tiene una válvula de entrada que permite posteriormente retirar gases con una jeringa ya que tiene un tapón de goma.

5.1.6 TANQUE DE NITRÓGENO.

Se utilizó un tanque de nitrógeno de alta pureza, el cual se adaptó a las entradas del reactor. El tanque tiene dos válvulas una que mide la presión interior del tanque y otra que mide la presión de salida del gas hacia la entrada de reactor éstas nos permitieron manipular la presión de la salida del gas para poder tener un buen mezclado de la zeolita con el polímero. También se le diseñó la tubería que estaría conectada a las entradas de aire del reactor, se manejó tubo de cobre de ½ pulgada el cual se le añadió una “T” de cobre para poder dirigir el flujo del aire hacia cualquiera de las entradas del reactor, ya que también se les adaptaron dos llaves de paso antes de cada entrada hacia el reactor para un mejor control.

5.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

- 1.-Colocar el reactor de vidrio en el horno de calentamiento y agregarle 0,3 g de zeolita para la activación, manteniendo la temperatura en 520°C por 2 horas. Esta activación se fundamenta en eliminar moléculas de agua que están presentes en la estructura porosa de la zeolita, por ello se debe de observar agua condensada en las paredes del tubo de salida del reactor.
- 2.-Colocar las bolsas de recolección en el tubo de salida para capturar los posibles gases que se arrastren.
- 3.- Colocar el tubo de recolección de líquidos en hielo para condensar los vapores o gases generados de la degradación.
- 4.- Colocar el polietileno finamente cortado para facilitar el arrastre hacia el centro del reactor.
- 5.- Bajar la temperatura del sistema de 520°C a 400°C para iniciar la degradación.
- 6.- Una vez que se encuentre el PE en el tubo de arrastre abrir el flujo del gas nitrógeno para llevar el polímero hacia el centro del reactor en donde el gas va a permitir que se agite el aluminosilicato y tenga un buen contacto con el polímero.

7.- Mantener la temperatura a 400° durante media hora y con un flujo de nitrógeno constante (10 psi) para el arrastre.

8.-Recolectar los productos obtenidos.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la investigación, así como los cálculos efectuados y las técnicas que se utilizaron para cada análisis.

6.1. DIFRACCION DE RAYOS-X DE LAS ZEOLITAS.

En primer lugar para tener la certeza de que realmente estábamos trabajando con un aluminosilicato se realizaron estudios de rayos X. El material zeolítico tiene las características de ser un material de color blanco, en forma de polvo fino, no presenta ningún olor, cuando se calienta a 520 °C, éste toma una coloración grisácea, esto al parecer por la pérdida de agua, ya que durante su calentamiento se desprende vapor que se puede fácilmente visualizar, ya que se condensa en las paredes del reactor cuando se activa.

Las estructuras cristalinas pueden identificarse por medio de la difracción de rayos X (32). Esta se fundamenta en los fenómenos que aparecen cuando un haz de rayos X de una determinada longitud de onda λ inciden en una estructura cristalina. En efecto, la radiación de rayos X incidente provoca que los átomos del cristal emitan una radiación electromagnética de la misma longitud de onda λ , la que en cuanto se cumplen ciertas condiciones se produce una difracción.

Como parte de la experimentación se realizaron los estudios de rayos X a los aluminosilicatos con los que se trabajó a fin de conocer y verificar que efectivamente se estaba trabajando con el catalizador adecuado.

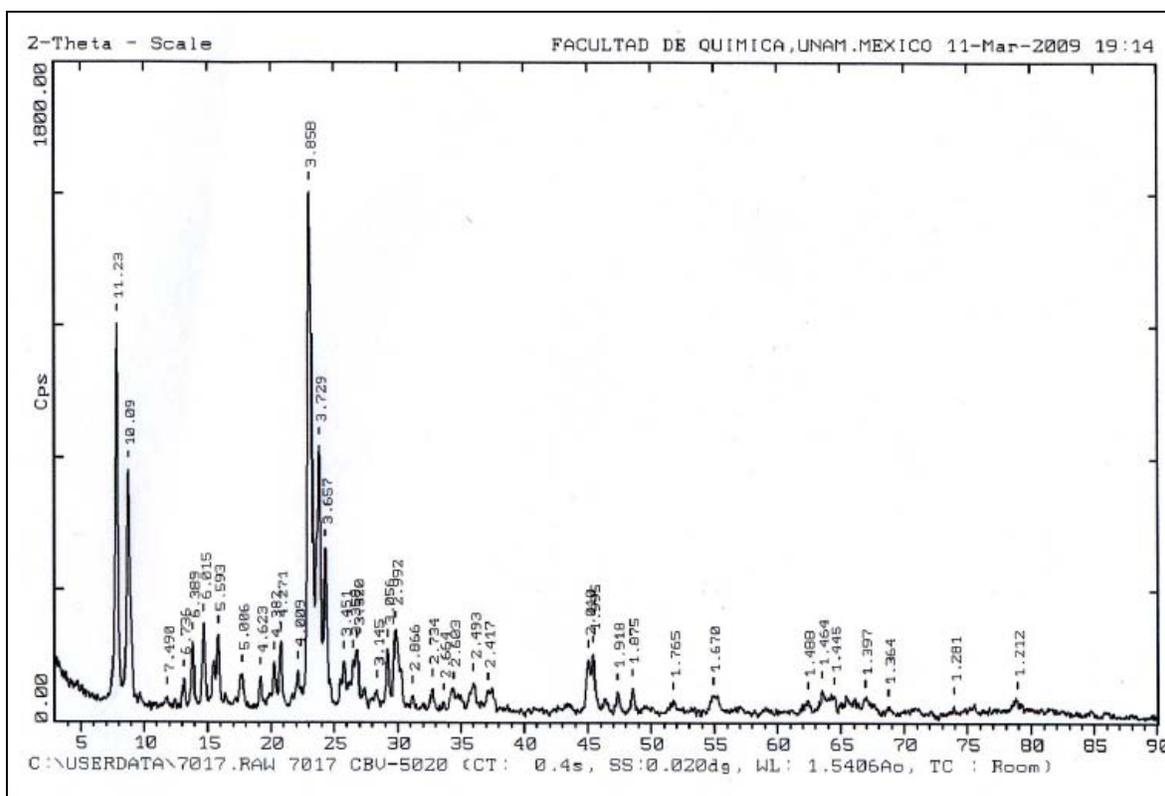


Figura 6.1. Difractograma de la zeolita ZSM-5.

El equipo utilizado es un equipo SIEMENS modelo 5000 con un tubo de cobre con una $K_{\alpha}=1.5406^{\circ}\text{A}$, éste utiliza un monocromador de grafito y un detector de centello.

El primer difractograma muestra cada una de las señales emitidas por la zeolita ZSM-5, ver la Figura 6.1, lo siguiente fue realizar una comparación con una base de datos del equipo, para así sobre poner los difractogramas y encontrar el que más se ajuste, esto nos permitió conocer qué tipo de componentes contiene su estructura, (Na, Si, Al y O) además de que la base de datos nos dice que sustancia es la analizada, ver Figura 6.2. En ésta, se puede observar la primera comparación con la base de datos y nos confirmó que estábamos trabajando con una sustancia que contenía aluminio, silicio, sodio y oxígeno. Así se entiende que el catalizador es un aluminosilicato de sodio hidratado.

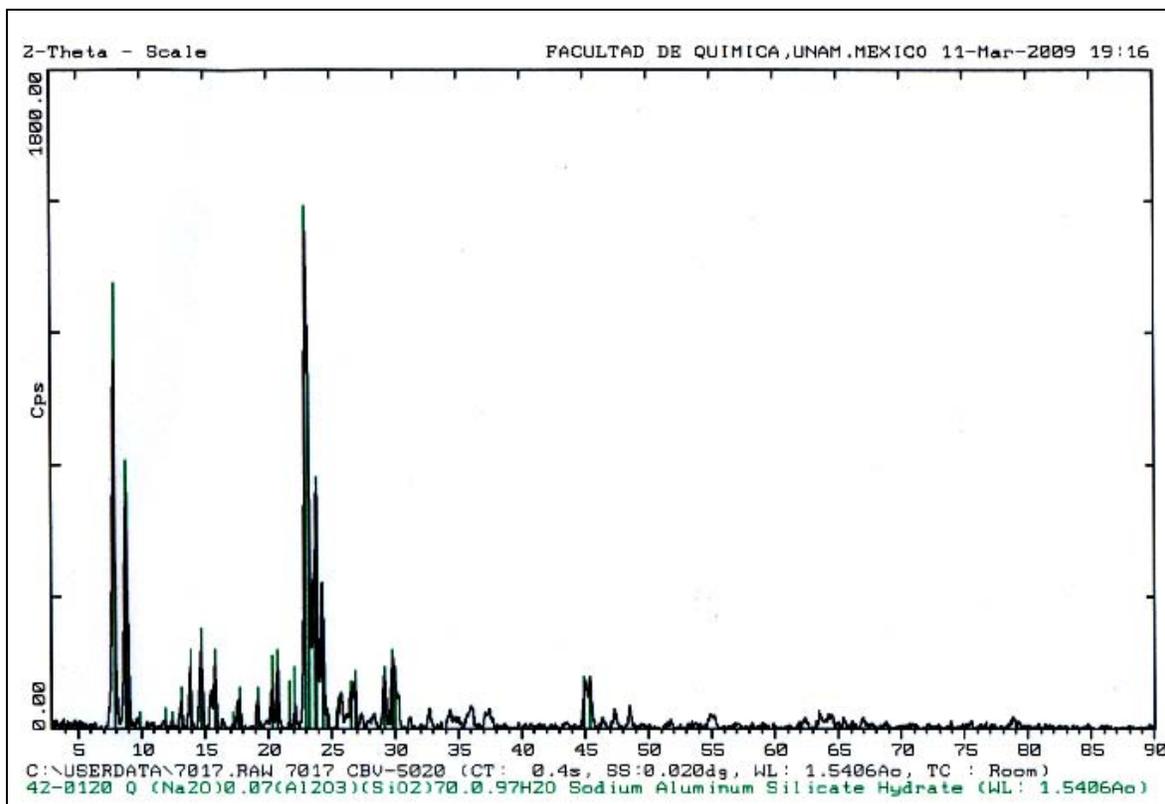


Figura 6.2. Comparación del primer difractograma de ZSM-5 con la base de datos.

Durante la experimentación el polietileno, debido a las altas temperaturas, se quedaba pegado en las paredes del reactor, esto generaba que no hubiera contacto del polímero con el aluminosilicato, por ello, antes de meterlo al reactor el PE se mezcló con un segundo material, el cual es una mezcla de sustancias, mismo que se mandó a analizar en rayos X, esta mezcla de sustancias tenía las siguientes características físicas, color gris oscuro, polvo fino y no presentaba olor, los resultados de rayos X para esta sustancia se muestran en la Figura 6.3 en donde se observa el difractograma solo, es decir antes de realizar la búsqueda en la base de datos del equipo y hacer una comparación para su identificación. La Figura 6.4 muestra los resultados del difractograma después de comparar con las bases de datos, así la mezcla de sustancias tenía cuarzo, calcita, clinoptilonita y muscovita y en donde cada compuesto este representado con un color diferente.

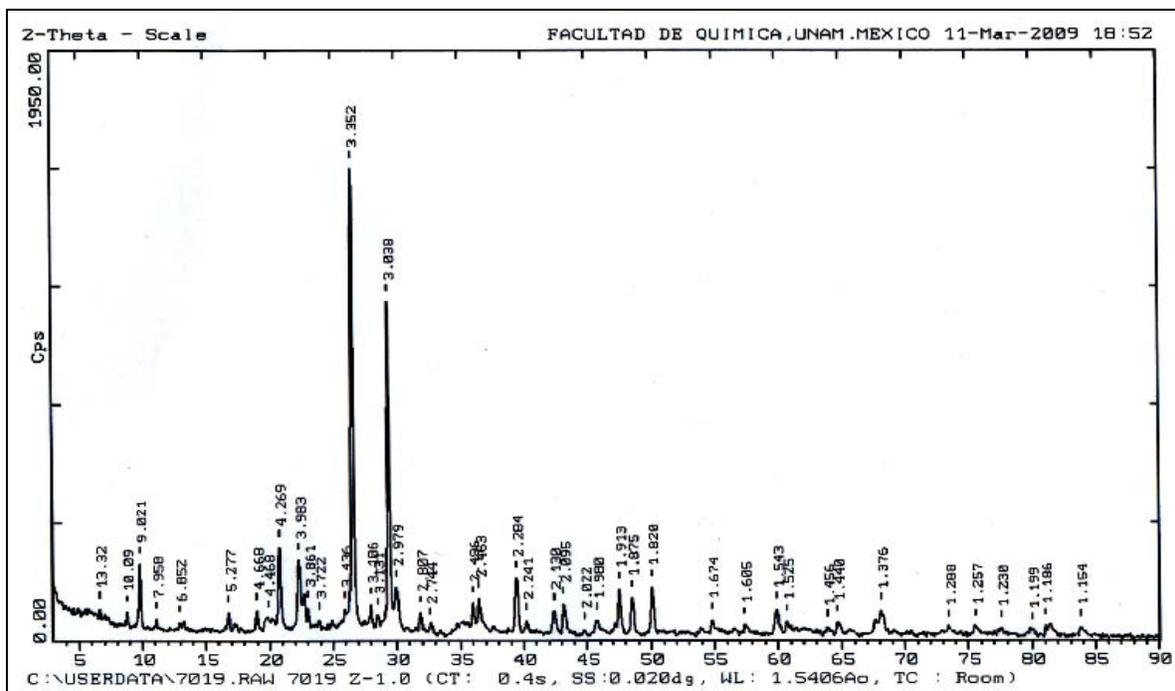


Figura 6.3. Difractograma de mezcla de materiales.

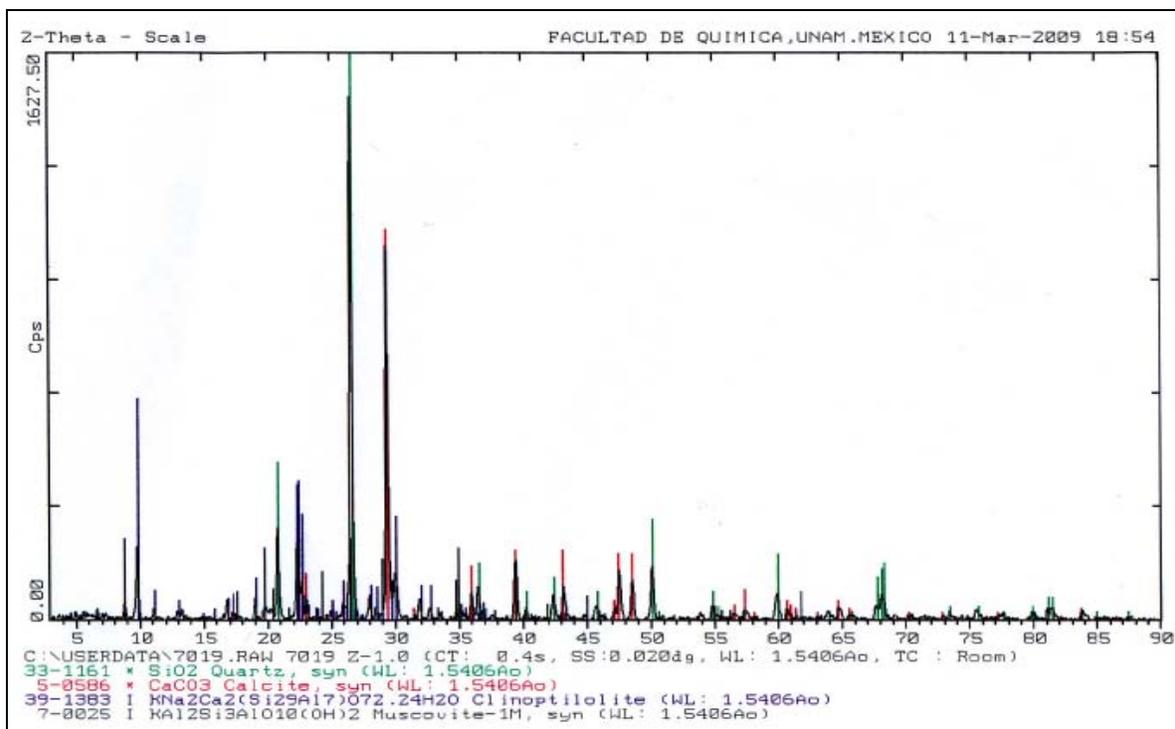


Figura 6.4. Comparación de difractograma de la mezcla de sustancia con la base de datos del equipo.

Gracias a esta mezcla el material polimérico podía llegar, a la zona en donde se encontraba el catalizador para la reacción, sin interferir en el proceso de degradación. Las cantidades que se agregaron de la mezcla de materiales fue muy pequeña, así por cada 1 gramo de polímero se adiciono 0.5 g de la mezcla. Se podría pensar que la mezcla tuvo un papel dentro de la degradación y para descartar esta posibilidad se hizo reaccionar el material polimérico sólo en presencia de la mezcla de materiales, para lo cual no se observó degradación alguna, en primer lugar porque no hubo formación de vapores y por que la pérdida de peso fue casi nula, además de que todo el polímero se quemaba. De esta manera se descartó que la mezcla pudiera ayudar a la degradación. Por otra parte se realizó la experimentación sin presencia de la mezcla y únicamente con el catalizador, así se observó que el material se degradaba, se formaban vapores y se condensaban, solo que en las paredes se quedaba pegado el polímero y no reaccionaba por la falta de contacto con el catalizador.

El poder conocer que la mezcla de sustancias, podía servir para evitar que se pegara, fue gracias a que se experimentó para determinar si también podía ser un catalizador, ya que fue adquirida con el nombre de zeolita, pero las condiciones y características visuales nos hicieron dudar de que realmente fuera un material puro.

Durante la experimentación la mezcla de sustancias nos permitió resolver un problema que se presentó inesperadamente, el hecho de que nos haya dado resultado no quiere decir que sea indispensable para poder degradar el polietileno, ya que se piensa que realizando un diseño más sofisticado del equipo utilizado, la necesidad de esta sustancia será nula.

En la Figura 6.5 podemos ver que las sustancias que están presentes son la calcita, el cuarzo y la heulandita, posibles compuestos que constituyen la mezcla que se utilizó para evitar que el PE se pegara en las paredes del reactor.

Algo muy importante es mencionar que la presencia de esta mezcla de sustancias no es indispensable, ya que podría presentarse una desventaja, que en el momento de querer purificar la zeolita ZSM-5 por calcinación, la mezcla de

materiales que nos ayudaron a que el polímero no se pegara en las paredes, ahora sería parte de una impureza en el catalizador.

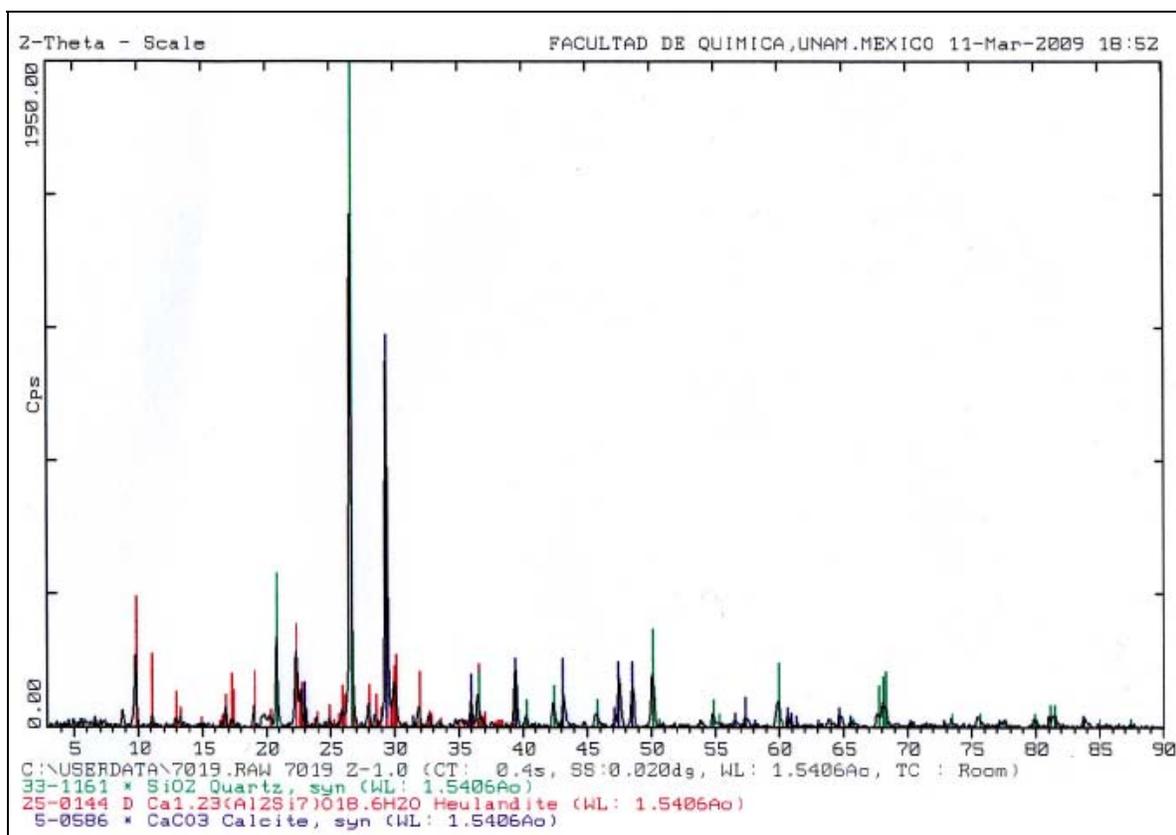


Figura 6.5. Segunda comparación del difractograma de la mezcla de sustancias con la base de datos del equipo.

6.2. RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN DEL POLIETILENO.

A continuación se muestran, las gráficas y las tablas con las sustancias que se generaron en la degradación del polietileno de alta densidad provenientes de las bolsas utilizadas en esta experimentación y las cuales fueron elaboradas con polietileno de alta densidad de las cuales su peso molecular oscilaba entre 200000 y 500000 g/mol por normas y según la Enciclopedia del Plástico (8).

En el proceso de degradación se obtuvieron gases (C_2 - C_6), en un menor porcentaje y se obtuvo en mayor porcentaje líquido (C_6 - C_{14}), el cual presenta un

olor característico a gasolina de la cual el volumen promedio de líquido obtenido en la experimentación fue de 0.5 ml por los 0.9 g. agregados de muestra.

El análisis del combustible se realizó en un equipo de cromatografía de gases masas el cual presenta las siguientes características Espectrómetro de Masas Marca: LECO, Modelo: Pegasus 4D, Analizador másico: TOF (Tiempo de Vuelo). Cromatógrafo de Gases: Marca: Agilent, Modelo: 6890N, Columna capilar: Fase: DB-5MS (5% Fenil-metilsilicón), Dimensiones: Long. 10 m, D.I.: 0.18 mm, Espesor de película: 018 μm .

6.2.1. RESULTADOS DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD SIN COLOR.

La Figura 6.6 es el cromatograma de la degradación del polietileno sin coloración, en el cual encontramos 49 picos, donde cada uno representa un compuesto diferente desde C-5 hasta C-14.

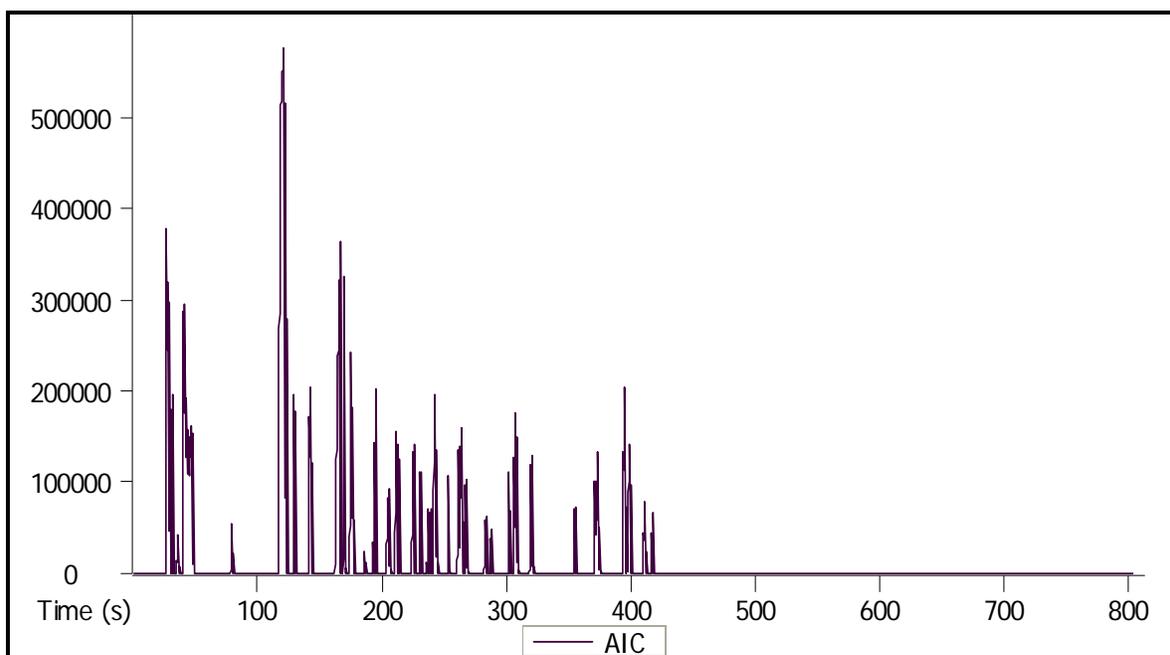


Figura. 6.6. Cromatograma de la degradación de los desechos de PE sin color.

En la Tabla 6.1 se muestran los compuestos que se generaron de la degradación del polietileno. Estos compuestos fueron identificados por espectrometría de masas, en este equipo se analizaron los 49 compuestos que fueron separados por cromatografía de gases, como se puede ver se obtienen compuestos que están contemplados como gasolinas según PEMEX y que hace una descripción general de la gasolina Premium y la Magna como una mezcla de hidrocarburos parafínicos de cadena recta y ramificada, olefinas, cicloparafinas y aromáticos, que se obtienen del petróleo, que se utiliza como combustible en motores de combustión interna y es de uso obligatorio en la Zona Metropolitana del Valle de México y en el interior de la República. Las tablas donde se muestra cada uno de los compuestos generados de la degradación, permite visualizar la selectividad del catalizador, por ello los compuestos tienen un intervalo de número de carbonos, es decir, las cadenas de los compuestos están en el intervalo de C-5 a C-14 en su mayoría. Estas tablas permitieron realizar una comparación con gasolinas comerciales y determinar si el producto de degradación del PEAD es parecido a las gasolinas vendidas por Petróleos Mexicanos.

MUESTRA	NOMBRE	ÁREA %	FÓRMULA	TIEMPO(S)	P.M.
1	2,2,4,4-tetrametilpentano	1.1346	C9H20	26.91	128
2	2-Metil-1-buteno.	3.7068	C5H10	28.71	70
3	1-metoxi-1-buteno	1.066	C5H10O	31.61	86
4	3-metil-1-penteno	0.94823	C6H12	36.01	84
5	1,3-hexadieno	0.66491	C6H10	41.01	82
6	Benceno.	6.1304	C6H6	43.01	78
7	3,4-dimetil-1-Pentanol	1.1567	C7H16O	44.81	116
8	1,3-dimetil-trans- Ciclopentano	2.3785	C7H14	47.41	98
9	Metiletilciclopenteno	0.8154	C8H14	79.41	110
10	Etilbenceno.	11.472	C8H10	121.31	106
11	1-metilidenociclohexano	0.32363	C9H16	122.8	124
12	6-metil-6-hepten-4-in-3-ol	0.63465	C8H12O	123.51	124
13	1-metiletil- Benceno.	2.8523	C9H12	129.91	120
14	1-[4-(fenilmetoxi)fenil]- Etanona	3.059	C15H14O2	143.81	226
15	1,2,3-trimetilbenceno	11.487	C9H12	167.11	120
16	Butilbenceno	0.37101	C10H14	169.21	134
17	1-metilpropilbenceno.	1.4922	C10H14	169.91	134
18	1-metil-2-(1-metiletil)-benceno	2.2727	C10H14	174.71	134
19	1-etil-2-metilbenceno	0.73852	C9H12	175.61	120
20	1-metil-2-(1-metiletil)-benceno	1.5937	C10H14	176.91	134
21	1,2,3,5-tetrametilbenceno	0.7552	C10H14	186.21	134

Tabla 6.1. Compuestos generados durante la degradación del polietileno sin color.

22	1-etil-2,4-dimetilbenceno.	1.212	C10H14	193.01	134
23	1-metil-2-propilbenceno	1.4125	C10H14	195.01	134
24	2-etil-1,4-dimetilbenceno.	7.0355	C10H14	205.91	134
25	2,3-dihidro-1,3-dimetil-1H-Indeno	1.754	C11H14	211.51	146
26	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	0.81966	C11H16	213.91	148
27	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	1.6823	C11H16	226.21	148
28	1-etilpropilbenceno.	1.1672	C11H16	231.01	148
29	2,4-dietil-1-metilbenceno.	1.4829	C11H16	237.01	148
30	2-isopropenil-3-metilpirazina	0.76419	C8H10N2	239.31	134
31	1,1-dimetilpropilbenceno	1.8259	C11H16	242.41	148
32	Desconocido	-----	-----	-----	-----
33	1,2,3,4-tetrahidro-2-metilnaftaleno.	1.9682	C11H14	261.81	146
34	2,4-dimetil-1-(1-metilpropil)-benceno.	2.1833	C12H18	263.51	162
35	1,2,3,4-tetrahidro-1-metilnaftaleno	0.54594	C11H14	264.51	146
36	2-Etil-2,3-dihidro-1H-indeno	2.0977	C11H14	267.81	146
37	2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-Indeno,	3.6609	C11H14	284.01	146
38	2,3-dihidro-3,3-dimetil-1H-inden-1-ona	0.91068	C11H12O	287.91	160
39	2,3-dihidro-1,1,5-trimetil-1H-indeno	0.43307	C12H16	302.21	160
40	1,2,3,4-tetrahidro-2,7-dimetilnaftaleno.	2.5558	C12H16	307.21	160
41	1,2,3,4-tetrahidro-1,8-dimetilnaftaleno	0.97989	C12H16	308.71	160
42	5-etil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.	1.6284	C12H16	320.31	160
43	2,3-dimetilnaftaleno	1.6333	C12H12	355.41	156
44	1-propilnaftaleno	0.54489	C13H14	371.51	170
45	2-(1-metiletil)-naftaleno.	1.1857	C13H14	373.51	170
46	1,4,6-trimetilnaftaleno.	1.7417	C13H14	395.31	170
47	1,4,5-trimetilnaftaleno	1.7743	C13H14	399.01	170
48	2-metil-1-propilnaftaleno	0.68741	C14H16	411.41	184
49	1-Metil-7-(1-metiletil)-naftaleno.	0.66337	C14H16	417.61	184

Tabla 6.1. (Continuación) Compuestos generados durante la degradación del polietileno sin color.

La Tabla 6.2 muestra los compuestos obtenidos, agrupados por número de carbonos y el porcentaje de área relativa, en los que se encuentran cada uno. Ésta se realizó a partir de la Tabla 6.1 con el fin de agrupar los compuestos en base al número de carbonos para facilitar su análisis y comparación con otras muestras.

Número de carbonos	Área relativa. (%)
C-5	4.7728
C-6	7.74354
C-7	3.5352
C-8	13.68678

Tabla 6.2. Compuestos de la degradación del polietileno sin color agrupados por número de carbono.

C-9	16.53605
C-10	16.14483
C-11	18.51082
C-12	9.41376
C-13	5.24659
C-14	1.35078

Tabla 6.2. (Continuación) Compuestos de la degradación del polietileno sin color agrupados por número de carbono.

6.2.2. RESULTADOS DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD DE COLOR BLANCO.

En la experimentación se trabajó con desechos de polietileno que tuvieran diferentes características una de ellas fue que presentara coloración. Se trabajó con una bolsa de polietileno de alta densidad de color blanco, ésta proveniente de un supermercado y que ya había sido desechada

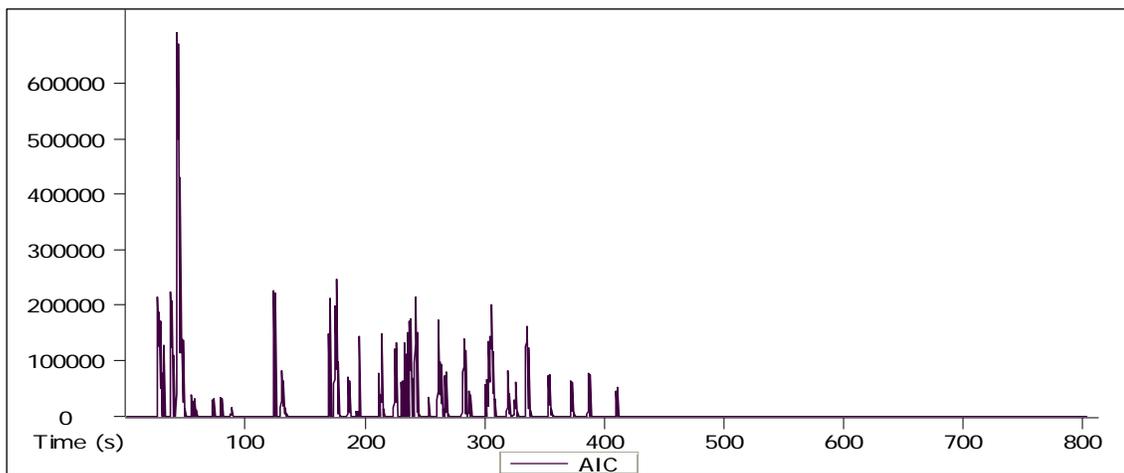


Figura 6.7. Cromatograma de la degradación del polietileno de color blanco.

El cromatograma de la Figura 6.7 muestra que se generaron 50 compuestos de los cuales el intervalo de carbonos se encuentra entre C5-C14.

La Tabla 6.3 muestra los nombres y fórmulas moleculares de los compuestos generados de la degradación del polietileno de color blanco. Los compuestos que se presentan en mayor proporción de % de área relativa son los de C-10, la Tabla 6.4 resume los resultados obtenidos de acuerdo al número de carbonos de cada compuesto y el % de área relativa con el fin de hacer un análisis y facilitar la comparación con las demás muestras.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
1	2-metilbutano	0.85894	C5H12	26.994	72
2	3-metilbuteno	2.5456	C5H10	28.794	70
3	4-metoxi-2-buteno	0.84137	C5H10O	31.694	86
4	Metilciclopentano.	7.2903	C6H12	37.994	84
5	Benceno	8.7293	C6H6	43.094	78
6	1,3-dimetil-trans-ciclopentano.	2.4813	C7H14	47.494	98
7	2,3dimetil-3-hexeno.	0.6744	C8H16	55.394	112
8	Etilciclopentano.	0.28642	C7H14	57.894	98
9	1,6-heptadien-3-ino.	4.5744	C7H8	72.894	92
10	1-etil-5-metilciclopenteno.	0.43763	C8H14	79.794	110
11	Trans-3,5-Dimetilciclohexeno.	1.4816	C8H14	88.494	110
12	1-metiletildien ciclohexano	0.16082	C9H16	123.894	124
13	4-metil-2-propil-furano.	0.58959	C8H12O	124.594	124
14	1-metiletilbenceno.	5.5986	C9H12	130.794	120
15	2-propilmetilbenceno.	0.33315	C10H14	169.994	134
16	1-propilmetilbenceno	1.4185	C10H14	170.794	134
17	1-metil-2-(1-metiletil)-benceno.	3.1902	C10H14	175.394	134
18	1-metiletilbenceno	1.1693	C9H12	176.194	120
19	1-metil-3-(1-metiletil)-benceno.	2.1032	C10H14	177.494	134
20	a-bromomesitileno.	2.9006	C9H11Br	187.094	198
21	1,2,3,4-tetrametil-5-metilen-1.3-ciclopentadieno.	0.73116	C10H14	193.594	134
22	1-metil-2-propilbenceno.	1.46	C10H14	195.494	134
23	2,3.dihidro-1,6-dimetil-1H-indeno.	0.30479	C11H14	211.794	146
24	1,1-dimetilpropilbenceno.	1.175	C11H16	214.294	148
25	1-dimetil-3-propilbenceno.	2.6365	C11H16	226.394	148

Tabla 6.3. Compuestos generados de la degradación del polietileno de color blanco.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
26	1-etilpropilbenceno.	1.3123	C11H16	231.094	148
27	2-metilindan-2-ol	2.0423	C10H12O	233.594	148
28	4-metilfenil acetona	2.3149	C10H12O	236.594	148
29	1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	2.5545	C10H12	238.394	132
30	1metil-4-(1-metilpropil) benceno	2.1709	C11H16	242.594	148
31	1,1a,6,6a-tetrahidrociclopropainden-6-ol	1.1832	C10H10O	251.994	146
32	2-bromo-1-metil-1-fenilciclopropano	0.97427	C10H11Br	253.194	210
33	1,2,3,4-tetrahidro-2-metilnaftaleno	1.4912	C11H14	261.594	146
34	2,4-dimetil-1-(1-metilpropil)-benceno	0.99407	C12H18	263.294	162
35	1,2,3,4-tetrahidro-1-metilnaftaleno.	2.0123	C11H14	264.294	146
36	2-Etil-2,3-dihidro-1H-indeno	2.0036	C11H14	267.794	146
37	1,2,3,4-tetrahidro-6-metilnaftaleno	3.2407	C11H14	283.094	146
38	4-metil-2H.benzopirano	5.6872	C10H10O	283.694	146
39	1-(1-metiletil)-2-(1-metiletil)-benceno	1.4865	C12H16	287.494	160
40	1,2,3,4-tetrahidro-1,8-dimetilnaftaleno	0.74221	C12H16	301.594	160
41	Benzocicloheptatrieno.	1.6395	C11H10	303.894	142
42	2-Acetoxibenzonitrilo	3.2101	C9H7NO2	305.994	161
43	1,2,3,4-tetrahidro-1,1-dimetilnaftaleno	0.95314	C12H16	307.794	160
44	6-etil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno.	1.2292	C12H16	319.794	160
45	1,2,3-Trimetilindeno.	1.6527	C12H14	326.194	158
46	1-etilnaftaleno	2.7117	C12H12	335.794	156
47	2-etilnaftaleno	1.5453	C12H12	354.094	156
48	2-(1-metiletil) naftaleno	0.77472	C13H14	372.894	170
49	1,4,6-trimetilnaftaleno	1.4522	C13H14	387.594	170
50	2-metil-1-propilnaftaleno	0.64873	C14H16	410.994	184

Tabla 6.3. (Continuación) Compuestos generados de la degradación del polietileno de color blanco.

Número de carbonos	Área relativa. (%)
C-5	4.24591
C-6	16.0196
C-7	7.34212
C-8	3.18322
C-9	13.03942

Tabla 6.4. Compuestos de degradación del polietileno de color blanco agrupados por número de carbono.

C-10	23.99258
C-11	17.98679
C-12	11.31482
C-13	2.22692
C-14	0.64873

Tabla 6.4. (Continuación) Compuestos de degradación del polietileno de color blanco agrupados por número de carbono.

6.2.3. RESULTADOS DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD RETICULADO.

El polietileno reticulado es un polímero que no cambia su composición química, pero presenta un arreglo diferente de sus cadenas, es decir, éstas se encuentran formando una especie de red, lo cual da al material terminado una mayor resistencia y ligereza comparándolo con el polietileno común. Este polietileno de alta densidad reticulado se degradó para observar el efecto de un arreglo diferente en la estructura del polietileno y determinar si el arreglo estructural del polímero genera una variación importante durante la degradación catalítica, es decir, que cambios significativos resultan en cuanto al número de compuestos obtenidos y al número de carbonos que constituyen a los compuestos.

La Figura 6.8 muestra el cromatograma de los 50 compuestos que se obtuvieron durante la degradación del PE reticulado. El número de compuestos es semejante a los del PE con y sin color. De igual manera el intervalo de número de carbonos no tuvo variaciones y se encuentra entre C-5 y C-14. Esta observación da una base para poder decir que los arreglos de cadenas en los materiales de polietileno, no tienen efectos negativos para realizar su degradación.

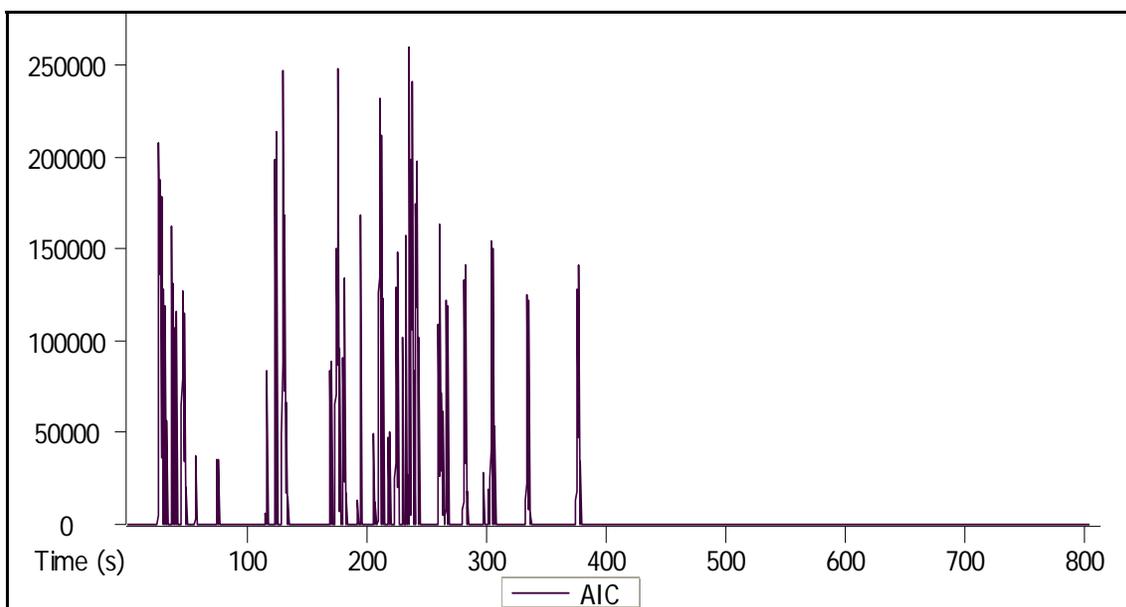


Figura 6.8. Cromatograma de la degradación del polietileno reticulado.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
1	2-metilbutano	0.5654	C5H12	26.593	72
2	3-metil-1-buteno	3.9272	C5H10	28.493	70
3	2-metilpentano	1.0498	C6H14	31.293	86
4	N-metilenetanamina	0.50995	C3H7N	33.093	57
5	2,4-dimetilsulfolano	9.4076	C6H12O2S	37.593	148
6	1,3,3-trimetilciclopropenol	0.32795	C6H10	40.693	82
7	Benceno	5.7059	C6H6	42.693	78
8	Heptano	0.32268	C7H16	45.493	100
9	1,3-dimetilciclopentano.	3.6792	C7H14	47.293	98
10	Etilciclopentano.	0.45473	C7H14	57.493	98
11	1-etil-3-metil- cis-ciclopentano	1.119	C8H16	75.793	112
12	6,6-Dimetilhepta-2,4-dieno	0.13473	C9H16	116.393	124
13	1,6-Dimetilhepta-2,4-dieno	0.15912	C9H16	116.793	124
14	1-metiletilendiciclohexano	0.21611	C9H16	123.793	124
15	5,5-dimetil-1,3-Heptadieno	0.57365	C9H16	124.293	124
16	1-metiletil-benceno	5.8597	C9H12	130.493	120
17	2-metilpropilbenceno	0.40065	C10H14	170.193	134
18	1-metil-2-(1-metiletil)-benceno	3.5399	C10H14	175.293	134
19	(1-metiletil)-benceno	1.7095	C9H12	176.093	120
20	1-metil-2-(1-metiletil)-benceno	2.457	C10H14	177.293	134
21	1-etenil-2-metilbenceno	3.2158	C9H10	181.793	118
22	Penten-2-en-4-inil ester	0.95974	C13H12O2	193.393	200
23	1-metil-2-propilbenceno	1.7223	C10H14	195.293	134
24	1-Fenil-1-buteno.	0.72266	C10H12	206.493	132

Tabla 6.5. Compuestos generados de la degradación del polietileno reticulado.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
25	1,4-dietil-2-metilbenceno	3.1263	C11H16	210.893	148
26	2,3-dihidro-1,1-dimetil-1H-Indeno	0.32857	C11H14	211.593	146
27	1-metil-2-(1-metiletil)benceno	1.1867	C10H14	212.093	134
28	5-fluoro-2-nitrofenil ester	1.1249	C14H10FNO4	213.993	275
29	1-etil-2,4-dimetilbenceno	0.83369	C10H14	218.793	134
30	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	3.1073	C11H16	226.093	148
31	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	1.4392	C11H16	230.693	148
32	2-(p-Tolil)etilamina	2.6713	C9H13N	233.093	135
33	à-metildifeniletamina	2.7056	C17H21N	236.093	239
34	1,4-dietil-2-metilbenceno	2.7041	C11H16	236.393	148
35	1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	2.821	C10H12	237.993	132
36	1,4-dietil-2-metilbenceno.	0.69017	C11H16	238.893	148
37	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	2.2068	C11H16	242.193	148
38	1,2,3,4-tetrahidro-2-metilnaftaleno	1.5681	C11H14	261.093	146
39	2,4-dimetil-1-(1-metilpropil)-benceno	1.0879	C12H18	262.793	162
40	1,2,3,4-tetrahidro-1-metilnaftaleno	0.60014	C11H14	263.793	146
41	6-etil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	1.8679	C12H16	267.293	160
42	2,5-dimetilbenzilcianida	3.3057	C10H11N	282.393	145
43	2,3-dihidro-1,6-dimetil-1H-Indeno	5.8582	C11H14	282.993	146
44	Desconocido	1.8376	C11H10	297.893	142
45	1,2,3,4-tetrahidro-1,8-dimetilnaftaleno	0.66882	C12H16	300.393	160
46	Benzocicloheptatrieno.	1.0495	C11H10	302.493	142
47	1,2,3,4-tetrahidro-2,7-dimetilnaftaleno	3.318	C12H16	304.993	160
48	1,2,3,4-tetrahidro-1,8-dimetilnaftaleno	0.61048	C12H16	306.693	160
49	1-etilnaftaleno	1.7844	C12H12	334.793	156
50	1,4,5-trimetilnaftaleno	2.7573	C13H14	377.193	170

Tabla 6.5. (Continuación) Compuestos generados de la degradación del polietileno reticulado.

La Tabla 6.6 contiene los datos de los compuestos generados durante la degradación del polietileno reticulado, se ordenaron en base al número de carbono junto con el % de área relativa.

Para determinar el porcentaje de degradación se tomaron en cuenta los siguientes acontecimientos.

- 1.- Se pesaron 0.9 g de PE para degradar en cada una de las experimentaciones.
- 2.- El coque o residuos de la degradación, fue del orden de 0.27 g de PE promedio por experimentación.
- 3.- Fueron 0.63 g promedio de PE degradado en 30 minutos.

% de degradado = gramos de PE degradado x 100 / gramos de PE

% de degradado = 0.63 g de PE x 100/ 0.9 g = 70%

Número de carbonos	Área relativa. (%)
C-5	4.4926
C-6	12.0012
C-7	4.45661
C-8	1.119
C-9	14.48161
C-10	16.9896
C-11	24.51598
C-12	9.3375
C-13	3.71704
C-14	1.1249

Tabla 6.6. Compuestos de degradación por número de carbono del polietileno reticulado.

6.3. DEGRADACION DE POLIETILENO CON ZEOLITA ZSM-5 CON DIFERENTES VALORES DE RELACION Si/Al.

Se realizó la degradación del PEAD utilizando los aluminosilicatos con las relaciones de Si/Al = 30 y Si/Al = 80, de las cuales se obtuvo, que la degradación sí se llevaba a cabo sobre el Polietileno de Alta Densidad, solo que se obtenían cantidades menores del líquido. La presencia de color y el hecho de que el PE sea reticulado, no afectan ni modifican la degradación del polímero, por tal motivo para la degradación del polietileno con zeolita ZSM-5 con diferentes valores de relación Si/Al se utiliza el polietileno sin color.

6.3.1 RESULTADOS DE DEGRADACIÓN DEL POLIETILENO CON ZEOLITA ZSM-5 Si/Al = 30.

Al principio de la experimentación esperábamos que se presentara una diferencia únicamente en el número de compuestos generados de la degradación, pero la diferencia más notoria fue cuando se recogieron los productos, ya que de los 0.9 g de polietileno introducidos se obtuvieron 0.3 mL, esto nos da 0.2 mL menos que lo que se obtuvo con la relación Si/Al =17.5.

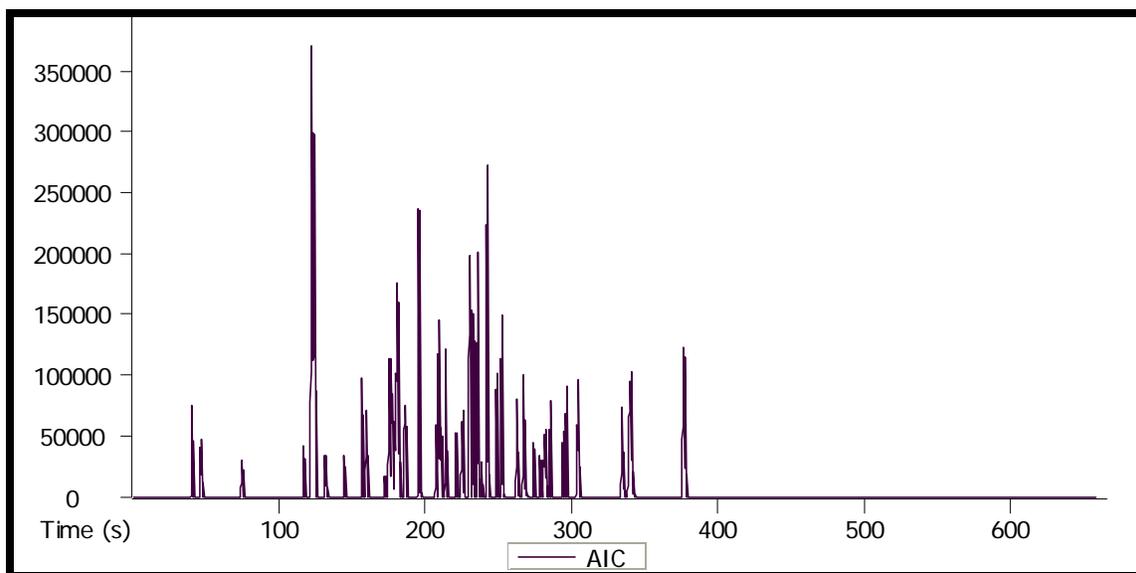


Figura 6.9. Cromatograma de la degradación de PEAD con aluminosilicato de relación Si/Al = 30.

En la degradación del polietileno con el aluminosilicato de relación Si/Al= 30 se obtuvieron 50 compuestos diferentes, en el cromatograma de la Figura 6.9 pueden observarse 50 picos correspondientes al número de compuestos. Es de esperarse que la degradación sea menor que la zeolita con relación Si/Al=17.5 basándonos en el número de sitios ácidos, es decir, en la relación Si/Al=30 los sitios ácidos disminuyen por lo tanto también disminuye sus sitios capaces de degradar el PEAD.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
1	4-metilciclopenteno	3.8121	C6H10	40.778	82
2	3,3'-iminobis-propanonitrilo,	3.0396	C6H9N3	47.178	123
3	1-etil-2-metilciclopentano	0.49541	C8H16	75.078	112
4	4-metilcicloheptanona	0.018952	C8H14O	116.978	126
5	Desconocido	0.93259	-----	122.078	-----
6	(1-metiletilideno)-ciclohexano	1.0543	C9H16	123.578	124
7	3-etil-2-metil-1,3-Hexadieno	1.551	C9H16	124.378	124
8	Propilidenciclohexano	3.5405	C9H16	131.578	124
9	Desconocido	0.88556	-----	144.578	-----
10	3-etil-2-metil-1,3-Heptadieno	0.037511	C10H18	156.978	138
11	5-etil-5-metil-3-Heptino	0.06262	C10H18	159.878	138
12	2,4-Decadienol	0.0053431	C10H16O	160.578	152
13	1-metil-4-(1-metiletilidene)-ciclohexano	0.38371	C10H18	172.778	138
14	1-metil-3-(1-metiletil)-benceno	2.9603	C10H14	175.078	134
15	1-metil-1-feniletilhidroperoxido	0.99408	C9H12O2	175.878	152
16	1-metil-2-(1-metiletil)-benceno	2.9285	C10H14	177.178	134
17	4-Oxatetraciclo[5.2.2.0(1,6).0(3,5)]undecano	1.2623	C10H14O	179.878	150
18	(E)-2,5-dimetil-1,6-Octadieno	0.99269	C10H18	180.778	138
19	1-etil-2-metilbenceno	2.9459	C9H10	181.478	118
20	1,2-dietilbenceno	4.551	C10H14	187.078	134
21	1-metil-2-propilbenceno	2.1767	C10H14	195.578	134
22	(Z)-1,4-Undecadieno	0.32459	C11H20	207.378	152
23	Undecano	1.1346	C11H24	209.378	156
24	5-(1,3-dimetilbutiliden)-1,3-ciclopentadieno	2.5288	C11H16	210.678	148
25	1,2,3,4-tetrahidro-1,4-Metanonaftalen-9-ol,	0.29007	C11H12O	211.478	160
26	etil-bencenacetaldehído	1.2406	C10H12O	214.078	148
27	1,4-dimetil-2-(1-metiletil)-benceno	0.87477	C11H16	221.178	148
28	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	4.5978	C11H16	225.978	148
29	(1,1-dimetilpropil)-benceno	2.7563	C11H16	230.778	148
30	metil-bencenpropanol,	3.3309	C10H12O	233.278	148
31	1-metil-4-(2-metilpropil)-benceno.	3.6948	C11H16	235.978	148
32	(1,2-dimetil-3-butenil)-benceno	1.5415	C12H16	238.578	160
33	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	2.983	C11H16	242.478	148
34	1,2,4-trietilbenceno	4.872	C12H18	248.778	162
35	1-metil-2-(1-metil-2-propenil)-benceno	2.3163	C11H14	252.078	146
36	3,6-dimetildecano	2.3213	C12H26	252.278	170
37	2,5-trimetil-bencenacetaldehide	2.3138	C11H14O	252.578	162
38	2,4-dimetil-1-(1-metilpropil)-benceno	1.8446	C12H18	262.578	162
39	2-Etil-2,3-dihidro-1H-indeno	3.3746	C11H14	267.278	146
40	1-etil-4-(2-metilpropil)-benceno	0.45555	C12H18	274.078	162

Tabla 6.7. Compuestos generados de la degradación de PEAD con aluminosilicato de relación Si/Al=30.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
41	(1,3-dimetilbutil)-benceno	0.16414	C12H18	278.578	162
42	1,3-dimetil-1H-Indeno	2.1074	C11H12	280.478	144
43	Acetonitrilo	2.696	C11H15N	282.178	161
44	1,4-dimetil-2-(2-metilpropil)-benceno	1.5641	C12H18	285.578	162
45	Tridecano.	0.18167	C13H28	294.178	184
46	Benzocicloheptatrieno.	2.0783	C11H10	296.578	142
47	1,2,3,4-tetrahidro-2,7-dimetilnaftaleno	3.7203	C12H16	304.478	160
48	1-etilnaftaleno	1.4901	C12H12	334.578	156
49	1,7-dimetilnaftaleno	5.6427	C12H12	340.978	156
50	1,4,6-trimetilnaftaleno.	2.9286	C13H14	376.978	170

Tabla 6.7. (Continuación) Compuestos generados de la degradación de HDPE con aluminosilicato de relación Si/Al=30.

En la Tabla 6.7 se encuentran los nombres de todos los compuestos obtenidos de la degradación del PE con el aluminosilicato de relación de Si/Al = 30. La importancia de la relación de silicio y aluminio radica en el número de sitios ácidos presentes en la estructura del aluminosilicato, si ésta relación es menor habrá más sitios ácidos que favorecerán la degradación del polímero. En el caso de la relación Si/Al=30 se tienen un mayor número de sitios ácidos dentro de la estructura zeolítica, que una relación Si/Al=80 de la misma especie.

Número de carbonos	Área relativa. (%)
C-6	6.8517
C-8	0.514362
C-9	10.08578
C-10	20.8647641
C-11	34.03773
C-12	23.61629
C-13	3.1676

Tabla 6.8. Compuestos de degradación de PE por número de carbono de relación Si/Al=30.

6.3.2. RESULTADOS DE DEGRADACIÓN DEL POLIETILENO CON ZEOLITA ZSM-5 Si/Al = 80.

La degradación del polietileno con el aluminosilicato de relación Si/Al= 80 también se pudo efectuar, en este caso se observó la misma diferencia que en el caso de relación Si/Al =30. En esta experimentación se obtuvo un promedio menor de 0.3 ml de líquido por los 0.9 g de polietileno agregados en el reactor.

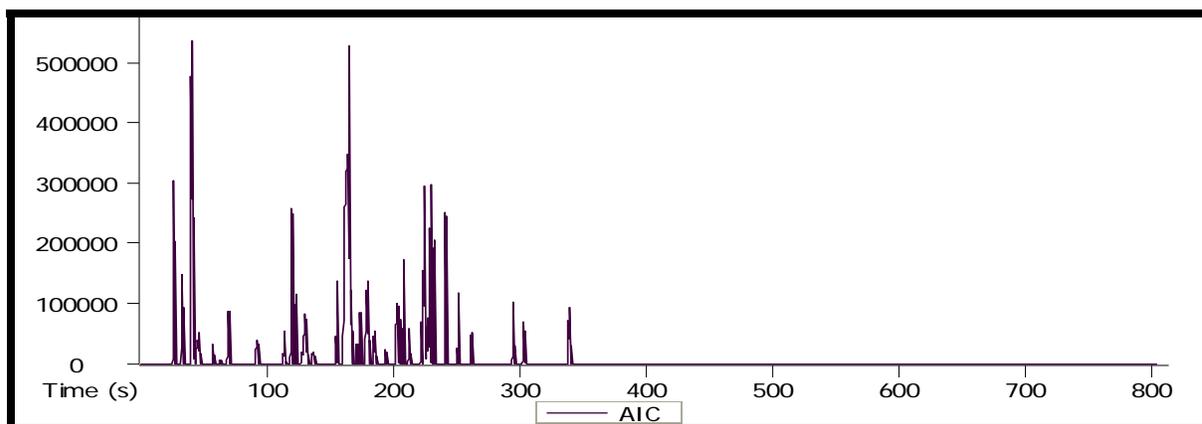


Figura 6.10. Cromatograma de la degradación de PEAD con aluminosilicato de relación Si/Al = 80.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
1	2-metilbutano	0.54379	C5H12	26.594	72
2	-----	2.1126	-----	27.394	-----
3	-----	1.0568	-----	33.194	-----
4	3-Pentanona	0.00213 24	C5H10O	33.794	86
5	4-metilciclopentano	5.3114	C6H10	40.794	82
6	3-metilhexano	0.49189	C7H16	44.494	100
7	cis-1,3-dimetilciclopentano	1.7104	C7H14	47.094	98
8	4-metilenheptano	0.15394	C8H16	57.894	112
9	3-metil-2,4-Hexadieno	1.3853	C7H12	63.594	96
10	1,3,5-Cicloheptatrieno	5.5047	C7H8	69.694	92
11	4-Hepten-1-ol	2.3836	C7H14O	70.594	114
12	2,3-dimetil-1,4-Hexadiene	0.33054	C8H14	71.994	110
13	2,4-Octadieno	1.9665	C8H14	91.994	110
14	4-metil-2-propilfurano	0.15523	C8H12O	113.994	124
15	1-metil-2-propil-ciclopentano	0.090066	C9H18	114.994	126
16	5-metil-1,6-heptadien-3-ino	5.6852	C8H10	118.694	106
17	4,4-Dimetilcicloocteno	1.1968	C10H18	120.194	138

Tabla 6.9. Compuestos generados de la degradación de PEAD con aluminosilicato de relación Si/Al=80.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
18	5,5-dimetil-1,3-Heptadieno	0.4655	C9H16	120.494	124
19	4-metil-2-propilfurano	0.99166	C8H12O	123.194	124
20	2-metil-3-Octino	4.4753	C9H16	130.794	124
21	2-etiliden-1,1-dimetilciclopentano	0.487	C9H16	136.794	124
22	2,4-Nonadiino	0.98489	C9H12	153.194	120
23	1-etil-2-metilbenceno	1.9125	C9H12	155.894	120
24	1,2,3-trimetilbenceno	9.505	C9H12	164.994	120
25	Decano	11.729	C10H22	165.694	142
26	trans-3-metil-6-(1-metiletil)-ciclohexeno	0.46889	C10H18	167.194	138
27	5-etil-2,4-dimetil-2-Hepteno	0.29534	C11H22	171.694	154
28	1-etil-4-metilbenceno	0.4138	C9H12	174.394	120
29	4-etil-1,4-dimetil-2-Ciclohexen-1-ol	1.9724	C10H18O	178.794	154
30	2-metilbutilidenciclopentano	2.5414	C10H18	179.694	138
31	1-etenil-2-metilbenceno	2.2928	C9H10	180.194	118
32	1-etil-2,4-dimetilbenceno	2.6581	C10H14	185.794	134
33	Desconocido	0.12455	-----	192.894	-----
34	1-metilpropilbenceno	0.74442	C10H14	194.394	134
35	4-etil-1,2-dimetilbenceno	5.9514	C10H14	203.694	134
36	2-Undecino	0.34944	C11H20	206.594	152
37	Undecano	1.255	C11H24	208.594	156
38	1-nitroetilbenceno	0.52542	C8H9NO2	212.794	151
39	Ácido benzoico	0.10243	C13H22O3Si2	222.194	282
40	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	2.6147	C11H16	224.994	148
41	2-etenil-1,4-dimetilbenceno	2.1056	C10H12	227.394	132
42	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	1.9618	C11H16	229.994	148
43	1-metil-4-(2-metilpropil)-benceno	2.3202	C11H16	232.494	148
44	2-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	1.905	C11H16	241.794	148
45	Dodecano	1.5273	C12H26	251.794	170
46	2,4-dimetil-1-(1-metilpropil)-benceno	0.92321	C12H18	262.094	162
47	Benzocicloheptatrieno	1.7695	C11H10	295.294	142
48	1,2,3,4-tetrahidro-2,7-dimetilnaftaleno	2.3463	C12H16	303.694	160
49	1,7-dimetilnaftaleno	2.1996	C12H12	339.694	156

Tabla 6.9. (Continuación) Compuestos generados de la degradación de PEAD con aluminosilicato de relación Si/Al=80.

Todos los productos tenían características similares, se evaporaban en un tiempo corto, presentando el olor característico de la gasolina y una ligera coloración amarillenta. En la Figura 6.10 se muestra el cromatograma del producto de degradación del PE utilizando un aluminosilicato con una relación Si/Al=80.

Número de carbonos	Área relativa. (%)
C-5	0.5459224
C-6	5.3114
C-7	11.47589
C-8	9.80849
C-9	20.626856
C-10	29.330609
C-11	10.40614
C-12	6.99641
C-13	0.10243

Tabla 6.10. Porcentaje de compuestos de degradación del PE agrupados por número de carbono para la relación Si/Al=80.

Para tener una mejor idea de lo que sucede, en el proceso de degradación, cuando se modifica la relación de Si/Al en la estructura de las zeolitas, se presenta a continuación la Tabla 6.11

RELACIÓN Si/Al	GRAMOS DE RESIDUOS	GRAMOS DEGRADADOS	% DE DEGRADACIÓN
17.5	0.27	0.63	70
30	0.52	0.38	42
80	0.68	0.22	24.5

Tabla 6.11. Datos experimentales de las degradaciones del PEAD.

La Tabla 6.11 da un panorama general de cómo la relación Si/Al juega un papel importante, ya que ésta determina el número de sitios ácidos que estarán presentes durante la degradación, así se observa que la relación de Si/Al =17.5 tiene mayor número de sitios ácidos, por ello la degradación fue mayor.

Con el fin de descartar que la estructura se modificara al cambiar la relación de Si/Al se realizaron estudios de rayos X, ver Figura 6.11 y 6.12, obteniendo como resultado que la estructura es la misma en ambos catalizadores correspondientes a ZSM-5.

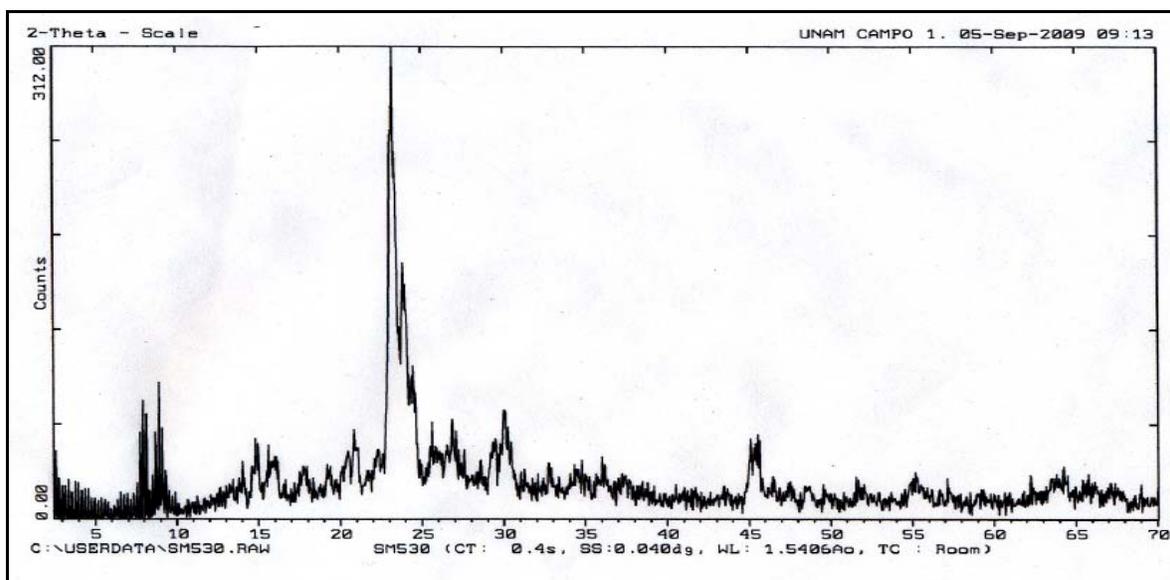


Figura 6.11 Difractograma del catalizador ZSM-5 Si/Al=30.

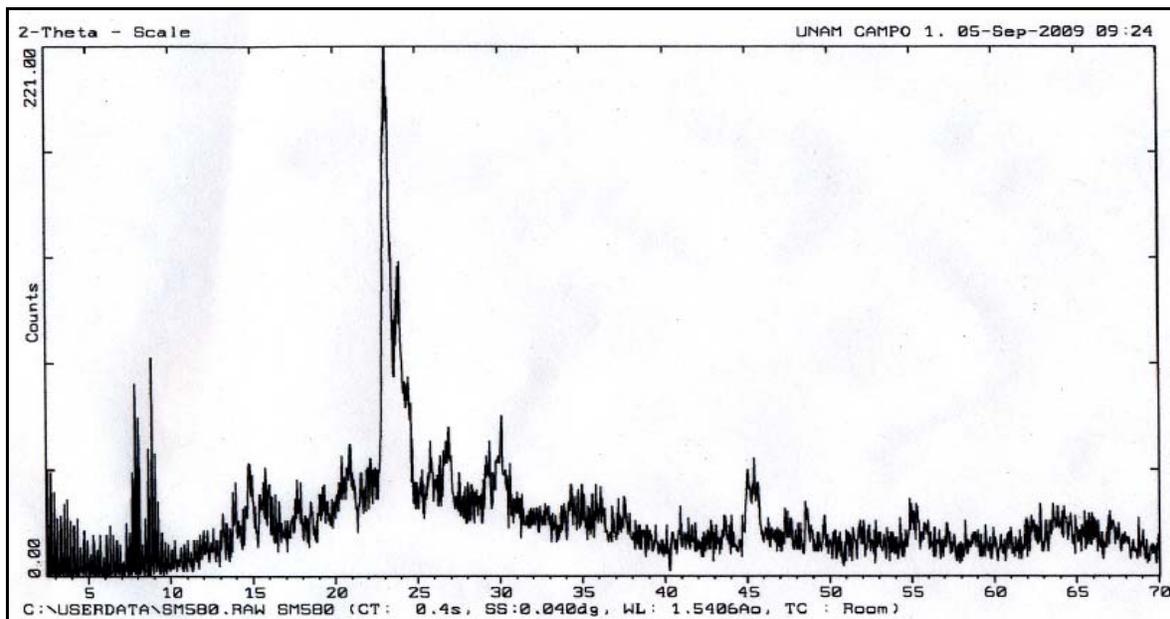


Figura 6.12 Difractograma del catalizador ZSM-5 Si/Al=80.

6.4. ANÁLISIS DE GASOLINAS COMERCIALES PREMIUM Y MAGNA.

Una de las formas de poder comparar los resultados de la degradación del PEAD, de manera directa, fue realizando un estudio similar a las gasolinas comerciales, para poder determinar el tipo de componentes que contenían. Se analizaron los dos tipos de gasolinas comerciales, Magna y Premium adquiridas en una de las tantas gasolineras de la Ciudad de México. Las gasolinas se analizaron en el mismo equipo que se utilizó para analizar los productos de degradación. El resultado fue muy similar en ambos casos, las sustancias estaban dentro del intervalo de C-5 hasta C-13 y algunos compuestos con un número de carbonos mayor.

6.4.1 GASOLINA PREMIUM.

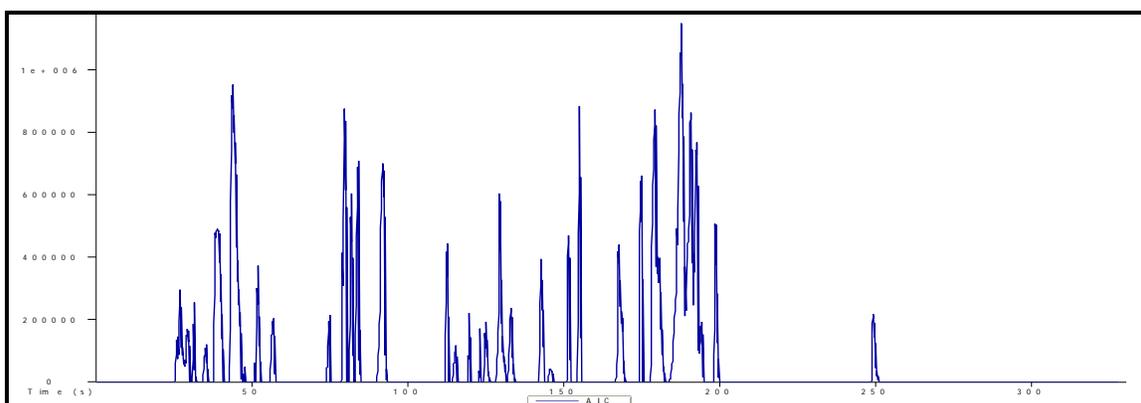


Figura 6.13. Cromatograma de la gasolina Premium comercial.

El cromatograma de la Figura 6.13, correspondiente a la gasolina Premium, muestra las señales de los 50 componentes que contenía. La Tabla 6.12 muestra todos los compuestos que constituyen la gasolina comercial Premium, y se puede observar que son muy semejantes a los obtenidos de la degradación del PE, estos compuestos se agruparon en la Tabla 6.13 en base al número de carbonos y esta agrupación permitirá realizar una mejor comparación con las tablas de la gasolina proveniente de la degradación del PE.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
1	desconocido	0.49138		25.793	
2	3-metil-1-buteno	0.65805	C5H10	26.693	70
3	3-Metil-3-oxoetanometanol	1.4059	C5H10O2	27.093	102
4	metilciclobutano	3.1299	C5H10	29.493	70
5	3-metil-2-buten-1-ol	0	C6H10O2	31.393	114
6	3,3,4,4-tetrametil-2-pentanona	0.25647	C9H18O	35.193	142
7	ácido propanoico	3.6684	C9H19BO2	38.393	170
8	desconocido	1.2666		39.593	
9	Benceno	9.0121	C6H6	43.693	78
10	1-eteniloxibuano	4.0721	C6H12O	45.093	100
11	1-bromo-3-metilbutano	1.9112	C5H11Br	46.093	150
12	2-metoxi-2-metilbutano	0.5448	C6H14O	46.893	102
13	heptano	1.7878	C7H16	51.493	100
14	ácido acético	1.7856	C9H13NO7	52.093	247
15	metilciclohexanona	0.85345	C7H14	56.893	98
16	2-t-butil-3,5-dimetil-imidazolidin-4-ona	1.4952	C9H18N2O	74.793	170
17	3-etil-4-metil-2-penteno	0.39722	C8H16	75.293	112
18	3-etil-2,2-dimetilpentano	0.69962	C9H20	76.293	128
19	octano	2.4593	C8H18	79.693	114
20	1,2-dimetilciclohexano	0.61087	C8H16	80.193	112
21	2,2,3,3-tetrametilpentano	0.41244	C9H20	81.593	128
22	1,3-dimetil-trans-ciclohexano	1.3812	C8H16	82.093	112
23	2,3,5-trimetilhexano	1.5362	C9H20	84.093	128
24	3,5-dimetilheptano	4.1719	C9H20	91.893	128
25	etilciclohexano	3.9859	C8H16	92.393	112
26	2,2,7,7-Tetrametiloctano	0.7078	C12H26	112.593	170
27	1-Etil-4-metilciclohexano	0.15335	C9H18	115.393	126
28	nonano	1.4472	C9H20	119.993	128
29	1-etil-2-metilciclohexano	1.2774	C9H18	123.093	126
30	4-etil-2-metilhexano	1.498	C9H20	124.993	128
31	1-metiletilbenceno	2.5923	C9H12	129.593	120
32	2,6-dimetiloctano	1.4196	C10H22	133.093	142
33	propilbenceno	2.8784	C9H12	142.993	120
34	2,2,11,11-tetrametildodecano	2.2323	C16H34	145.893	226
35	3-etiliden-2-metil-1-hexen-4-ino	2.2321	C9H12	149.293	120
36	2,2,6-trimetiloctano	5.2844	C11H24	151.693	156
37	2,2,7,7-tetrametiloctano	3.864	C12H26	155.093	170
38	1-etil-2-metilbenceno	3.864	C9H12	155.293	120
39	2,2,3-trimetilnonano	1.1517	C12H26	167.793	170
40	metilbencenacetaldehido	0.55516	C9H10O	168.693	134
41	3-etiliden-2-metil-1-hexen-4-ino	1.4043	C9H12	174.893	120
42	tetradecano	4.2262	C14H30	179.393	198

Tabla 6.12. Compuestos que constituyen la gasolina Premium.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
43	1-etnil-2-metilbenceno	1.251	C9H10	180.993	118
44	3-metilnonano	5.8183	C10H22	187.893	142
45	1-metil-2-propilbenceno	0.7954	C10H14	190.193	134
46	1-metil-2-(1-metiletil)-benceno	2.3015	C10H14	191.093	134
47	2,6-dimetilheptadecadeno	2.1961	C19H40	192.693	268
48	metilbencenacetaldehido	0.25166	C9H10O	194.293	134
49	2,2,11,11-tetrametildodecano	1.9422	C16H34	198.793	226
50	4-fenilbut-3-en-1-ino	0.66187	C10H8	249.493	128

Tabla 6.12. (Continuación) Compuestos que constituyen la gasolina Premium.

Número de carbono	Área relativa (%)
C-5	7.10505
C-6	13.629
C-7	2.63905
C-8	8.83449
C-9	33.4307
C-10	10.99667
C-11	5.2844
C-12	5.7235
C-14	4.2262
C-16	4.1743
C-19	2.1961

Tabla 6.13. Porcentaje de compuestos por número de carbono de la gasolina Premium.

6.4.2 GASOLINA MAGNA.

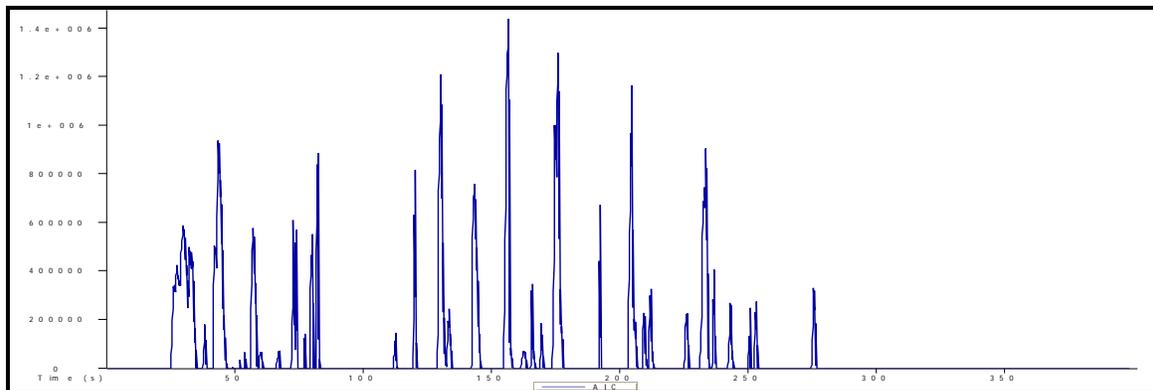


Figura 6.14. Cromatograma de la gasolina Magna comercial.

La gasolina Magna es una de las más consumidas por su bajo costo y en la Tabla 6.14 se muestran cada componente que la constituye. En el análisis de esta gasolina se observó que contenía 50 componentes señalizados en la Figura 6.14. Los compuestos que conforman la gasolina Magna van desde C-5 hasta C-13, presentando mucha semejanza con las tablas que agrupan a los compuestos por número de carbonos resultantes de la degradación del PEAD, Tabla 6.15.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
1	Desconocido	0.43779		25.947	
2	Desconocido	2.1157		27.547	
3	Metilciclobutano	3.9052	C ₅ H ₁₀	29.547	70
4	ácido butanoico	1.0842	C ₈ H ₁₆ O ₂	30.847	144
5	2-metoxi-2-metilpropano	3.0602	C ₅ H ₁₂ O	32.747	88
6	2,2,3-trimetilnonano	1.731	C ₁₂ H ₂₆	34.147	170
7	2,2-dimetilpropanol	0.46888	C ₅ H ₁₀ O	35.347	86
8	anhidrido-2,2-Dimetilpropanoico	0.68941	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	38.247	186
9	1-metilciclopenteno	1.4989	C ₆ H ₁₀	42.047	82
10	2-propiltetrahidrofurano	0.27843	C ₇ H ₁₄ O	42.847	114
11	Benceno	8.4201	C ₆ H ₆	43.747	78
12	3-metilpirrolidina	3.3848	C ₅ H ₁₁ N	45.247	85
13	2,2-Dietilbutilaldehido	1.1788	C ₈ H ₁₆ O	49.647	128
14	1,2-dimetilciclopentano	0.54845	C ₇ H ₁₄	50.247	98
15	Propilhidrazona	0.73387	C ₅ H ₁₂ N ₂	51.347	100
16	2,3-Dimetil-1,4-pentadieno	0.44975	C ₇ H ₁₂	54.047	96
17	ácido fórmico	0.0080388	C ₄ H ₆ O ₂	55.547	86
18	Metilciclohexano	1.2969	C ₇ H ₁₄	56.647	98
19	Desconocido	5.4512		57.047	
20	(3R)-(+)-3-Acetamidopirrolidina	0.94607	C ₆ H ₁₂ N ₂ O	59.947	128
21	1-yodotetradecano	1.6095	C ₁₄ H ₂₉ I	66.847	324
22	2-metilhexano	1.1732	C ₇ H ₁₆	72.547	100
23	1,2,4-trimetilciclopentano	0.1612	C ₈ H ₁₆	73.047	112
24	3,6-dimetiloctano	1.6287	C ₁₀ H ₂₂	73.847	142
25	1,2,3-trimetilciclopenteno	0.31057	C ₈ H ₁₄	77.647	110
26	Octano	3.6252	C ₈ H ₁₈	80.047	114
27	1,3-dimetil-trans-ciclohexano	2.2624	C ₈ H ₁₆	82.247	112
28	2,2,4,6,6-pentametilheptano	0.051919	C ₁₂ H ₂₆	112.647	170
29	Nonano	1.0238	C ₉ H ₂₀	120.247	128
30	3-etiliden-2-metil-1-hexen-4-ino	4.9248	C ₉ H ₁₂	130.347	120
31	2,6-dimetiloctano	1.1432	C ₁₀ H ₂₂	133.347	142

Tabla 6.14. Compuestos que constituyen la gasolina Magna.

MUESTRA	NOMBRE	% ÁREA	FÓRMULA	TIEMPO (s)	P.M.
32	1-Bromo-2-benciloxybenceno	6.9281	C13H11BrO	143.547	262
33	3-etiliden-2-metil-1-hexen-4-ino	5.3811	C9H12	156.747	120
34	1,2,3-trimetilbenceno	3.7516	C9H12	163.247	120
35	Decano	2.5918	C10H22	165.947	142
36	1-metilpropilbenceno	0.35499	C10H14	169.647	134
37	2,2-dimetiloctano	2.4692	C10H22	174.747	142
38	1-metiletilbenceno	4.1815	C9H12	176.247	120
39	1-metil-2-(1-metiletil)-benceno	2.0531	C10H14	192.547	134
40	1-metil-3-(1-metiletil)-benceno	4.2869	C10H14	204.947	134
41	2,6,10,14-tetrametilheptadecano	0.50206	C21H44	209.647	296
42	2-etil-1,3-dimetilbenceno	0.60863	C10H14	212.147	134
43	1-metil-4-(1-metilpropil)-benceno	0.6178	C11H16	226.247	148
44	2,3-dihidro-4-metil-1H- indeno	2.0325	C10H12	232.947	132
45	Desconocido	1.7733	C6H9NO3	233.847	143
46	1,3-dietil-5-metilbenceno	1.0282	C11H16	236.847	148
47	1-metil-4-(1-metilpropil)benceno	0.61878	C11H16	243.247	148
48	4-fenilbut-3-en-1-ino	1.9815	C10H8	251.047	128
49	1,4-dimetil-2-(1-metiletil)-benceno	2.2127	C11H16	253.047	148
50	2,3-dihidro-4,7-dimetil-1H-indeno	1.024	C11H14	275.947	146

Tabla 6.14. (Continuación) Compuestos que constituyen la gasolina Magna.

Número de carbono	Área relativa (%).
C-5	11.55295
C-6	12.63837
C-7	3.74673
C-8	8.62237
C-9	19.2628
C-10	19.83993
C-11	5.50148
C-12	1.782919
C-13	6.9281
C-14	1.6095
C-21	0.50206

Tabla 6.15. Porcentaje de compuestos por número de carbono de la gasolina Magna.

Las Tablas en las que se agrupan los compuestos por número de carbono para las diferentes gasolinas (Magna, Premium y productos de degradación), permiten observar la gran semejanza existente entre los productos de degradación y las gasolinas que actualmente ocupan los automóviles para su funcionamiento. La mayor similitud en todos los casos es que los compuestos generados de la degradación se encuentran en un intervalo semejante en cuanto al número de carbonos, con los compuestos que constituyen a las gasolinas comerciales (C-5 a C-14), de éstos, los que se encuentran en mayor porcentaje son C-6 junto con los que están en el intervalo de C-8 hasta C-11 en casi todos los casos.

6.5 PURIFICACIÓN DEL CATALIZADOR.

El catalizador se purificó por calcinación, se llevó a 800°C durante una hora. Para analizar si sufría alguna modificación en su estructura después de la calcinación, se realizaron estudios de rayos X después de haberlo purificado, ver Figura 6.15. La estructura del catalizador es la misma, es decir, una vez purificado se realizó la comparación del difractograma del catalizador puro (Figura 6.16) con el difractograma del catalizador purificado después de haber sido utilizado en el proceso catalítico.

Los dos difractogramas se colocan juntos para poder comparar las señales emitidas del catalizador y asegurar que la estructura no sufre cambios. Esto es un indicativo de que el catalizador se puede utilizar nuevamente en otro proceso de degradación, además de que la purificación se realiza de manera exitosa a la temperatura propuesta ya que no existe ningún otro tipo de señal después de la purificación.

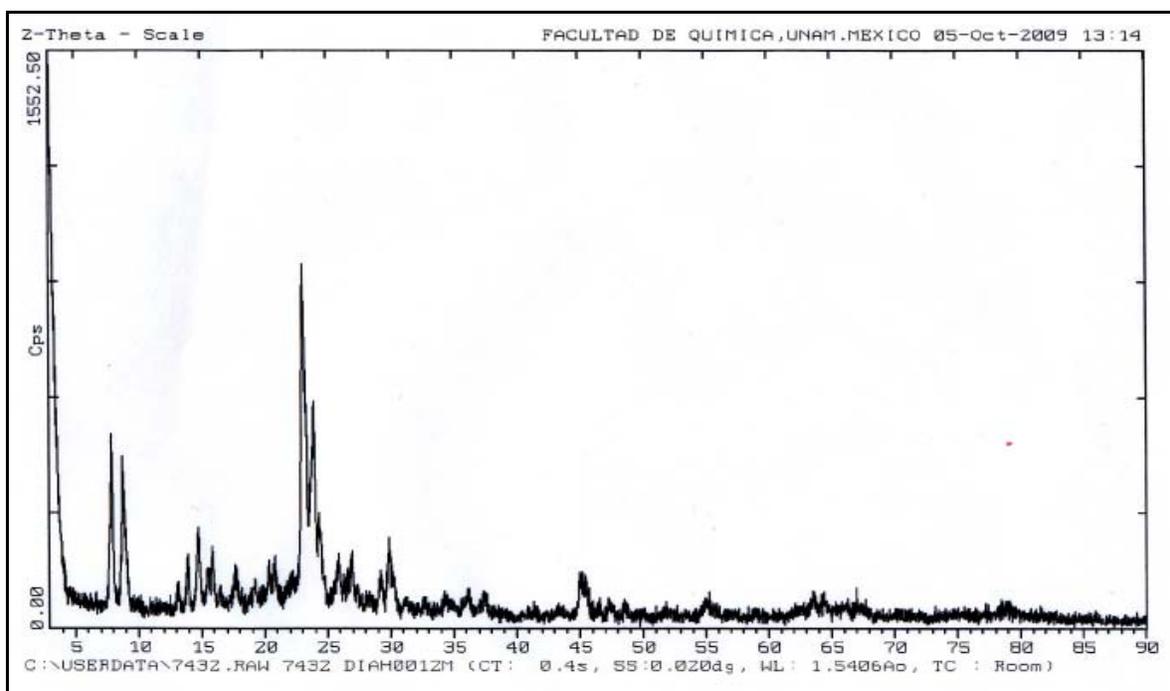


Figura 6.15. Difractograma del catalizador ZSM-5 después de la purificación.

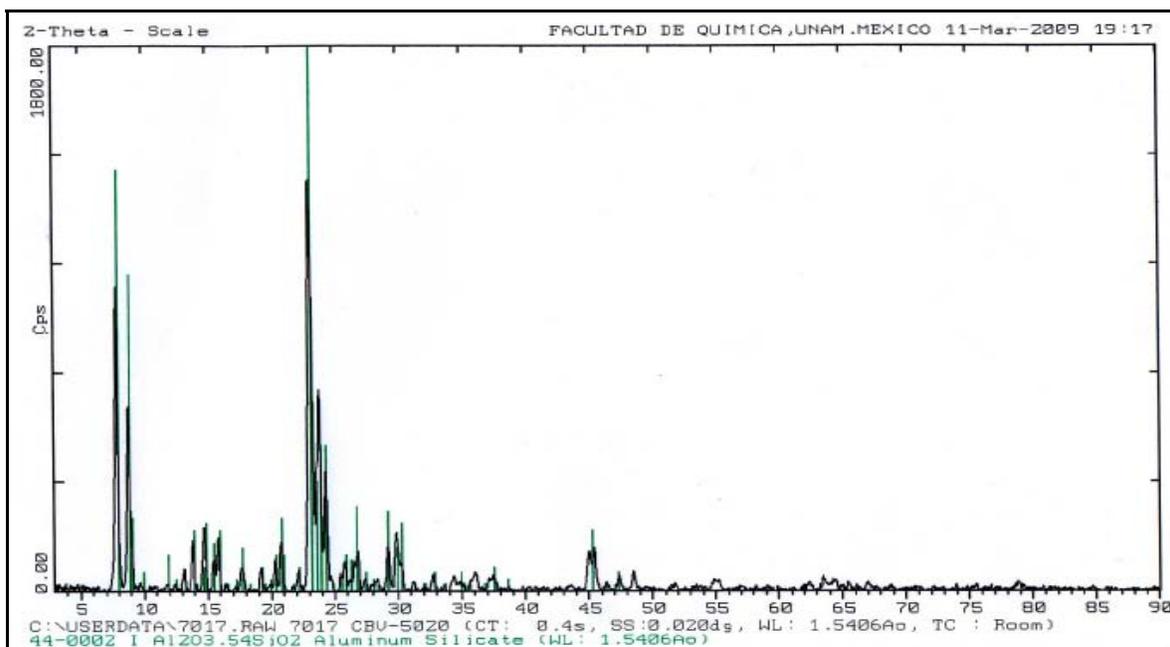


Figura 6.16 Difractograma del catalizador ZSM-5 puro.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

La degradación del PEAD se realizó mediante catálisis heterogénea en presencia de un catalizador del tipo ZSM-5 que resultó tener una gran eficiencia y selectividad durante el proceso de degradación. Los productos de degradación fueron sustancias con características combustibles parecidas a las gasolinas comerciales. Las gasolinas comerciales se asemejan demasiado en su composición a las gasolinas producidas en el laboratorio con la degradación del polietileno, este hecho indica que se trabajó adecuadamente y se está enfocando el camino para la producción de gasolinas a partir de desechos, ya que si comparamos las tablas en donde se clasifican los compuestos por el número de carbonos, no se observa una variante muy marcada, porque todas las gasolinas están dentro de un intervalo con respecto al número de carbonos, desde C-5 hasta C-14.

La degradación del PEAD a través de aluminosilicatos sintéticos ha permitido crear un método eficaz para la utilización y el reciclaje de desechos poliméricos como el PE, con el fin de aprovechar las características energéticas de este tipo de materiales, este hecho es solo una de las aportaciones hacia la investigación, ya que se pudo aminorar tiempos en cuanto a la activación del catalizador, que en trabajos anteriores era de hasta ocho horas. El utilizar polietileno que ha tenido un proceso industrial es una aportación de este trabajo, ya que los artículos consultados utilizaban polietileno puro, sintetizado en el laboratorio, así el material no presentaba todos los estabilizantes que se le adicionan durante el proceso industrial.

Como perspectivas de este trabajo se puede seguir una línea de investigación en donde se utilice un reactor que permita controlar la presión dentro del sistema,

con el fin de encontrar condiciones de reacción en donde se pueda minimizar el número de compuestos y tratar de obtener uno de éstos en mayor porcentaje.

Este trabajo demuestra que la degradación del polietileno para la obtención de gasolinas puede ser una alternativa para generar combustibles a macroescala, por ello, sería bueno diseñar un sistema más grande que permita tener un proceso continuo y obtener cantidades mucho mayores de combustible, para así, poder realizar las pruebas directamente en los motores de combustión interna, como los que usan los automóviles en la actualidad.

BIBLIOGRAFÍA

- 1- Rodríguez Ferdinand, "Principios de Sistemas Poliméricos", edit. El Manual Moderno S.A. de C.V., 1984, México D.F.
- 2- Isabel C. Nieves, Gabriela Batelho, Ana V. Machado, Patricia Rebelo. "Catalytic Degradation of polyethylene: An Evaluation of the Effect of Dealuminated "Y" Zeolites using thermal analysis." *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 5-9.
- 3- Bosch Pedro. "La Zeolita: Una Piedra que Hierve". 2ª, edit. Fondo de Cultura Económica, 1997, México.
- 4- Ruren Xu, Wengin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiesheng Chen. "Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials Synthesis and Structure", edit. John Wiley & Son, 2007, Asia.
- 5- Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (www.semarnat.gob.mx) "Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos 2009-2012".
- 6- Gaceta Oficial del Distrito Federal. No. 656, 18 de agosto de 2009.
- 7- www.jornada.unam.mx. "Desde hoy, veto a bolsas de plástico" Miércoles 19 de agosto de 2009, Gabriela Romero Sánchez.
- 8- www.eluniversal.com.mx. "Prohíben a comercios dar bolsas de plástico ALDF exige al gobierno capitalino a apoyar a productores para sustituir materiales", Miércoles 18 de marzo de 2009, Ella Grajeda.
- 9- Enciclopedia del Plástico, edit. IMPI México, 1997, México.
- 10- Joseph C. Salamone. "Concise Polymeric Materials Encyclopedia" edit. CRC Press, 1999, New York.
- 11- Instituto Nacional de Ecología. (www.ine.gob.mx)
- 12- Paul C. Painter, Michael M. Coleman. "Fundamentals of Polymer Science an Introductory Text." edit. Technomic Publishing Company, Inc., 1994, USA.
- 13- Paul C. Hiemenz, Timothy P. Lodge. "Polymer Chemistry" 2ª, edit. CRC Press, 2007, New York.

- 14- Barcelo R. José, "Diccionario Terminológico de Química", 2^a, edit. Alhambra S.A., 1976, España.
- 15-Kirk Raimundo E., "Enciclopedia de Tecnología química", Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, 1962, México.
- 16- Charles E. Carraher Jr., "Polymer Chemistry and Introduction", edit. Marcel Dekker Inc., 1996, USA.
- 17-Rubin Irvin I. "Handbook of plastic Materials and Technology", edit. John Wiley & Son Inc., 1990, New York.
- 18-Breck Donald W. "Zeolites Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use", edit. John Wiley & Son Inc., 1974, USA.
- 19- A.A. Garforth, Y.H. Lin, P.N. Sharratt, J. Dwyer. "Production of Hydrocarbons by Catalytic Degradation of High Density Polyethylene in a Laboratory Fluidized-bed Reactor". Applied Catalysis A: General 169 (1998) 331-342.
- 20-S. Ali, A.A. Garforth, D.H. Harris, D.J. Rawlence, Y. Uemichi. "Polymer Waste Recycling Over "Used" Catalysts" Catalysis Today 75 (2002) 247–255.
- 21-Zhang Zhibo, Suehiro Nishio, Yoshio Morioka, Akifumi Ueno, Hironobu Ohkita, yoshio Tochiara, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta. "Thermal and Chemical Recycle of Waste Polymers". Catalysis Today 29 (1996) 303-308.
- 22- Hernández Ma. Del Remedio, Gómez Amparo, García Ángela N., Agulló Javier, Marcilla Antonio. "Effect of the Temperature in the Nature and Extension of the Primary and Secondary Reactions in the Thermal and HZSM-5 Catalytic Pyrolysis of HDPE". Applied Catalysis A: General 317 (2007) 183-194.
- 23- A. Garforth, S. Fiddy, Y.H. Lin, A. Ghanbari-Siakhali, P.N. Sharratt, J. Dwyer. "Catalytic Degradation of High Density Polyethylene: An Evaluation of Mesoporous and Microporous Catalysts Using Thermal Analysis" Thermochemica Acta 294 (1997) 65-69.
- 24-M. Azhar Uddin, Yusaku Sakata, Akinori Muto, Yoshitaka Shiraga, Kazuo Koizumi, Yasufumi Kanada, Katsuhide Murata. "Catalytic Degradation of

Polyethylene and polypropylene Into Liquid Hydrocarbons with Mesoporous Silica". *Microporous and Mesoporous Materials* 21 (1998) 557-564.

- 25- K. H. Lee. "Composition of Aromatic Products in the Catalytic Degradation of the Mixture of Waste Polystyrene and High Density Polyethylene Using Spent FCC Catalyst". *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 1284-1289.
- 26- Karishma Gobin, Manos George, "Polymer Degradation to Fuels Over Microporous Catalysts as a Novel Tertiary Plastic Recycling Method". *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 267-279.
- 27- J. Weitkamp, L. Puppe, "Catalysis and Zeolites Fundamentals and Applications", edit. Springer, 1999, Germany.
- 28- Imelik Boris, Vedrine Jaques C., "Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid and Material", edit. Plenum Press, 2007, New York.
- 29- Secretaría de Transporte y Vialidad. www.setravi.df.gob.mx, agosto de 2009.
- 30- Procuraduría Federal del Consumidor. www.profeco.gob.mx, "Magna o Premium, la diferencia no solo radica en el precio", Giovanni Rueda, 27 de marzo de 2006.
- 31- Petróleos Mexicanos. (www.pemex.com).
- 32- Marc de Graet, E. Michael, "Structure of Materials. An Introduction to Crystallography Diffraction and Symmetry", edit. Cambridge University Press, 2007, Cambridge.