



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

"Degradación de Polietileno de Alta Densidad con Óxidos Metálicos como Catalizador"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

OSCAR EDUARDO GONZÁLEZ FERNÁNDEZ

ASESORA: M. EN C. MARIA DEL ROSARIO RODRÍGUEZ HIDALGO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE TEMÁTICO.

GLOSARIO	6
PROLOGO	8
INTRODUCCIÓN	10
CAPÍTULO I. POLÍMEROS.	12
Los polímeros en la antigüedad.	12
Definición de polímero.	16
Clasificación de los polímeros.	18
Según su origen.	19
Según su mecanismo de polimerización.	19
Según su composición química.	20
Según sus aplicaciones.	21
Según comportamiento ante la temperatura.	21
CAPÍTULO II. POLIETILENO.	24
Historia del polietileno.	24
Tipos de polietileno.	26
Consideraciones generales.	28
Estructura química.	28
Estructura física del sólido.	30
Propiedades del polietileno de alta densidad.	31
Polimerización de PEAD	33

CAPÍTULO III. IMPACTO AMBIENTAL.	36
El problema de la contaminación en México.	38
Reciclaje	49
CAPITULO IV. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	52
Datos históricos sobre catálisis.	52
Componentes de un catalizador heterogéneo.	54
Catálisis heterogénea.	57
Síntesis de catalizadores heterogéneos.	60
Caracterización de catalizadores heterogéneos	60
Análisis químico del sólido.	61
Técnicas estructurales.	61
Espectroscopias ópticas.	62
Morfología y microestructura.	63
Importancia de los catalizadores heterogéneos.	63
CAPÍTULO V. ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALIZADORES.	66
Definición de óxido metálico.	67
Propiedades de los óxidos metálicos.	67
Importancia tecnológica de las superficies de óxidos metálicos.	68
Consideraciones en el estudio de las superficies de óxidos.	70
Catalizadores mixtos.	72
Características mecanísticas de reacciones catalizadas por óxidos.	73
Métodos de síntesis.	74

Catalizadores soportados.	76
CAPÍTULO VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	77
Material y Reactivos.	77
Preparación de las muestras.	77
Síntesis del catalizador.	78
Reactor y horno.	80
Procedimiento experimental	81
CAPÍTULO VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	82
Caracterización del catalizador.	82
Caracterización del producto de reacción.	89
Mecanismo de degradación del PEAD	102
CONCLUSIONES.	107
BIBLIOGRAFÍA.	109
ANEXO A.	115
ANEXO B.	117

OBJETIVO GENERAL.

Llevar a cabo la degradación de polietileno de alta densidad de desecho, mediante óxidos metálicos como catalizadores con el fin de encontrar una alternativa a los procesos existentes de tratamiento de desechos plásticos, dañinos al medio ambiente.

OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Preparar el Compuesto Catalítico Zinc - Aluminio (CCZA), mediante una reacción de oxidación, para que éste actúe como catalizador en la reacción de degradación del Polietileno de Alta Densidad (PEAD).
2. Establecer las condiciones para la activación del CCZA con el fin de hacer más eficiente la síntesis del mismo y determinar la influencia del tratamiento térmico del catalizador en la degradación del PEAD.
3. Caracterizar por medio de Difracción de rayos X el CCZA para determinar el compuesto obtenido y poder determinar sus propiedades y estructura probable.
4. Degradar muestras de PEAD de desecho utilizando CCZA como catalizador, con la ayuda de un reactor de lecho fluidizado desarrollado en el laboratorio experimental.
5. Analizar los productos obtenidos así como una muestra de gasolina Magna y Premium, para comparar el producto obtenido contra las gasolinas convencionales por medio de Espectrometría de Masas / Cromatografía de gases.

GLOSARIO DE TÉRMINOS.

CCZA:	Compuesto Catalítico Zinc – Aluminio
PEAD:	Polietileno de Alta Densidad
[HO(OCH ₂ CH ₂) ₈ OH]:	etilenglicol
[CH ₂ C(CH ₃)COOH]	ácido polimetacrilico
PVC:	Polivinilo de cloruro
PTFE:	Politetrafluoroetileno
PMMA:	Polimetilmetacrilato
PE:	Polietileno
PP:	Polipropileno
ABS:	Acrilonitrilo butadieno estireno
LDPE:	Low Density Polyethylene
HDPE:	High Density Polyethylene
LLDPE:	Lineal Low Density Polyethylene
-CH ₂ -:	metileno
bar:	unidad de presión = a un millón de barias, aprox igual a una atmósfera (1 atm), tiene su origen en « <i>báros</i> » (<i>βάρος</i>), que en griego significa «peso»
(-CH ₂ -CH ₂ -):	Polietileno
psi:	pound per square inch (libras por pulgada cuadrada)
Mpa:	Megapascal
PELBD:	Polietileno Lineal de Baja Densidad
TiCl ₄ :	Tetracloruro de titanio
PET:	Polietilen Tereftalato
PS:	Polisulfuros
Al(CH ₂ -CH ₃) ₃ :	Trietil aluminio
CrO:	Óxido de Cromo
Al ₂ O ₃ :	Óxido de Aluminio (III)
XXXII:	trigésimo segundo
Hab.:	habitantes
ZMVM:	Zona Metropolitana del Valle de México
Co.:	Corporation
a.C.:	antes de Cristo
B.E.T.	Brunauer-Emmet-Teller
SiC:	Carburo de Silicio
SiO:	Óxido de Silicio
Al ₂ O ₂ :	Óxido de Aluminio (II)
TiO ₂ :	Óxido de Titanio
ZnO:	Óxido de zinc
NiO:	Óxido de Níquel
MoO ₃ :	Óxido de Molibdeno
CoO:	Óxido de Cobalto
H ₂ S:	Sulfuro de Hidrógeno

I.R.:	Infrarrojo
V ₂ O ₃ :	Óxido de vanadio (III)
WO ₃ :	Óxido de wolframio
UV-Vis.:	Ultravioleta - Visible
Corp.:	Corporación
EUA:	Estados Unidos de América
FeO:	Óxido de hierro (II)
CuO:	Óxido de Cobre
Cr ₂ O ₃ :	Óxido de Cromo
Sb ₂ O ₃ :	Óxido de Antimonio
SnO ₂ :	Óxido de Estaño
Bi ₂ O ₃ :	Óxido de Bismuto
Fe ₂ O ₃ :	Óxido de hierro (III)
Tc:	Temperatura crítica
ZnO:	Óxido de zinc
O ²⁻	oxígeno atómico
µm:	micrometro
kV:	kilo volts
mA:	miliamperes
A:	Amperes
R.T.:	Tiempo de Retención
ppm:	partes por millón
Å:	Armstrongs
EM:	Espectrometría de Masas
CG:	Cromatografía de Gases
ppb:	partes por billón
ppt:	partes por trillón
ppq:	partes por cuatrillón

Prólogo.

El desarrollo de la presente tesis se llevó a cabo en dos partes; la primera parte, el desarrollo experimental en el laboratorio de Físicoquímica del edificio de Investigación y Estudios de Posgrado de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1. La segunda parte, el análisis y caracterización de los productos obtenidos mediante la Difracción de Rayos X de polvos en el laboratorio de Difracción de Rayos X de la sección de Física de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y el posterior análisis del producto de reacción en el Laboratorio de Espectrometría de Masas, USAI de la Facultad de Química, UNAM.

Este trabajo surgió de la inquietud por el creciente problema de la contaminación ambiental en especial de la generación de residuos de origen plásticos, el cual es tema de investigación de la M. en C. María del Rosario Rodríguez por lo que nos dedicamos a investigar sobre catalizadores que fueran económicos y de fácil acceso y fue por ello que se sugirió la posibilidad de sintetizar un catalizador a base de óxidos metálicos.

Se espera que ésta tesis sea de ayuda a futuros proyectos de investigación sobre degradación de polímeros, síntesis de catalizadores inorgánicos y la obtención de combustibles alternativos a las gasolinas convencionales.

Este se trata de un trabajo pionero en México, sin embargo tiene un gran potencial pues las variables son variadas en la investigación de degradación de Polietileno de Alta Densidad con ayuda de catalizadores inorgánicos como son los óxidos metálicos. A su vez queda un amplio camino por recorrer en cuestión de las aplicaciones prácticas de el producto de reacción el cual se espera pueda llegar algún día a sustituir a las gasolinas actuales.

Se agradece el apoyo del señor Draucin Jiménez Celi, encargado del taller de soplado de vidrio por la construcción del material de vidrio del reactor, de la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por la facilidad en la utilización del equipo de Difracción de Rayos X en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán así como el apoyo y asesoría brindados por parte de la Dra.

Georgina Duarte Lisci (Responsable del área) y de la QFB Margarita Guzmán (Analista) del Laboratorio de Espectrometría de Masas, USAI de la Facultad de Química, UNAM para la realización de los estudios de espectrometría de masas y cromatografía de gases, al Dr. Luis Vicente Hinestroza por el apoyo al acceso de los equipos de caracterización de la USAI-CU-UNAM, pero en especial a la M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo por la asesoría y el apoyo brindado en la investigación y realización de cada una de las fases de este proceso.

INTRODUCCIÓN

Recientemente, con el incremento en el uso de plásticos, el tratamiento de los residuos plásticos ha tomado una importancia creciente especialmente desde el punto de vista de la reutilización de los recursos fósiles y en el cuidado del medio ambiente. La degradación térmica de los desechos plásticos en combustibles es uno de los más promisorios métodos dentro de varios tratamientos a desechos plásticos y métodos de reciclaje.

Los desperdicios municipales constan de una mezcla de plásticos tales como el Polietileno, Polipropileno, Polietilentereftalto, Policloruro de Vinilo, etc., Las dañinas sustancias producidas por la simple incineración de estos desechos plásticos, provocan serios problemas socio-ambientales, por lo que es necesario un tratamiento alternativo que disminuya los daños ambientales y al mismo tiempo produzca compuestos que puedan ser utilizados.

El consumo de polímeros en Europa en un periodo de dos años aumento un 6%, lo que resulta en un incremento en un 5% de los residuos plásticos, los cuales son en su mayoría eliminados en rellenos sanitarios o por incineración. Esto causa severos problemas ambientales debido a la inactividad química y a la contaminación. El reciclaje químico de plásticos se ha convertido en el método más atractivo para la recuperación ecológica de los residuos sólidos.

El polietileno, todos los tipos de éste, es el residuo plástico mayormente generado; al ser un polímero de adición, no puede ser reciclado por solvólisis (hidrólisis y alcoholólisis respectivamente). En consecuencia, los estudios en éste tema se han dirigidos a la gasificación y a la pirolisis. Debido a que los contaminantes gaseosos, oleosos y sólidos generados durante la gasificación y al consumo parcial del polímero tratado, la pirolisis es el método mas comúnmente usado por diversos investigadores. Sin embargo la pirolisis térmica del polietileno, requiere de altas temperaturas, por encima de los 650° C, para generar considerables fracciones gaseosas; debido a la energía y a la separación requerida la pirolisis no es económicamente viable. (1)

Por otro lado como bien sabemos, el petróleo es un recurso natural no renovable, y sus derivados como la gasolina son una fuente de energía muy utilizada en nuestros tiempos, sin

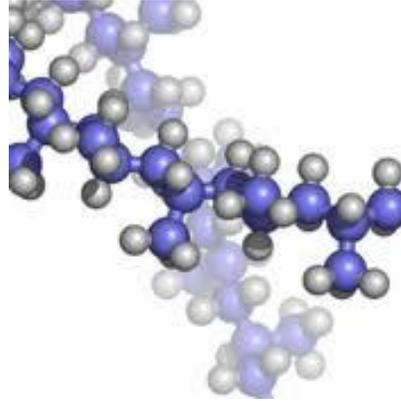
embargo el petróleo del que se obtiene la gasolina comienza a escasear y definitivamente llegará el momento en que ésta se agote, y de la degradación de polímeros se obtiene una mezcla de hidrocarburos similares a las gasolinas comerciales.

Uno de los objetivos de este trabajo es investigar la viabilidad de una nueva forma de combustibles a partir de desechos contaminantes para el medio ambiente.

En este estudio se lleva a cabo la degradación de muestras de desecho de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) el cual como constituye uno de los mayores contribuidores en el problema ambiental que se tiene hoy en día con la generación de residuos sólidos. Para ello se ha propuesto un proceso catalítico para la degradación plástica usando un catalizador heterogéneo a base de óxidos metálicos soportados con el fin de disminuir la energía necesaria para la pirolisis.

Se estudió la degradación térmica del PEAD mediante el CCZA en un reactor de lecho fluidizado con atmosfera inerte (N_2). Una cantidad fija de un solo tipo de muestras plásticas fue cargada en el reactor para la degradación térmica. Los productos de la degradación fueron analizados mediante Espectrometría de Gases – Masas y el Compuesto Catalítico mediante Difracción de Rayos X.

CAPÍTULO I. POLÍMEROS.



LOS POLÍMEROS EN LA ANTIGÜEDAD.

En la antigua Grecia se clasificaba todo el material como animal, vegetal o mineral. Los alquimistas dieron mucha importancia a los minerales, mientras que los artesanos medievales se la daban a los materiales vegetales y animales. Todos son en su mayoría polímeros y son importantes para la vida tal y como la conocemos.

Los primeros seres humanos aprendieron a procesar, teñir y tejer fibras proteicas naturales, como la lana y la seda y fibras de hidratos de carbono, como el lino y el algodón. Antiguas civilizaciones, como la azteca, utilizaban caucho (*Hevea brasiliensis*) para fabricar artículos elásticos o impermeabilizar tejidos. En la Figura 1.1 se observa un polímero natural, el algodón.



Figura 1.1 Algodón, un polímero natural.

De los plásticos se ha dicho que son los primeros nuevos materiales que han aparecido en 3000 años, desde la época del descubrimiento de los metales. A pesar de que los polímeros naturales se han estado usando durante miles de años (desde que el ser humano descubrió que las fibras de seda, algodón y lino podían usarse para fabricar tejidos), la historia de los plásticos se remota a poco más de un siglo.

En 1828, Wöhler sintetizó urea a partir de compuestos inorgánicos sin embargo se lograban muy pocos avances puesto que los alquimistas de la época seguían intentando convertir los metales en oro. No existían mayores avances en el campo de la química orgánica sino hasta la década de 1850, cuando Kekulé desarrolló las técnicas de representación de fórmulas estructurales aceptadas hoy en día. (2).

Alrededor del año 1860, Alexander Parkes fabricó en Inglaterra el primer polímero natural modificado en bruto, utilizando fibra de celulosa extraída de la madera y tratándola con ácido nítrico. Su calidad era muy baja. En esa misma época, John W. Hyatt se enteró de que se ofrecía un premio a la persona que encontrara un material para reemplazar el marfil que se utilizaba para fabricar las bolas de billar, y decidió ponerse a investigar. En 1869 descubrió que mezclando el polímero descubierto por Parkes con alcanfor se obtenía un producto transparente, flexible y fácil de moldear. Ganó el premio y patentó el nuevo producto al que llamó celuloide. (3).

Sin embargo, los científicos dedicados a los polímeros manifestaron un talento especial para realizar descubrimientos empíricos antes de que esta ciencia se desarrollara. Así, mucho antes de que Kekulé desarrollara su técnica para escribir las fórmulas, Charles y Nelson Goodyear transformaron, el caucho del hevea; un material termoplástico pegajoso, en un elastómero de utilidad (caucho vulcanizado o un plástico termoestable (ebonita) calentándolo con cantidades pequeñas o grandes de azufre respectivamente.

El descubrimiento en 1859 de grandes cantidades de petróleo en los EE.UU. fue un hecho clave que condujo, años después, a que empezaran a sintetizarse polímeros a partir de las sustancias obtenidas en el refinado del petróleo.

De la misma manera Schönbein combinaba celulosa con ácido nítrico y Menard, en 1846, fabricaba coloidión disolviendo nitrato de celulosa producto de la reacción anterior en una mezcla de etanol y éter etílico. El coloidión, que se utilizó como líquido para engomar el tafetán, y también fue utilizado en la década 1860 como reactivo por Parks y Hyatt para obtener celuloide, fue el primer termoplástico artificial, el reactivo usado por Chardonnet para fabricar la seda artificial. Todos estos inventores, como los hombres primitivos, utilizaron un producto que se encontraba en la naturaleza para obtener un producto de mayor utilidad. Charles Goodyear transformó un material termoplástico y reblandecible al calor en un producto mucho menos sensible al calor utilizando azufre para formar un número relativamente pequeño de uniones de conexión o enlaces cruzados entre las moléculas de cadena larga del poliisopreno. Nelson Goodyear usó azufre para generar muchos enlaces cruzados entre las cadenas de poliisopreno de manera que el material no fuera ya termoplástico sin termoestable. Los termoplásticos son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse por el calor y volver a su estado inicial al enfriarse, mientras que los plásticos termoestables son polímeros de red tridimensional que no pueden moldearse por calentamiento. (4). En la Figura 1.2 se observa un polímero artificial, el nylon.

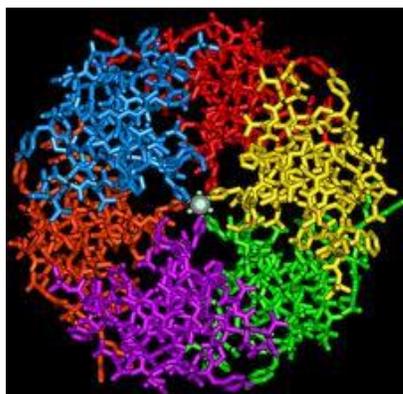


Figura 1.2 Nylon, un polímero artificial que pertenece al grupo de las poliamidas

Es interesante recalcar que los hermanos Goodyear convirtieron un elastómero termoplástico en un elastómero termoestable y en un plástico duro termoestable generando cantidades pequeñas o grandes de enlaces cruzados de azufre. Schönbein redujo el número de enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en la celulosa haciéndola reaccionar con ácido nítrico y mientras que ni la celulosa ni el dinitrato de celulosa son solubles en etanol o en éter

etílico, Menard pudo disolver el último de aquellos dos en una solución equimolar de esos dos disolventes. (5).

Sin embargo, puesto que nadie sabía en aquel entonces lo que era un polímero, nadie tenía una idea clara de los complicados cambios que se habían producido en las primeras obtenciones de caucho, plásticos y fibras utilizables. Aun hoy, algunos químicos orgánicos tienen dificultades para visualizar estas grandes macromoléculas. Hace más de un siglo, Graham acuñó el término “coloide” para los agregados de dimensiones entre 10^{-9} a 10^{-7} m. Desafortunadamente, el tamaño de muchos polímeros se sitúa en este intervalo pero es importante señalar que al contrario de los coloides, los polímeros son moléculas individuales cuyo tamaño no puede reducirse sin romper los enlaces covalentes que mantienen los átomos unidos en estas moléculas de cadena. En la Figura 1.3 se representa una aplicación del caucho.



Figura 1.3 Caucho

En 1860 se preparó un oligómero, polímero molecular muy bajo del etilenglicol al que se le asignó la estructura correcta $[\text{HO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}]$. Sin embargo, Fittig y Engelhorn asignaron una estructura cíclica incorrecta al ácido polimetacrílico $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}]$ que obtuvieron en 1880. Utilizando las leyes de Raoult y Van'tHoff, varios químicos obtuvieron pesos moleculares elevados para estos y otros polímeros lineales, pero como no podían imaginarse la existencia de las macromoléculas, concluyeron que la técnica de Raoult no era aplicable a la determinación del peso molecular de estas moléculas.

El primer polímero sintético fue fabricado por el químico americano Leo Baekeland en 1907, el cual le puso el nombre de baquelita. Era un material muy duro y moldeable, que se

obtenía calentando fenol con formaldehído. Este plástico todavía se usa hoy en día como aislante eléctrico. (6).

No fue sin embargo hasta el año 1920 cuando se comprendieron la estructura y la síntesis de los polímeros. El químico alemán Herman Staudinguer postuló la teoría de que los polímeros estaban constituidos por largas cadenas de la misma molécula repetida (monómero). Las llamó macromoléculas por que contienen la misma unidad repetida miles de veces. Staudinger recibió el premio Nobel por su trabajo en la química de los polímeros.

El periodo comprendido entre los años 1920 y 1940 se desarrollaron muchos nuevos polímeros sintéticos por ejemplo, el poliestireno en 1930, el polimetacrilato de metilo en 1933, el Nylon y el policloruro de vinilo en 1938 y el polietileno de baja densidad en 1939, entre otros. Fue durante este periodo cuando se acuñó la palabra plástico para referirse a estos productos fabricados por el hombre. (3).

El primer gran polímero de etileno fue descubierto en Inglaterra en 1933 durante un programa de investigaciones relacionadas con el efecto de presiones superiores a 1000 atm., sobre las reacciones químicas. Los primeros experimentos se hicieron en pequeñas autoclaves y por partidas, pero pronto se comprendió que la fabricación en gran escala sólo sería económica si pudiera idearse un procedimiento continuo. La producción continua en el laboratorio se inició en 1937; en 1938 se puso en marcha una pequeña planta piloto. Por entonces se había comprendido ya la utilidad del polietileno como aislante para cables y a fines de 1938 se hizo un trozo experimental de cable submarino. La producción comercial en gran escala empezó en Inglaterra en 1939; la mayor parte del producto obtenido se empleó en cables de alta frecuencia destinado a equipos de radar. En los Estados Unidos se hizo un trozo experimental de cable telefónico de varios canales con polietileno importado de Inglaterra en 1940, y la producción en gran escala del polímero empezó en 1943. En Alemania se empezó a hacer alguna producción en 1942. (5).

DEFINICIÓN DE POLÍMERO.

La palabra polímero se deriva del griego *poli* y *meros*, que significan mucho y partes respectivamente. Algunos científicos prefieren usar el término macromolécula.

Los polímeros son moléculas con alto peso molecular, constituidas por monómeros en forma de unidades repetitivas, desde centenares hasta millones se encuentran en una sola macromolécula.

De igual manera con el nombre de polímero se define a toda sustancia constituida por moléculas que se caracterizan por la repetición (despreciando los extremos finales, ramificaciones y otras irregularidades de relativamente menor importancia) de uno o más tipos de unidades monoméricas. Se trata de cadenas muy largas (o también redes en las que muchos átomos están alineados uno junto a otro).

Los monómeros son, por tanto, sustancias químicas de bajo peso molecular capaces de reaccionar consigo mismo o con otras sustancias para formar un polímero.

El concepto de polímero no se aceptó hasta el año 1920; esto se debió a dos causas fundamentales:

- a) Los químicos orgánicos de principios de siglo buscaban compuestos puros, sustancias cristalinas de punto de fusión claro y definido. Como en los polímeros no se da este caso, estos productos eran desestimados. De todas formas, se desarrollaron grandes industrias basadas en los derivados de la celulosa (nitrato de celulosa, acetato de celulosa, celulosa regenerada, etc.); la baquelita ya fue introducida a principios de siglo.
- b) Estudiando las disoluciones de los polímeros naturales, se creía que se trataba de dispersiones coloidales de partículas de mayor o menor tamaño, formadas por moléculas pequeñas reunidas por enlaces secundarios. No obstante, se demostró que la nitrocelulosa conservaba su carácter coloidal en distintos disolventes; que los cambios químicos no alteraban el comportamiento coloidal; y que existía una relación entre el peso molecular y la viscosidad intrínseca de las disoluciones, cosa que no se daba en los coloides.

Fue Staudinger quien expuso la hipótesis macromolecular y aclaró que estas aparentes anomalías eran debidas al gran tamaño y a la forma de lo que llamó macromoléculas.

Los polímeros provienen de tres fuentes:

- A) Polímeros naturales.
- B) Polímeros naturales modificados.
- C) Polímeros sintéticos.

A) Polímeros naturales.

Se pueden clasificar en cuatro grupos:

- a) Polisacáridos (almidón, celulosa...)
- b) Proteínas.
- c) Ácidos Nucléicos.
- d) Caucho Natural.

B) Polímeros Naturales modificados.

- a) Derivados de la celulosa (nitrato y acetato de celulosa, celulosa regenerada,...)
- b) Caucho Vulcanizado.

C) Polímeros sintéticos.

- a) De adición (polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo,...)
- b) De condensación (poliamidas, poliésteres,...) (7)

CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

Los polímeros sintéticos se clasifican por su método de síntesis como de crecimiento de cadena o de crecimiento por pasos. Los polímeros de crecimiento de cadena se producen por la polimerización de una reacción en cadena en la que se adiciona un iniciador a un enlace doble carbono – carbono de un sustrato insaturado (un monómero de vinilo) para producir un intermediario reactivo. Este intermediario reacciona con una segunda molécula de monómero para producir un intermediario nuevo el cual reacciona con una tercera unidad de monómero y así sucesivamente. El iniciador puede ser un radical libre, un ácido o una base. Históricamente la

polimerización por radicales fue el método más común debido a que puede realizarse prácticamente con cualquier monómero de vinilo. Por el contrario la polimerización catalizada por un ácido (catiónica) sólo es eficiente con monómeros de vinilo que contienen un grupo donador de electrones capaz de estabilizar el carbocatión intermediario en la cadena portadora. Los monómeros de vinilo con sustituyentes atractores de electrones pueden ser polimerizados por catalizadores básicos. El paso de la cadena portadora es la adición nucleofílica de un anión al monómero insaturado.

La clasificación termoplásticos / termoestables es independiente de la clasificación elastómeros / plásticos / fibras. Existen plásticos que presentan un comportamiento termoplástico y otros que se comportan como termoestables. Esto constituye de hecho la principal subdivisión del grupo de los plásticos y hace que a menudo cuando se habla de "los termoestables" en realidad se haga referencia sólo a los plásticos. Sin embargo los elastómeros también se dividen en termoestables (la gran mayoría) y termoplásticos (una minoría pero con aplicaciones muy interesantes). (8)

A los polímeros también los podemos clasificar de acuerdo:

a) Según su origen

- Polímeros naturales. Existen en la naturaleza muchos polímeros y las biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas poliméricas. Por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina), el hule o caucho natural, la lignina, etc.

- Polímeros semisintéticos. Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc.

- Polímeros sintéticos. Muchos polímeros se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno, etc.

b) Según su mecanismo de polimerización

- Polímeros de adición o por crecimiento de cadena. La polimerización no implica la liberación de ningún compuesto de baja masa molecular. Esta polimerización se genera

cuando un "catalizador", inicia la reacción. Este catalizador separa la unión doble carbono en los monómeros, luego aquellos monómeros se unen con otros debido a los electrones libres, y así se van uniendo uno tras uno hasta que la reacción termina.

- Polímeros formados por etapas o condensación. La cadena de polímero va creciendo gradualmente mientras haya monómeros disponibles, añadiendo un monómero cada vez. Esta categoría incluye todos los polímeros de condensación de Carothers y además algunos otros que no liberan moléculas pequeñas pero sí se forman gradualmente, como por ejemplo los poliuretanos. (9)

c) Según su composición química

- Polímeros orgánicos. Posee en la cadena principal átomos de carbono.
- Polímeros orgánicos vinílicos. La cadena principal de sus moléculas está formada exclusivamente por átomos de carbono.

Dentro de ellos se pueden distinguir:

1. Poliolefinas, formados mediante la polimerización de olefinas.
Ejemplos: polietileno y polipropileno.
2. Polímeros estirénicos, que incluyen al estireno entre sus monómeros.
Ejemplos: poliestireno y caucho estireno-butadieno.
3. Polímeros vinílicos halogenados, que incluyen átomos de halógenos (cloro, flúor...) en su composición.
Ejemplos: PVC y PTFE.
4. Polímeros acrílicos. Ejemplos: PMMA.
5. Polímeros orgánicos no vinílicos. Además de carbono, tienen átomos de oxígeno o nitrógeno en su cadena principal.

Algunas subcategorías de importancia:

- Poliésteres
- Poliamidas
- Poliuretanos

Polímeros inorgánicos. Entre otros:

- Basados en azufre. Ejemplo: polisulfuros.

- Basados en silicio. Ejemplo: silicona.

d) Según sus aplicaciones

Atendiendo a sus propiedades y usos finales, los polímeros pueden clasificarse en:

- Elastómeros. Son materiales con muy bajo módulo de elasticidad y alta extensibilidad; es decir, se deforman mucho al someterlos a un esfuerzo pero recuperan su forma inicial al eliminar el esfuerzo. En cada ciclo de extensión y contracción los elastómeros absorben energía, una propiedad denominada resiliencia.
- Plásticos. Son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. Hay que resaltar que el término *plástico* se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.
- Fibras. Presentan alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables.
- Recubrimientos. Son sustancias, normalmente líquidas, que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad, por ejemplo resistencia a la abrasión.
- Adhesivos. Son sustancias que combinan una alta adhesión y una alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.

En la siguiente figura se muestran algunas aplicaciones de los polímeros, ver Figura 1.4.

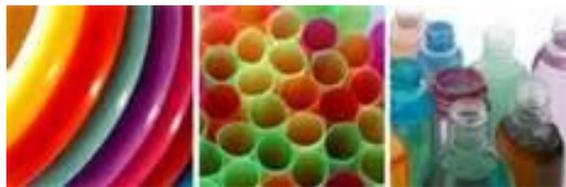


Figura 1.4 Aplicaciones de los polímeros.

e) Según su comportamiento ante la temperatura.

Para clasificar polímeros, una de las formas empíricas más sencillas consiste en calentarlos por encima de cierta temperatura. Según si el material funde y fluye o por el contrario no lo hace se diferencian dos tipos de polímeros:

- Termoplásticos, que fluyen (pasan al estado líquido) al calentarlos y se vuelven a endurecer (vuelven al estado sólido) al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamientos. Ejemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC).
- Termoestables, que no fluyen, y lo único que conseguimos al calentarlos es que se descompongan químicamente, en vez de fluir. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.
- Elastómero, plásticos con un comportamiento elástico que pueden ser deformados fácilmente sin que se rompan sus enlaces y que no modifica su estructura. (10).

En la Figura 1.5 se presenta un diagrama en el que se ilustra el proceso para obtener los principales polímeros a partir de petróleo crudo y gas natural. (11)

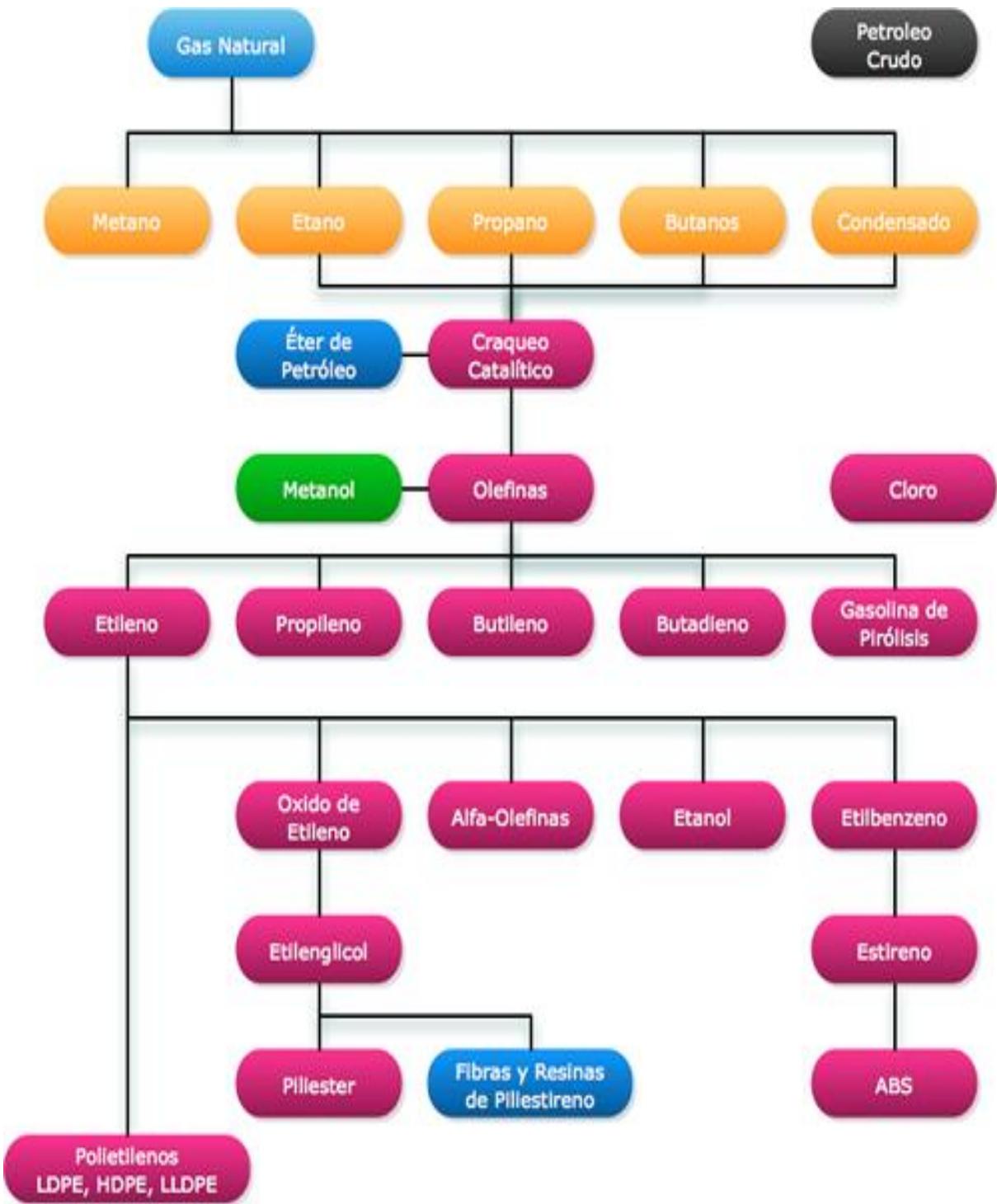


Figura 1.5 Árbol Petroquímico.

CAPÍTULO II. POLIETILENO.



En capítulo anterior se describió de manera general la historia de los polímeros. De igual manera se estableció la definición de polímero y las diversas clasificaciones a las que se les pueden referir. Esto como preámbulo para una mejor comprensión del polímero que interesa para este trabajo de tesis. Ahora se puntualizará cómo y dónde fue obtenido el polímero que es fuente de estudio en ésta investigación, así como algunas de sus propiedades más importantes las cuales son de vital importancia para establecer un tratamiento adecuado a los residuos de desecho de PEAD.

HISTORIA DEL POLIETILENO.

El polietileno fue sintetizado por primera vez por el químico alemán Hans Von Pechman quien por accidente lo preparó en 1898 mientras se calentaba en la estufa diazometano. Cuando sus compañeros Eugen Bamberger y Friedrich Tschirner caracterizaron la sustancia grasosa y blanca que él creó, descubrieron largas cadenas compuestas por $-CH_2-$ y lo llamaron polimetileno.

El 27 de marzo de 1933 fue sintetizado como lo conocemos hoy en día, por Reginald Gibson y Eric Fawcett en Inglaterra, quienes trabajaban para los Laboratorios ICI. Esto fue logrado aplicando una presión de aproximadamente 1400 bar y una temperatura de $170^{\circ}C$, donde en una Autoclave fue obtenido el material de alta viscosidad y color blanquecino que hoy en día se conoce. (12).

La presión requerida para lograr la polimerización del etileno era demasiado alta, por ello es que la investigación sobre catalizadores realizada por el Alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta, que dio origen a los catalizadores Ziegler-Natta valió el reconocimiento del más famoso premio a la ciencia a nivel mundial, el premio Nobel en 1963 por su aporte científico a la química. Con estos catalizadores se logra la polimerización a presión normal.

El polietileno (PE) es un material termoplástico blanquecino, de transparente a translúcido, y es frecuentemente fabricado en finas láminas transparentes. Las secciones gruesas son translúcidas y tienen una apariencia de cera. Mediante el uso de colorantes pueden obtenerse una gran variedad de productos coloreados. Ver Figura 2.1.



Figura 2.1 Polietileno

Por la polimerización de etileno pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas. Estos productos tienen en común la estructura química fundamental $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, y en general tienen propiedades químicas de un alcano de peso molecular elevado. Este tipo de polímero se creó para usarlo como aislamiento eléctrico, pero después ha encontrado muchas aplicaciones en otros campos, especialmente como película y para envases. (13).

A continuación se muestra en la Figura 2.2 la fórmula molecular del etileno así como la del polietileno.

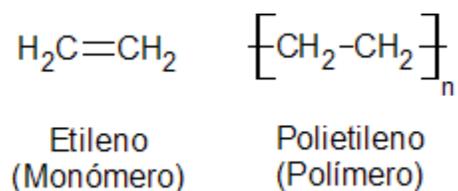


Figura 2.2. Fórmula molecular del monómero y del polímero.

TIPOS DE POLIETILENO.

En general hay dos tipos de polietileno:

- De baja densidad (PEBD)
- De alta densidad (PEAD).

El de baja densidad tiene una estructura de cadena enramada, mientras que el polietileno de alta densidad tiene esencialmente una estructura de cadena recta.

El polietileno de baja densidad fue producido comercialmente por primera vez en el Reino Unido en 1939 mediante reactores autoclave (o tubular) necesitando presiones de 14.500 psi (100 Mpa) y una temperatura de unos 300 °C. El polietileno de alta densidad fue producido comercialmente por primera vez en 1956-1959 mediante los procesos de Philips y Ziegler utilizando un catalizador especial. En estos procesos la presión y temperatura para la reacción de conversión del etileno en polietileno fueron considerablemente más bajas. Por ejemplo, el proceso Philips opera de 100 a 150 °C y 290 a 580 psi (2 a 4 MPa) de presión. En la Figura 2.3 se observa la estructura general de una molécula de polietileno de baja densidad.

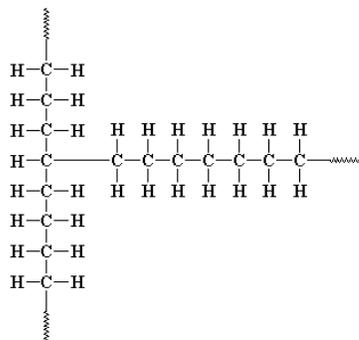


Figura 2.3 Polietileno de baja densidad.

Sobre 1976 se desarrolló un nuevo proceso simplificado a baja presión para la producción de polietileno, el cual utiliza una presión de 100 a 300 psi (0,7 a 2 Mpa) y una temperatura de unos 100 °C. El polietileno producido puede describirse como un polietileno lineal de baja

densidad (PELBD) y tiene una estructura de cadena lineal con ramificaciones laterales cortas, inclinadas. (14).

El polietileno lineal o de alta densidad se puede producir de diversas formas, incluyendo la polimerización por radicales del etileno a presiones extremadamente altas, por polimerización coordinada de etileno, y por polimerización de etileno con catalizadores soportados de óxidos metálicos. La polimerización coordinada de etileno requiere un catalizador preparado por dispersión coloidal como reactivo, usualmente un álcali de aluminio y $TiCl_4$ en un solvente como el heptano. Usualmente el polietileno de alta densidad tiene una estructura altamente cristalina, su temperatura de fusión es cerca de los $127^\circ C$ (usualmente cerca de los $135^\circ C$) y un rango de densidad entre 0.95 y 0.97. En la Figura 2.4 se observa la estructura general de una molécula de polietileno de alta densidad.

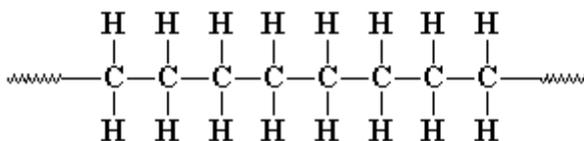


Figura 2.4 Polietileno de alta densidad.

En Tabla 2.1 se presentan los usos y aplicaciones que se le pueden dar a los distintos tipos de polietileno

Tabla 2.1 Aplicaciones de los distintos tipos de polietileno

Polietileno de baja densidad	Polietileno de alta densidad
película termocontraíble	Caños
embasamiento automático	envases soplados
bolsas industriales	botellas
film para agro	bidones
bolsas de uso general	contenedores industriales
cables eléctricos (aislantes)	cajones
tuberías para riego	bolsas de supermercado
tubos y pomos	bolsas tejidas

CONSIDERACIONES GENERALES.

Los termoplásticos pueden ser ablandados mediante calor repetidas veces y endurecidos mediante enfriamiento. Las resinas de polietileno son termoplásticas.

Las propiedades de las resinas de polietileno se deben principalmente, sino exclusivamente a tres propiedades moleculares básicas: densidad, peso molecular promedio y distribución del peso molecular. Estas propiedades básicas a su vez dependen del tamaño, estructura y uniformidad de la molécula de polietileno. Algunas de las propiedades que hacen del polietileno una materia prima tan conveniente para miles de artículos manufacturados son, entre otras, poco peso, flexibilidad, tenacidad, alta resistencia química y propiedades eléctricas sobresalientes. (15).

La enorme competencia en el mercado de polietileno ha traído consigo más trabajos acerca de la modificación de polietilenos con propiedades específicas para aplicaciones determinadas. Son de esperar mejoras en propiedades similares con determinados usos, a medida que se comprenda mejor la estructura de los diversos polímeros de polietileno y su relación con las propiedades físicas y químicas.

ESTRUCTURA QUÍMICA.

El análisis del polietileno (C, 85.7%; H, 14.3%) corresponde a la fórmula empírica $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$, resultante de la polimerización por adición del etileno. Aunque en general las propiedades químicas del polietileno son las que podrían esperarse de un alcano lineal de alto peso molecular, algunas diferencias sugieren que la molécula no es una cadena sencilla de grupos metileno. Esto es confirmado por las propiedades físicas muy variables que se encuentran entre muestras del mismo peso molecular medio. La estructura de un polietileno típico difiere de la de un alcano de cadena recta en que es de cadena ramificada y contiene grupos olefínicos de tres tipos (por lo menos). Puede contener también otros grupos químicos derivados del catalizador usado en su fabricación o de impurezas en el etileno, pero éstas representan generalmente mucho menos de 0.1% en peso del polímero. Los grupos olefínicos y otros grupos no parafínicos influyen poco en

las propiedades físicas del polímero pero pueden influir en la actividad química; los grupos que contiene oxígeno derivados del catalizador de impurezas causan un efecto importante en ciertas propiedades eléctricas. Por otro lado la condición ramificada de la cadena del polímero influye profundamente en las propiedades físicas tanto del polietileno sólido como del polietileno fundido. En consecuencia, las propiedades físicas que se indican más adelante se refieren no sólo a un intervalo de pesos moleculares, sino también a cierto tipo de polímeros de cadena ramificada. Variando las condiciones en que se realiza la polimerización, es posible variar el grado de ramificación entre límites amplios y producir gran número de tipos de polímeros. El peso molecular del polietileno puede determinarse por medidas de presión osmótica o de elevación del punto de ebullición; pero un método más fácil es medir la viscosidad intrínseca de soluciones en xileno o tetrahidronaftaleno (tetralina). En virtud de la baja solubilidad a temperaturas ordinarias, las medidas de la viscosidad intrínseca tienen que hacerse a 75° C., o más alta temperatura.

La estructura química detallada del polietileno se estudia fácilmente utilizando la espectroscopia infrarroja (consultar bibliografía consultada en el libro). Técnica muy útil para comparar el espectro del polietileno de alto peso molecular, que se cree tiene una estructura parafínica no ramificada. La principal diferencia entre el espectro del polietileno y el de un hidrocarburo parafínico es la presencia de bandas, de intensidad variable de una muestra de otra, que indican la presencia de grupos metilenos y de grupos olefinicos de los tipos $RCH = CH_2$, $RCH=CHR'$ Y $RR'C=CH_2$; este último es el más abundante. La proporción total de insaturación, medida por el espectro infrarrojo o por una determinación de índice de yodo, es como máximo de una ligadura doble por molécula; pero la concentración de grupos metilos, calculada partiendo de las medidas de intensidad de la absorción infrarroja, es mucho mayor.

Por otra parte, el examen infrarrojo de fracciones del polietileno normal muestra que el número de ligaduras dobles por molécula es aproximadamente el mismo para fracciones de peso molecular elevado y de peso molecular bajo y que la frecuencia de las cadenas laterales a lo largo de la molécula es independiente del peso molecular de la fracción.

ESTRUCTURA FÍSICA DEL SÓLIDO.

El carácter más importante de la estructura física del polietileno es la cristalinidad parcial del sólido. Un polietileno no ramificado es casi completamente cristalino y tiene un punto de fusión relativamente constante. Un 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. El grado de cristalinidad a temperaturas ordinarias se determina fácilmente por una medida del peso específico, y es aproximadamente 60% para un polietileno normal. Puede hacerse muestras más o menos cristalinas, y esta variación es debida a la variación en el grado de ramificación de la cadena. En la Tabla 2.2 se observa esta relación. (16).

Tabla 2.2 Relación entre de la cadena y cristalinidad del PE.

Ramificación (CH ₃ por 100 CH ₂)	Densidad a 20 °C	Cristalinidad (%)
0 (polimetileno)	0.99	95
1	0.96	80
2	0.94	72
3	0.92	60
4	0.91	55

De la observación de la Tabla número 2.2 se deduce que al aumentar la ramificación de la cadena, disminuye la densidad del polietileno y su grado de cristalinidad.

Varias propiedades son directamente afectadas por la cristalinidad y, en consecuencia por el grado de ramificación. Son ejemplo la dureza, el punto de reblandecimiento y el punto de cedencia por la tracción.

Otras propiedades, como la resistencia a la tracción, la flexibilidad a temperaturas bajas y la resistencia al choque, son principalmente funciones del peso molecular medio.

El gran número de tipos de polietileno es una consecuencia de la extensa variación en el peso molecular y en el grado de ramificación, y por consiguiente en la cristalinidad, propiedades que varían según las condiciones de polimerización.

PROPIEDADES DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.

- **Estructura Química:** El análisis del polietileno (C, 85.7%; H, 14.3%) corresponde a la fórmula empírica $(CH_2)_n$ resultante de la polimerización por adición del etileno.
- **Cristalinidad:** Es cristalino en más de un 90%
- **Temperatura de transición vítrea:** Tiene 2 valores, a $-30^{\circ}C$ y a $-80^{\circ}C$
- **Punto de fusión:** $135^{\circ}C$ Esto le hace resistente al agua en ebullición
- **Rango de temperaturas de trabajo:** Desde $-100^{\circ}C$ hasta $+120^{\circ}C$
- **Propiedades ópticas:** Debido a su alta densidad es opaco.
- **Densidad:** Inferior a la del agua; valores entre 945 y 960 Kg. por m^3
- **Viscosidad:** Elevada. Índice de fluidez menor de 1g/10min, a $190^{\circ}C$ y 16kg de tensión.
- **Flexibilidad:** Comparativamente, es más flexible que el polipropileno
- **Resistencia Química:** Excelente frente a ácidos, bases y alcoholes.
- **Estabilidad Térmica:** En ausencia completa de oxígeno, el polietileno es estable hasta $290^{\circ}C$. Entre 290 y $350^{\circ}C$, se descompone y da polímeros de peso molecular más bajo, que son normalmente termoplásticos o ceras, pero se produce poco etileno. A temperaturas superiores a $350^{\circ}C$, se producen productos gaseosos en cantidad creciente, siendo el producto principal el butileno.
- **Propiedades Eléctricas:** Como podía esperarse de su composición química, el polietileno tiene una conductividad eléctrica pequeña, baja permitividad, un factor de potencia bajo (9,15) y una resistencia dieléctrica elevada.

En cuanto a lo que es la solubilidad del polietileno, se podría decir que es prácticamente insoluble en los disolventes con excepción de las muestras de peso molecular bajo a menos de $60^{\circ}C$. A altas temperaturas, en cambio, es soluble en líquidos halogenados pero sigue sin serlo en moléculas polares como alcoholes.

La permeabilidad de este material aumenta con la temperatura, pero en términos generales es poco permeable al vapor de agua, y más permeable a vapores orgánicos y al oxígeno. (17).

Una característica que hace interesante al uso de este material es que es reciclable, al igual que otros termoplásticos:

En 1988, la "Society of the Plastic Industry" creó un sistema de codificación para la identificación de resinas, con el fin de facilitar la separación de los plásticos previo a su reciclaje. Se asignan números del 1 al 7 a cada tipo de polímero:

1. PET polietileno-tereftalato.
2. HDPE polietileno de alta densidad.
3. PVC cloruro de polivinilo.
4. LDPE polietileno de baja densidad.
5. PP polipropileno.
6. PS poliestireno.
7. Otros.

El numero presente en el código, es un numero designado arbitrariamente para la identificación del polímero del que esta hecho el plástico y no tiene nada que ver con la dificultad de reciclaje ni dureza del plástico en cuestión.

A continuación se observa en la Figura 2.5 el código de reciclaje propio del PEAD.



Figura 2.5 Código de reciclaje del PEAD.

POLIMERIZACIÓN DEL PEAD.

La polimerización del PEAD se puede llevar a cabo por tres métodos principalmente, los cuales se describen a continuación.

a) Proceso Ziegler o de coordinación.

Un catalizador típico de una mezcla de tetracloruro de titanio, TiCl_4 , y trietil aluminio, $\text{Al}(\text{CH}_2 - \text{CH}_3)_3$, que se dispersa en un hidrocarburo líquido en el reactor. El etileno se introduce a presión normal o a pocas atmosferas y queda diluido en la suspensión hidrocarburo – catalizador. La molécula de etileno con sus electrones forma un enlace coordinado con el metal de transición.

La temperatura de reacción es alrededor de 70°C . El polímero se forma por debajo de su temperatura de fusión y como se cristaliza se insolubiliza y precipita. Terminada de reacción se descarga el reactor, se añade a la mezcla resultante metanol o un álcali para disolver el catalizador, se separa el polímero y se purifica. La densidad es de alrededor de 0.945. A continuación se presenta el mecanismo general para este proceso.

El mecanismo de un proceso tipo Ziegler-Natta se basa en primero la adición del alqueno al centro metálico con los electrones del enlace doble y luego la inserción en el enlace del metal con el carbono del resto orgánico enlazado previamente. Así se regenera la vacante de coordinación y el ciclo catalítico empieza de nuevo. Ver Figura 2.6.

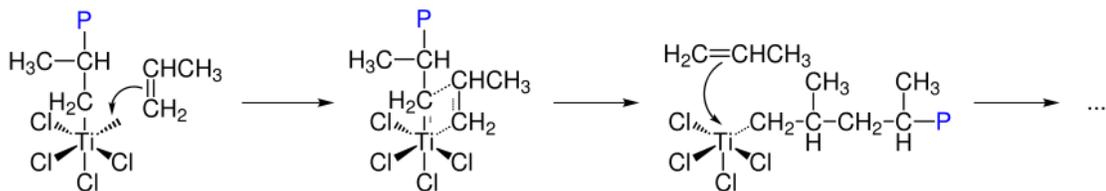


Figura 2.6 Mecanismo de un proceso Ziegler – Natta.

En el mecanismo del ejemplo se ve cómo se coordina una molécula de propileno a un centro metálico de titanio y luego pasando por un estado cíclico inserta en el enlace del metal con el polímero formado previamente. Esta reacción es estereoespecífica. El grupo metilo siempre se insertará al mismo lado de la cadena. El crecimiento del polímero termina cuando o se ha consumido todo el monómero o se forma un hidruro por una reacción de eliminación. (18). Ver Figura 2.7.

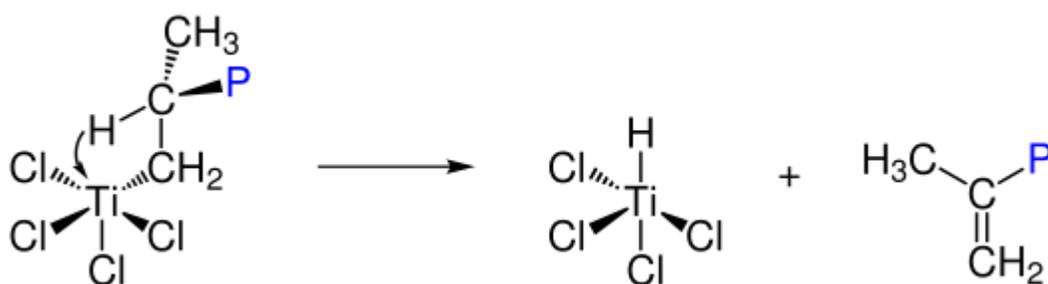


Figura 2.7 Productos obtenidos de la reacción.

b) Proceso Philips.

El catalizador típico está formado por CrO_2 , soportado, en una proporción del 5 por cien, sobre Al_2O_3 finamente molida, y activado todo ello a unos 250°C . El medio de reacción suele ser ciclohexano, en el cual se disuelve el monómero gas.

La temperatura es de $130 - 160^\circ\text{C}$ y la presión $14 - 35\text{ atm}$. El polímero se forma a su temperatura de fusión, por lo que queda disuelto. Terminada la reacción se recupera el etileno no reaccionado, se separa el catalizador y se elimina el disolvente. La densidad del polímero es de alrededor de 0.96. (19)

En el diagrama siguiente se muestra el proceso general para un proceso Phillips. Ver Figura 2.8.

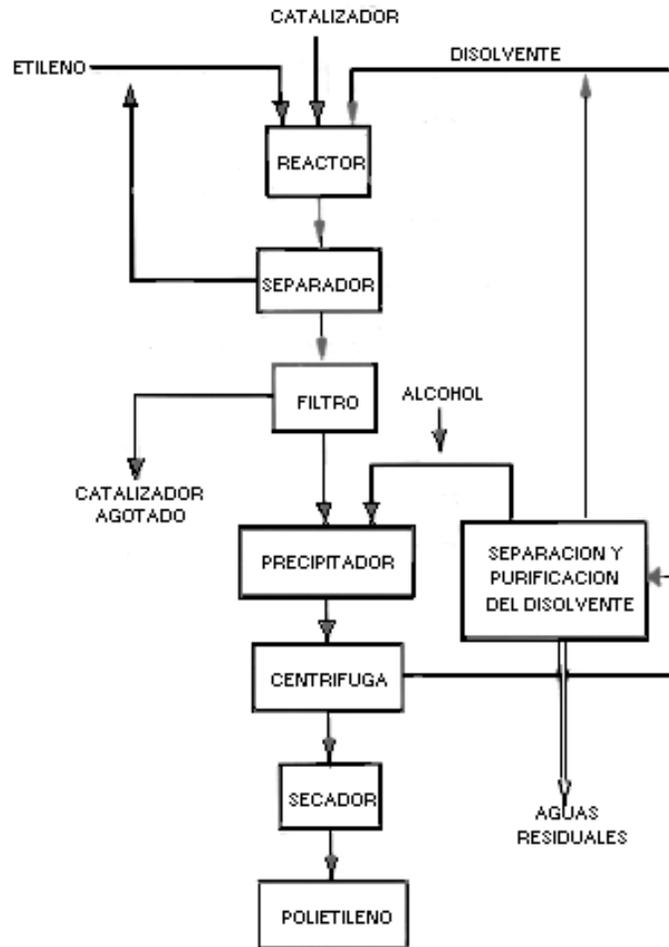


Figura 2.8 Diagrama de proceso Phillips. (20)

c) Proceso estándar oil Co.

Catalizador típico óxido de molibdeno, con sodio o calcio, o sus hidrocarburos, como promotores. El medio de reacción es un disolvente hidrocarbonado. La temperatura es de 230 - 270° C y las presiones 40 – 80 atm. El proceso es similar al Phillips. La densidad del polímero obtenido es alrededor de 0.96. (21).

CAPITULO III. IMPACTO AMBIENTAL.



Se entiende por impacto ambiental la alteración o modificación que una acción o actividad produce sobre el medio ambiente o en alguno de sus componentes. Este efecto es de magnitud variable y puede ser positivo o negativo, aceptable o rechazable en función de diversos criterios.

En los últimos años, los problemas de contaminación han adquirido tal magnitud y diversidad que la sociedad ha ido tomando cada vez mayor conciencia de los riesgos actuales y mas aun de los potenciales. Como resultado de la presión social generada, los tomadores de decisiones muestran una creciente voluntad política para resolver los problemas. (22)

Se entiende por residuo sólido cualquier material desechado que pueda o no tener alguna utilidad. El término residuo no corresponde con la acepción de la palabra desecho, pues ésta trae implícita la no utilidad de la materia. En la ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA), en el artículo 3° fracción XXXII publicado por el C. presidente Miguel de

la Madrid H, y actualizado el 04 de junio de 2012, se define residuo de la siguiente manera: “Cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó”. (23).

El manejo adecuado de los residuos sólidos incluye el control de la generación, almacenamiento, recolección, transferencia, transporte, procesamiento y disposición final. Todos ellos deben ser efectuados bajo criterios que tomen en cuenta cuestiones de salud pública, economía, tecnología, estética, así como la conservación y el uso eficiente de los recursos.

Los objetivos que se buscan mediante el manejo de los residuos son:

- Controlar la diseminación de enfermedades.
- Evitar problemas de contaminación del suelo, agua y aire.
- Optimizar el uso de los recursos mediante el reciclado.
- Mejorar la imagen de las ciudades.
- Organizar y controlar la “pepena” de los residuos sólidos.

En la Figura 3.1 se muestra el problema de la contaminación ambiental en la saturación de un basurero municipal.



Figura 3.1 Basurero municipal.

EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN EN MÉXICO.

En 1950 en la Ciudad de México se producían 370g de residuos sólidos Per cápita y eran predominantemente biodegradables. Para 1987 este valor ascendió a 0.960 Kg. /hab., y el contenido de material biodegradable descendió en 50%. En 1994 el volumen aumentó 20% y la proporción de residuos no biodegradables en 600%, comenzando a ser notoria la presencia de residuos peligrosos. Actualmente se generan en el Distrito Federal cerca de 11 mil toneladas de residuos sólidos al día, destacando los de composición orgánica con 41%. Los residuos domiciliarios representan la principal fuente de generación ya que contribuyen con 46% del volumen total, en tanto que los comercios, servicios, especiales y las áreas públicas participan con el 54% restante. Si se considera el total de residuos de la ZMVM, el volumen asciende a cerca de 20 mil toneladas al día y 2013 se producirán 25 mil toneladas diarias de las cuales el 54% corresponderían al Distrito Federal y el 46% a los municipios conurbanos. (24)

A continuación en la Tabla 3.1 se detalla la composición porcentual de los diferentes tipos de residuos sólidos.

Tabla 3.1 Composición porcentual de residuos.

Subproducto	Porcentaje en peso
Cartón y papel	24
Metales	4
Vidrio	7
Textiles	1
Plásticos	11
Orgánicos	41
Otros	12

A continuación se pueden observar algunos datos estadísticos que ayudaran a una mejor comprensión sobre el problema de la generación de desechos y cuáles son las principales zonas productoras de desechos.

La Tabla 3.2 presenta los diferentes tipos de residuo y la generación estimada de éstos en millones de toneladas a diferentes años y separada por tipo de residuo. En ella se observa el incremento gradual que presenta la generación de residuos sólidos en el país.

Tabla 3.2 Generación estimada de residuos sólidos urbanos por tipo de residuo (miles de toneladas).

Tipo de Residuo	Año	Generación
Papel, cartón, productos de papel	1992	3,090.83
	2002	4,526.83
	2010	5,540.20
	2011	5,679.00
Textiles	1992	327.32
	2002	479.39
	2010	572.80
	2011	587.19
Plásticos	1992	962.18
	2002	1,409.20
	2010	4,362.40
	2011	4,471.71
Vidrios	1992	1,296.08
	2002	1,898.24
	2010	2,355.50
	2011	2,414.50
Metales:	1992	635.96
	2002	933.03
	2010	1,377.90
	2011	1,412.50
Basura de comida, de jardines y materiales orgánicos similares	1992	11,511.97
	2002	16,858.97
	2010	20,998.80
	2011	21,524.90
Otro tipo de basura (residuos finos, pañal desechable, etc.)	1992	4,143.17
	2002	6,067.94
	2010	4,851.20
	2011	4,972.70
Total	1992	21,967.51
	2002	32,173.61
	2010	40,058.75
	2011	41,062.50

El incremento acelerado de la generación de residuos sólidos y la gran diversidad de materiales que los componen demandan una mayor cobertura del sistema, así como nuevas alternativas de tratamiento y nuevos equipos y tecnología con la finalidad de establecer sistemas de manejo, control y aprovechamiento que resguarden la calidad de vida de la población. Para lograr esto, es necesario conocer las características cualitativas y cuantitativas intrínsecas de los residuos. En la tabla anterior se puede observar como la generación de residuos sólidos se ha duplicado en los últimos 20 años y muy en particular en el caso de los plásticos ha sido 4 veces mayor que en inclusive hace 10 años. Los cual nos habla de la importancia y gran uso que éstos han tomado en la sociedad actual y con ello el problema también ha crecido en la misma proporción puesto que los plásticos no son desechos que se puedan biodegradar.

En las Tabla 3.3 se puede observar cual es la generación estimada de residuos sólidos por tipo de localidad y se aprecia como las zonas metropolitanas como DF, Estado de México, Guadalajara y Monterrey generan el 42% del total de residuos en el país. Sin embargo también se puede visualizar la importante contribución de las localidades rurales con 11% de total de residuos. Esto implica como se verá más adelante que los depósitos de basura se encuentren saturados en algunas zonas generando problemas inclusive de salud entre la población local

Tabla 3.3 Generación estimada de residuos sólidos urbanos por tipo de localidad (miles de toneladas).

Año											
Localidad	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Zonas Metropolitanas	13,844	14,435	14,709	15,691	16,037	16,418	16,536	17,677	18,030	17,198	17,559
Ciudades medias	10,702	10,583	10,913	11,296	10,994	11,512	12,555	12,918	13,231	14,942	15,345
Ciudades pequeñas	2,620	2,379	2,501	2,649	3,048	3,117	2,753	2,460	2,503	3,278	3,452
Localidades rurales	4,320	4,774	4,793	4,964	5,326	5,088	5,021	4,540	4,561	4,639	4,704
Total	31,488	32,173	32,915	34,604	35,405	36,135	36,865	37,595	38,325	40,058	41,062

Como ya se había mencionado anteriormente la zona centro así como el Distrito Federal son las zonas que más generan residuos sólidos. Esta tabla también muestra la generación estimada de basura en kilogramos diariamente por habitante la cual se ha mantenido

relativamente constante de 1997 a 2011 lo que nos habla que lo que ha incrementado la generación de residuos se debe al incremento de la población y no tanto a un incremento en el consumo de cada persona. En la siguiente figura se muestra la recolección y separación de desechos sólidos para su reciclaje, ver Figura 3.4.



Figura 3.4 Recolección de desechos sólidos

En la Tabla 3.4 se describe la generación anual de desechos y la generación per cápita diaria por zona del país.

Tabla 3.4 Generación estimada de residuos sólidos urbanos por zona geográfica.

Zona	Año	Generación anual (miles de toneladas)	Generación per cápita diaria (kg/hab/día)
Centro	1997	13,996.69	0.78
	2007	18,549.30	0.93
	2008	18,901.53	0.94
	2009	19,268.35	0.95
	2010	20,270.28	0.95
	2011	20,794.05	0.96
Distrito Federal	1997	4,121.77	1.33
	2007	4,650.10	1.44
	2008	4,745.00	1.47
	2009	4,781.50	1.48
	2010	4,836.25	1.50
	2011	4,891.00	1.50
Norte (no incluye municipios fronterizos)	1997	6,010.51	0.88
	2007	4,049.68	0.82

	2008	3,926.67	0.85
	2009	4,008.43	0.86
	2010	4,257.73	0.99
	2011	4,378.18	1.01
Sur	1997	2,941.87	0.67
	2007	3,701.10	0.73
	2008	3,792.35	0.74
	2009	3,865.35	0.75
	2010	4,124.50	0.76
	2011	4,250.42	0.76
Frontera norte	1997	2,201.58	0.95
	2007	5,914.83	1.10
	2008	6,229.46	1.07
	2009	6,401.37	1.08
	2010	6,570.00	1.08
	2011	6,748.85	1.09
Total	1997	29,272.42	0.84
	2007	36,865.00	0.96
	2008	37,595.00	0.97
	2009	38,325.00	0.98
	2010	40,058.75	0.98
	2011	41,062.50	0.99

A continuación en la Tabla 3.5 se detalla la cantidad en toneladas de residuos sólidos recolectados diariamente y la población que se ve beneficiada con esta acción.

Tabla 3.5 Recolección estimada de residuos sólidos urbanos y población beneficiada.

Entidad Federativa	Año	Toneladas al día	Población beneficiada
Aguascalientes	2009	1,011.00	1,121,198
	2010	1,056.85	1,170,439
	2011	1,086.51	1,195,783
Baja California	2009	3,562.00	3,081,440
	2010	3,588.65	3,076,747
	2011	3,701.97	3,142,342
Baja California Sur	2009	542.00	547,051
	2010	614.32	621,167
	2011	654.73	651,379
Campeche	2009	590.00	690,722
	2010	650.86	753,936

	2011	670.21	768,189
Coahuila	2009	2,236.00	2,429,292
	2010	2,395.25	2,576,555
	2011	2,471.70	2,633,851
Colima	2009	478.00	531,497
	2010	528.52	592,808
	2011	553.40	611,518
Chiapas	2009	2,758.00	3,933,296
	2010	3,099.18	4,372,199
	2011	3,217.95	4,497,114
Chihuahua	2009	3,230.00	3,165,712
	2010	3,268.44	3,217,870
	2011	3,338.73	3,255,611
Distrito Federal	2009	12,707.00	8,576,658
	2010	12,852.50	8,585,547
	2011	12,998.00	8,612,293
Durango	2009	1,219.00	1,400,479
	2010	1,307.76	1,493,344
	2011	1,348.78	1,527,433
Guanajuato	2009	4,291.00	4,625,582
	2010	4,780.10	5,147,286
	2011	4,947.59	5,275,249
Guerrero	2009	2,121.00	2,774,878
	2010	2,408.40	3,103,237
	2011	2,488.29	3,170,917
Hidalgo	2009	1,573.00	2,164,852
	2010	1,695.35	2,322,947
	2011	1,770.28	2,402,051
Jalisco	2009	7,046.00	6,522,486
	2010	7,476.73	6,939,271
	2011	7,697.71	7,079,542
México	2009	14,551.00	12,479,355
	2010	15,339.45	13,103,823
	2011	15,717.67	13,257,786
Michoacán	2009	2,605.00	3,408,163
	2010	2,967.51	3,883,233
	2011	2,933.35	3,803,347
Morelos	2009	1,340.00	1,467,311
	2010	1,467.50	1,595,152
	2011	1,514.63	1,629,240
Nayarit	2009	688.00	833,685
	2010	779.24	966,236
	2011	812.24	995,597
Nuevo León	2009	5,262.00	4,334,506

	2010	5,467.41	4,539,223
	2011	5,610.42	4,635,423
Oaxaca	2009	1,970.00	3,151,074
	2010	2,255.29	3,565,286
	2011	2,329.67	3,654,837
Puebla	2009	4,440.00	5,173,229
	2010	4,617.01	5,363,919
	2011	4,747.57	5,472,409
Querétaro	2009	1,489.00	1,621,754
	2010	1,633.05	1,761,130
	2011	1,697.85	1,811,486
Quintana Roo	2009	1,099.00	1,193,762
	2010	1,156.01	1,235,786
	2011	1,202.70	1,275,148
San Luis Potosí	2009	1,772.00	2,212,603
	2010	1,843.80	2,297,437
	2011	1,962.66	2,416,480
Sinaloa	2009	2,313.00	2,483,318
	2010	2,455.77	2,619,259
	2011	2,517.27	2,655,550
Sonora	2009	2,046.00	2,214,173
	2010	2,251.03	2,416,658
	2011	2,334.54	2,480,381
Tabasco	2009	1,512.00	1,771,401
	2010	1,729.14	2,010,836
	2011	1,797.57	2,070,313
Tamaulipas	2009	2,661.00	2,767,409
	2010	2,935.05	3,021,532
	2011	3,010.46	3,070,410
Tlaxcala	2009	800.00	1,081,209
	2010	842.13	1,119,593
	2011	866.99	1,141,543
Veracruz	2009	4,842.00	6,216,138
	2010	5,379.28	6,829,711
	2011	5,542.75	6,966,505
Yucatán	2009	1,441.00	1,764,109
	2010	1,525.79	1,841,849
	2011	1,568.50	1,874,887
Zacatecas	2009	926.00	1,264,347
	2010	1,030.72	1,390,459
	2011	1,062.72	1,420,455
Nacional	2009	95,121.00	97,002,689
	2010	101,398.07	103,534,475
	2011	104,175.41	105,455,069

En la Tabla 3.6 se presenta la cantidad de centros de acopio por estado, la totalidad de municipios que tiene cada estado y la cantidad de municipios que cuentan con centros de acopio para los residuos sólidos. Es apreciable que en ciertos estados de la república no cuentan con centros de acopio para los residuos que son generados, en contraste se observa que en estados como México, Jalisco, Morelos y el D.F., cuentan con un gran número de estos centros.

Tabla 3.6 Estaciones de transferencia y centros de acopio de residuos sólidos urbanos, 2010.

Entidad federativa	Estaciones de transferencia	Centros de acopio	Municipios con centros de acopio	Total de municipios
Aguascalientes	3	14	2	11
Baja California	5	0	0	5
Baja California Sur	0	0	0	5
Campeche	0	0	0	11
Coahuila	0	0	0	38
Colima	0	1	1	10
Chiapas	2	5	4	118
Chihuahua	3	2	1	67
Distrito Federal	11	0	0	16
Durango	2	1	1	39
Guanajuato	0	2	2	46
Guerrero	0	2	2	81
Hidalgo	0	14	8	84
Jalisco	10	45	35	125
México	23	43	12	125
Michoacán	2	25	7	113
Morelos	10	4	4	33
Nayarit	0	1	1	20
Nuevo León	6	4	4	51
Oaxaca	4	2	2	570
Puebla	9	0	0	217
Querétaro	1	51	9	18
Quintana Roo	4	2	2	10
San Luis Potosí	5	15	4	58
Sinaloa	0	0	0	18
Sonora	3	0	0	72
Tabasco	1	0	0	17
Tamaulipas	0	2	1	43
Tlaxcala	0	0	0	60
Veracruz	4	5	5	212

Yucatán	0	1	1	106
Zacatecas	0	0	0	58
Nacional	108	241	108	2,457

En la Figura 3.4 se muestran ejemplos de centros de acopio de residuos sólidos urbanos.



Figura 3.4 Centros de acopio.

La Tabla 3.7 presenta la cantidad de material recolectado por tipo de material, podemos observar que el papel y cartón es el material de mayor recolección y que los plásticos, incluyendo el PET tiene una muy baja recolección lo cual lo convierte en un problema ambiental serio.

Querétaro	51	43	3	0	440	3,116	2,394	586	1,697	106
Quintana Roo	2	0	0	44	0	3,000	300	200	200	300
San Luis Potosí	15	1,512	505	500	2,646	9,286	12,050	1,000	766	0
Sinaloa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sonora	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tabasco	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tamaulipas	2	0	0	0	0	0	0	0	0	33
Tlaxcala	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Veracruz	5	19	14	165	105	1,195	326	270	800	50
Yucatán	1	25	-	0	20	20	30	30	100	0
Zacatecas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nacional	241	6,190	2,493	3,102	15,909	70,912	41,707	13,665	24,415	4,711

RECICLAJE

Como se observó en las tablas anteriores el problema de contaminación que generan los residuos sólidos producidos por las personas es grave y crece día con día. Tanto en las grandes ciudades como en los pequeños pueblos es necesario crear una conciencia de separación y reciclaje de residuos sólidos. En la Figura 3.6 se muestra el símbolo del reciclaje.



Figura 3.6 Símbolo de reciclaje.

A continuación se presentan las formas más comunes de reciclaje que se llevan a cabo.

Quizá la mejor manera de deshacerse del plástico de desecho consiste en reciclarlo para ello es necesario recolectar, clasificar y darle el tratamiento pertinente. La recolección puede ser la etapa más difícil del proceso y funciona mejor cuando en la comunidad existe un fuerte sentido de cooperación. La etapa de separación se ha simplificado estampando número de código en la mayor parte de las botellas y otros objetos de plástico.

A mediados de la década de los 90, un 80% de la masa de los plásticos reciclados correspondía a PET y a PEAD, en aproximadamente cantidades iguales, algunos países como Suecia y Alemania, han hecho legalmente responsables de la recogida y reciclado de los envases utilizados en sus productos a las industrias productoras.(25)

Si bien lo conveniente siempre es el ahorro máximo de la materia prima para evitar arrojar desechos al medio ambiente, existen distintas posibilidades ordenadas por preferencia o importancia decreciente que son posibles para reciclar el material:

- *Reutilización mecánica:* a partir del lavado y la molienda del material utilizado, muchas veces se puede volver a utilizar para producir artículos de menor calidad o que no requieran las propiedades de los materiales fabricados por primera vez.

- *Recuperación energética:* las propiedades energéticas de los plásticos son comparables con las de los combustibles fósiles, lo que hace que también los materiales a reciclar puedan cumplir la función de entregar energía.

- *Reciclado químico:* a través de reacciones químicas, se vuelve al estado original del material. La dificultad que enfrenta este tipo de reciclaje es el costo.

- *Relleno sanitario:* si no queda otra opción, los residuos serán enterrados. Afortunadamente, el polietileno es inerte y no se degrada en perjuicio del medio ambiente.

- *Pirólisis:* La pirólisis es la descomposición fisicoquímica de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Los productos de reacción son un gas de síntesis con la mitad del poder calorífico del gas natural, aceites combustibles con contenido de energía de tres cuartos comparado con el del petróleo y carbón vegetal con un poder calorífico semejante al del carbón mineral. Se pueden distinguir cuatro etapas en el proceso según la temperatura:

- Pérdida de agua y otros productos volátiles hasta 200° C.
- Descomposición de los productos menos estables entre 200° y 250° C para dar H₂O, CO₂ y CO.
- Reacción de descomposición principal fuertemente exotérmica que comienza a 275° C y lleva la masa reaccionante a 300° o 350° C.
- A partir de 300° C la destilación es de nuevo exotérmica. Se producen los alquitranes. Los productos de reacción varían notablemente en función de la materia prima, condiciones de operación y diseño de la instalación.

Los productos pueden ser clasificados de la siguiente forma:

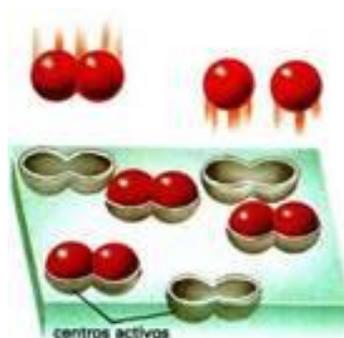
- Sólidos (25% - 30%).- Carbón vegetal principalmente.
- Líquidos (40% - 55%).- Líquido piroleñoso. Se prepara en dos fases: una solución acuosa (ácido acético, metanol, fenoles, etc.) y los alquitranes (aceites pesados, brea, cresol, etc.).
- Gás (10% - 15%). - CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos ligeros.

La pirólisis se utiliza en el tratamiento de algunos residuos sólidos industriales. Por ejemplo la compañía Firestone ha aplicado este proceso al tratamiento de llantas usadas dando por resultado un producto con 55% de una mezcla de líquidos semejantes al petróleo y 45% de un residuo carbonizado. (26).

La pirolisis se puede aplicar a residuos sólidos como son los plásticos y más en particular al polietileno de alta densidad. En ausencia completa de oxígeno, el polietileno es estable hasta 290 ° C. Entre 290 y 350 ° C, se descompone y da polímeros de peso molecular más bajo, que son normalmente termoplásticos o ceras, pero se produce poco etileno. A temperaturas superiores a 350 ° C, se producen productos gaseosos en cantidad creciente, pero el producto principal no es el etileno, sino el butileno. En este respecto, el polietileno difiere del poliestireno y del metilacrilato de metilo, que dan el monómero como producto principal de la pirólisis. En presencia de oxígeno, el polietileno es mucho menos estable. Se han observado cambios en las propiedades físicas y químicas que indican oxidación y degradación de las moléculas del polímero a 50 ° C, y en presencia de la luz se produce una degradación incluso a las temperaturas ordinarias.

Los principales efectos de la oxidación del polietileno son variaciones en el peso molecular que se manifiestan primero por cambios en la viscosidad y, cuando son más intensos, por deterioro en la resistencia mecánica, variación en las propiedades eléctricas (especialmente aumento en el factor de potencia), desarrollo de olor rancio y cambio de color al amarillo, pardo y, en casos extremos, al negro. Una oxidación intensa, especialmente a temperaturas elevadas, conduce a la degradación de la cadena y a la pérdida de productos volátiles: monóxido de carbono, agua y ácidos grasos, y el producto se hace quebradizo y parecido a la cera.

CAPÍTULO IV. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS



En el siguiente capítulo se abordará el tema de los catalizadores heterogéneos al cual pertenece el Compuesto Catalítico Zinc – Aluminio. Se expondrá de manera breve el desarrollo de los catalizadores desde su primera aparición hasta nuestros días así como la aparición de la palabra “catalizador”, su síntesis y caracterización.

DATOS HISTÓRICOS SOBRE CATÁLISIS.

El término catálisis fue introducido por Berzelius en 1836 al tratar de Describir una fuerza que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no tomaba parte en ella.

Sin embargo se Conocen estudios de descomposición catalítica anteriores a la definición dada por Berzelius, tal es el caso de la combustión del hidrógeno en presencia de platino dividido (Doveriner, 1822) parece ser el primer ejemplo de catálisis heterogénea hecha por un metal.

Según Ostwald (1902), se llama catalizador a "toda sustancia que altere la rapidez de una reacción química sin aparecer en los productos finales"

1. En la era neolítica (5000 a. C.) se realiza la fermentación biocatalítica al manufacturar el vino.

2. Obtención de jabón por hidrólisis de grasas animales con potasa, 500 a. C.

3. En el siglo XVI los alquimistas obtienen ácido sulfúrico mediante procedimientos catalíticos misteriosos.

4. Sir Humphrey Davy (1817), al calentar un alambre de platino colocado en una atmósfera de gas combustible – aire, el alambre se tornó rojo incandescente y el gas se quemó.

5. Edmond Davy (1820), observó que el alcohol se prende en contacto con el aire en presencia de platino negro.

6. Pelegrin Phillips (1831), obtiene la primera patente en catálisis para la reacción de oxidación de SO_2 en aire sobre platino esponja.

7. J. J. Berzelius (1836), acuña la palabra “catálisis”: se ha probado que diversas sustancias simples o compuestas, solubles e insolubles poseen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. Por medio de este efecto se producen descomposiciones en elementos de estas sustancias y diferentes recombinaciones de los mismos, permaneciendo separadas y estabilizadas.

Esta nueva fuerza, desconocida hasta hoy, es común en reacciones orgánicas. No creo que sea una fuerza completamente independiente de las afinidades electroquímicas, al contrario, dado que no podemos observar su conexión y mutua dependencia; es más conveniente dar a esta fuerza un nombre a parte. Por lo tanto, llamaría a ésta la “fuerza catalítica”. Además llamaría a la descomposición de sustancias resultado de esta fuerza “catálisis”, de la misma forma que se llama análisis a la descomposición resultante de la afinidad química.

8. Carl Graebe (1880), rompió accidentalmente un termómetro al agitar una mezcla de naftaleno caliente y ácido sulfúrico, como resultado de este afortunado accidente se obtuvo ácido ftálico utilizado en la industria de los colorantes.

9. Fritz Haber (1915), desarrolla el proceso de síntesis de amoníaco por combinación directa de H_2 y N_2 sobre catalizadores de hierro.

10. Paul Sabater (1920), publica el primer libro en catálisis.

11. El año de 1936 es el inicio de la “era moderna” en catálisis:

- a) La desintegración catalítica desarrollada por Eugene J Houdry, revoluciona la refinación del petróleo.
- b) Superficie específica B. E. T.
- c) Descubrimiento de Deuterio. (27)

COMPONENTES DEL UN CATALIZADOR HETEROGÉNEO.

El proyecto de degradación de polimérica se apoya de un catalizador heterogéneo por lo que resulta útil profundizar en el conocimiento de la catálisis heterogénea.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La *fase activa*, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. La caracterización de un catalizador incluye la medida del área

superficial total expuesta por la muestra junto con la medida del área superficial expuesta por cada una de las diferentes fases químicas presentes, El área superficial total se obtiene por medio de medidas de adsorción física (fisisorción) por el llamado método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, este se basa en la medida de sucesivos volúmenes de un gas no polar, generalmente nitrógeno o gases nobles, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie, de acuerdo al tipo de superficie y porosidad se presentan diferentes tipos de isotermas de adsorción. El área expuesta por las fases químicas presentes, comúnmente metales, se obtiene por medidas de adsorción química (quimisorción), en las cuales gases como hidrogeno, monóxido de carbono, oxígeno y óxido nitroso, se adsorben exclusivamente por los metales. El uso de éste método esta sujeto a una estequiometria de quimisorción en lo posible bien definida, de modo que el número de átomos metálicos superficiales y luego el área metálica superficial, puedan ser estimados. De acuerdo a si el catalizador es mono o bimetálico, si los metales son nobles o no y al gas adsorbido, se encuentran variaciones en el método de cálculo.

En la Figura 4.1 se presenta un diagrama de la clasificación de catalizadores sólidos en base a su área superficial.

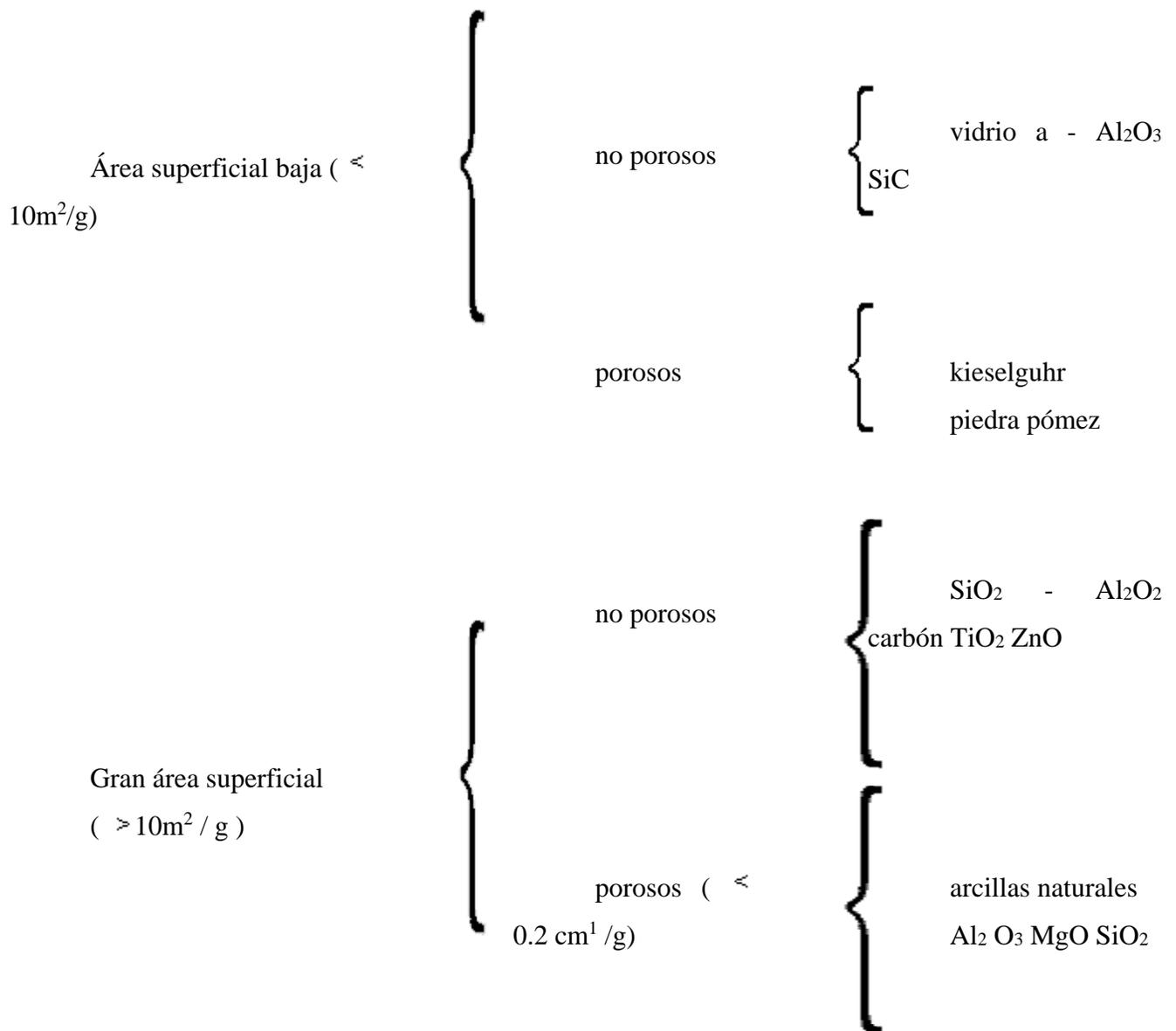


Figura 4.1 Clasificación de catalizadores sólidos en base a su área superficial.

Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas. En algunos casos como en la *reformación*

de gasolinas el soporte actúa también como una fase activa la cual sumada a la del platino permite el proceso completo de deshidroclización (transformación de moléculas lineales de bajo octanaje como el hexano o el heptano en moléculas cíclicas aromáticas como el benceno o el tolueno).

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal.

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

El *promotor* es aquella substancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoniaco. (28)

CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

El término catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizados por un cuerpo en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes. A este tipo de proceso suele denominársele catálisis por contacto.

El fenómeno de catálisis heterogénea involucra una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el contacto – reacción química y el paso de productos a la fase gaseosa.

La masa de contacto, como se llamó en un principio al cuerpo o sistemas de cuerpos que catalizaban una reacción, está formada por diversas entidades que cumplen una función específica.

Podemos tomar como ejemplo un catalizador utilizado en la reacción de hidrodesulfuración aplicada a escala industrial en la petroquímica. En la Tabla 4.1 se muestra la composición en peso de los componentes de dicho catalizador:

Tabla 4.1 Composición porcentual en peso de un material catalítico heterogéneo soportado usado en la industria petroquímica.

Compuesto	% Peso
MoO ₃	13.5
CoO	2.8
NiO	0.03
Al ₂ O ₃	80.9
SiO ₂	2.8

En este caso, el MoO₃ es la especie que activa el átomo de azufre contenido en diversas estructuras moleculares para hacerlo reaccionar con hidrógeno; en forma general la reacción es la siguiente:



Los óxidos de cobalto y de níquel cumplen la función de promotores de la actividad de hidrodesulfuración de la especie activa. La alúmina es empleada como soporte, los soportes de los catalizadores fueron originalmente empleados para dispersar el material catalíticamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban simplemente a soportar el catalizador, la mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (sinterización) del catalizador y, por lo tanto, alargan su vida útil. Algunos soportes no son inertes, aunque aparentemente son sólo soportes, en realidad forman parte vital del catalizador. Por ejemplo, el catalizador considerado puede parecer Mo, Co y Ni soportados en alúmina, sin embargo estos metales sobre otros no tienen las características catalíticas que presentan sobre la alúmina.

Finalmente, el óxido de silicio (SiO₂) es agregado para reforzar la estabilidad de la alúmina. A este tipo de componentes se les llama promotores textuales, la textura comprende

todo El conjunto de características físicas de la superficie catalítica: área específica (m^2/gramo), volumen de puertos (cm^3/g), distribución de radios de poros, tamaño de partícula, etc.

El uso de catalizadores soportados se ha generalizado por las ventajas que representan, las cuales incluyen entre otras: mayor estabilidad (particularmente durante la regeneración) y un contacto más efectivo sobre los componentes activos y la fase gaseosa. Los soportes se presentan en forma de esferas, cilindros, anillos, trilobulares, pastillas, etc., y sus dimensiones son determinadas por las condiciones de operación (caídas de presión en el reactor o variaciones de temperatura). Además deben tener la resistencia mecánica necesarios para poderlos usar en procesos de lecho fijo o removible. (29)

Los metales y las aleaciones juegan un papel clave en la tecnología catalítica, especialmente en reacciones que implican la transferencia de hidrógeno y en las reacciones de conversión de hidrocarburos. Muchas aplicaciones catalíticas requieren catalizadores con alta área superficial para proporcionar un contacto adecuado entre los reactivos y el catalizador. Para ello, un gran número de procesos catalíticos se basan en catalizadores de metales soportados, en el cual las partículas metálicas se encuentran muy bien dispersas en un material de soporte de gran superficie. Sin embargo, los metales no soportados o aleaciones se emplean algunas veces en forma de películas, láminas, alambres o polvos. Debido a su alta actividad catalítica, los metales del grupo del platino encontrar la más amplia aplicación. Las reacciones de los hidrocarburos en la superficie de Pt incluyen hidrogenación y deshidrogenación, hidrogenólisis de CC, CS y enlaces CN; isomerización y reacciones de ciclación.

La preparación de catalizadores habituales de metal en forma de láminas metálicas, alambres y gasas, es bastante sencillo. Para fines de investigación fundamentales, modelos de catalizadores de un solo cristal son ampliamente utilizados. Estos se pueden preparar a partir de la masa fundida, de vapor, de soluciones sobresaturadas, a través de electrodeposición, por difusión térmica y por otros métodos.

Un segundo componente metálico puede ser añadido a un catalizador de metal y modificar sistemáticamente el tamaño y, en algunos casos, la estructura electrónica de los sitios

de superficie catalítica. Se pueden preparar sistemas bimetálicos, que no están necesariamente en equilibrio termodinámico, mostrando estructuras y composiciones que se desvían de los diagramas de fase comunes.

Dependiendo de las condiciones de preparación, es incluso posible llegar a estructuras amorfas. Los defectos estructurales pueden afectar enormemente a las propiedades catalíticas de metales y sistemas bimetálicos. Numerosos estudios en la literatura de la ciencia de la superficie catalítica exploran la influencia de un segundo componente de metal sobre la estructura y la superficie mayor, las características de adsorción, la cobertura de la superficie con productos intermedios reactivos, y, en consecuencia, la actividad y la selectividad de las reacciones catalíticas. (30)

SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉENOS.

Los catalizadores multimetálicos pueden ser preparados por números y muy sencillos procedimientos. Los catalizadores metálicos como el níquel Raney o catalizador de cobalto son ampliamente usados para reacciones de hidrogenación catalítica. Estos catalizadores tipo Raney son preparados a partir aleaciones de Ni – Al o Co – Al. Estos son activados filtrando el aluminio fuera de la aleación en una solución de hidróxido de sodio a pH aproximado de 14. El proceso de filtración deja atrás un esqueleto poroso de Ni o Co, con gran área superficial mayor que la de la aleación original.

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉENOS.

La caracterización es un aspecto central dentro de la catálisis. La elucidación de las estructuras, composiciones y propiedades químicas de ambos sólidos usados en la catálisis heterogénea, los adsorbatos e intermediarios presentes en las superficies del catalizador durante la reacción, es vital para una mejor comprensión de la relación entre las propiedades del catalizador y el desempeño del mismo. Este conocimiento es esencial para desarrollar un catalizador más activo, selectivo y durable, y también para optimizar las condiciones de reacción.

A continuación veremos las técnicas y métodos más comunes para la caracterización de catalizadores heterogéneos. Estas técnicas pueden ser agrupadas de acuerdo a la naturaleza de las pruebas empleadas para la excitación incluyendo fotones, electrones, iones y neutrones, o alternativamente, de acuerdo al tipo de información que proporcionan. (31)

Análisis Químico del Sólido.

Para aplicaciones catalíticas es importante poseer información confiable acerca de la composición química del material catalítico, una atención especial acerca de la composición de dicho material y poner especial atención en las impurezas las cuales pudieron haber estado presentes en los componentes precursores de los que fue hecho el catalizador. Impurezas adicionales pueden ser introducidas durante el pre-tratamiento del material catalítico. El análisis espectroquímico de absorción atómica y los métodos de emisión atómica-Inducida acoplada de plasma son los usados principalmente en el análisis químico. La fluorescencia de rayos X y el análisis de activación de neutrón también son ampliamente usados y estos métodos tienen la ventaja de no requerir la disolución del metal o la aleación. La fluorescencia de rayos X es más sensible para elementos con elevado peso molecular.

Técnicas estructurales.

La difracción de rayos X es un poderoso método utilizado en la determinación de la estructura cristalográfica del material catalítico; también, como ya se había mencionado, es ampliamente usada para la caracterización de metales y aleaciones. De los patrones de difracción de rápida X, los espacios del enrejado de varios planos cristalográficos en un metal o aleación puede ser determinado con gran precisión. Se pueden determinar todas las fases metálicas o intermetálicas presentes en una muestra metálica de una manera sencilla, comparando el patrón de difracción de rayos X desconocido con patrones conocidos de metales y aleaciones.

La espectroscopía de absorción de rayos X también puede ser usada tanto para análisis estructural como de composición. En estos experimentos, la absorción de rayos X es registrada como función de energía de fotones en la región alrededor del valor necesario para la excitación del núcleo de electrones del elemento de interés. En la región cerca del borde de absorción se

muestran las características asociadas a las transiciones electrónicas de la bandas de valencia y de conducción del sólido.

La microscopía electrónica es una técnica sencilla útil para la determinación de la morfología y tamaño de catalizadores sólidos. La microscopía electrónica se puede realizar en uno o dos modos - mediante el escaneo de un haz de electrones bien enfocada sobre la superficie de la muestra, o en disposición de transmisión. En microscopía electrónica de barrido, el rendimiento de cualquiera de los electrones secundarios o retrodispersados se registra como una función de la posición del haz de electrones primarios, y el contraste de la señal utilizada para determinar la morfología de la superficie: las partes que se encuentran frente al detector aparecen más brillantes que las que se encuentran lejos del detector. (32)

Espectroscopías Ópticas.

En la catálisis, la espectroscopía de infrarrojo (IR), se utiliza comúnmente para caracterizar adsorbatos específicos. Debido a la naturaleza localizada y especificidad química particular de las vibraciones moleculares, los espectros de IR son bastante ricos en información y se puede utilizar para inferir la información estructural y composicional o el adsorbato mismo así como su coordinación en la superficie del catalizador. En algunos casos, la espectroscopia IR también es adecuada para la caracterización directa de sólidos, especialmente si se puede probar en la región ($10\text{-}200\text{cm}^{-1}$). (33)

La espectroscopía Raman ofrece una alternativa para la caracterización de catalizadores, y se ha utilizado para el estudio de la estructura de muchos sólidos, en particular de óxidos tales como MoO_3 , V_2O_5 , y WO_3 , así como para la investigación de cierto número de adsorbatos. Óxidos tales como SiO_2 , Al_2O_3 , y zeolitas dan bajas señales de Raman, esta técnica es ideal para la identificación de especies de oxígeno en los óxidos de metales covalentes. (34)

En comparación con las espectroscopías IR y Raman, el ultravioleta-visible (UV-Vis) ha tenido sólo un uso limitado en la catálisis heterogénea. Sin embargo, esta espectroscopia puede proporcionar información sobre los cambios de concentración de compuestos orgánicos disueltos

en una fase líquida en contacto con un catalizador sólido, se utiliza para caracterizar adsorbatos en superficies catalíticas, proporcionar información sobre los espectros de absorción o mapear la estructura electrónica de cationes de metales de transición en los materiales inorgánicos.

Morfología y microestructura.

Los modernos microscopios electrónicos analíticos ofrecen una variedad de métodos para la determinación de la morfología y la microestructura del catalizador metálico. Las más amplias técnicas de transmisión de electrón

La quimisorción es el término que se aplica a la interacción de superficies sólidas con gases cuando ésta da lugar a la formación de enlaces químicos. La técnica de quimisorción se emplea para la caracterización de los centros activos en catalizadores. Un centro activo es la zona del catalizador donde se une el sustrato para que la reacción se produzca.

Las muestras, en forma sólida, se desgasifican con una corriente de gas inerte (Ar o He) dependiendo del tratamiento que la muestra necesite. La evaluación de los centros activos se lleva a cabo mediante hidrógeno u oxígeno. Es una quimisorción dinámica.

Importancia de los catalizadores heterogéneos.

Se ha estimado que la demanda de catalizadores continuará incrementándose de manera importante, a pesar del probable aumento en las capacidades de reciclaje y regeneración de los mismos. El incremento en la utilización de catalizadores está motivado por las restricciones en la emisión de contaminantes que cada vez son más estrictas, y por ello la necesidad de producir combustibles ecológicos con bajo contenido de contaminantes.

Aunado a esto, la demanda global de catalizadores de hidroprocesamiento continúa incrementándose rápidamente según el director general de negocios de Albermale Corp., importante empresa sintetizadora de catalizadores. (35)

En términos financieros se pronostica que la venta de catalizadores en EUA crecerá de 2.7 billones de dólares americanos en 2006 hasta 3.2 billones para 2010, es decir a razón de 3.0 % anual (Oil & Gas J. 2006). El pronóstico de demanda de catalizadores a nivel mundial se estima que también crecerá a una tasa de 3.6 % anual para 2010 (36).

Los catalizadores poseen gran importancia en los procesos industriales. Ahora veremos algunos ejemplos importantes:

La gasolina de alto grado se consigue mediante un proceso conocido como hidrofinado, es decir, la hidrogenación de petróleo refinado a alta presión y con un catalizador, como por ejemplo el óxido de molibdeno. El hidrofinado no sólo convierte el petróleo de bajo valor en gasolina de mayor valor, sino que al mismo tiempo purifica químicamente el producto eliminando elementos no deseados, como el azufre. El gasógeno, el carbón y el alquitrán de hulla pueden también hidrogenarse para producir gasolina.

La gasolina sin plomo aparece a principios de la década de 1970 como resultado del aumento de la concienciación pública acerca de la contaminación atmosférica. Desde 1975 todos los automóviles nuevos fabricados en Estados Unidos cuentan con catalizadores que reducen las emisiones contaminantes. Dado que el plomo envenena el catalizador debido a que ocupa los sitios activos al igual que el azufre, fósforo y calcio, se empezó a producir gasolina sin plomo. Los países más desarrollados han seguido también esta tendencia, sobre todo gravando con impuestos adicionales el uso del combustible con plomo. (37)

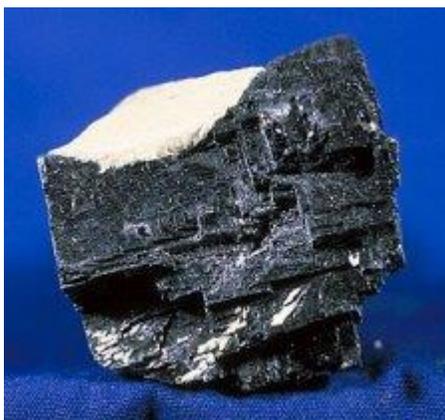
El dispositivo incorporado a los sistemas de escape del automóvil para reducir la cantidad de sustancias contaminantes en cualquier gas de escape, tiene un catalizador que contiene pequeñas bolitas recubiertas de metal (paladio o platino). Cuando los gases de escape pasan por el catalizador, estos metales actúan como sustancias catalizadoras que favorecen reacciones químicas y transforman el monóxido de carbono y determinados hidrocarburos, en algo más inocuo, como el dióxido de carbono o el agua. Los coches provistos de catalizador deben utilizar gasolina sin plomo, de lo contrario las bolitas se recubren de plomo y dejan de actuar correctamente.

El craqueo ha llegado a ser muy importante en las refinerías de petróleo como un medio de aumentar la producción de gasolina a expensas de productos más pesados y menos valiosos, como el queroseno y el petróleo combustible. Los procesos catalíticos más conocidos, que han suplantado con mucho a los antiguos procesos térmicos, son la técnica de lecho fluidizado y la de fluido catalítico, que usan polvos de gel de aluminio-sílice como catalizadores. En el proceso de lecho fluidizado, se pasa el petróleo a través de un lecho estacionario de partículas sólidas; en el proceso de fluido catalítico, las partículas son móviles y están suspendidas en una corriente de vapores de petróleo a una temperatura de 450 ° a 540 °C, y a una presión de 2,4 atmósferas. Al tratar un compuesto no saturado con hidrógeno a la temperatura adecuada y en presencia de un catalizador, como por ejemplo níquel, platino o paladio finamente dividido, el enlace múltiple entre los átomos de carbono se rompe y a cada átomo de carbono se une un átomo de hidrógeno. (38)

Los pegamentos termoestables, que se transforman en sólidos duros y resistentes al calor por la adición de un catalizador.

En el siguiente capítulo veremos uno de los catalizadores heterogéneos más usados como son los óxidos metálicos, y que fue el usado en este trabajo experimental.

CAPITULO V. OXIDOS METÁLICOS COMO CATALIZADORES.



Los sólidos catalíticos poseen en general fuertes campos interatómicos del tipo iónico ó metálico. En general, los compuestos orgánicos covalentes son no catalíticos. Un requerimiento fundamental es que la estructura catalítica sea estable bajo las condiciones de reacción, por ejemplo el metal debe permanecer en estado metálico y no formar un compuesto (inactivo) con la molécula reaccionante.

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno no muy fuerte y lo disocian homolíticamente. Son esencialmente metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.) y el cobre en el grupo IV. También algunos metales catalizan oxidaciones porque quimisorben oxígeno, pero la mayoría de los metales en general no pueden ser usados como tal ya que se oxidan. Sin embargo en forma de óxido muchos metales sí son buenos catalizadores de oxidación (FeO, NiO, CuO, Cr₂O₃, etc.). El oxígeno es más fuertemente adsorbido por los metales que el hidrógeno, de manera que se forman compuestos estables. Además los enlaces metal-oxígeno requieren energías más elevadas que los enlaces metal-hidrógeno para ser rearrregados y por lo tanto temperatura más elevadas.

Los catalizadores de óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno

son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno causa que se formen óxidos no estequiométricos, por ejemplo MoO_3 y mezclas de algunos óxidos como $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, y $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. Los óxidos en los cuales el oxígeno está más fuertemente amarrado son estables aun en presencia de hidrógeno y pueden actuar como catalizadores de deshidrogenación en condiciones en las cuales los metales, tradicionalmente usados para estas reacciones, son fácilmente desactivados por depósitos carbonáceos, por ejemplo Cr_2O_3 , Fe_2O_3 . (39)

Definición de óxido metálico.

Los metales tienden a poseer energías de ionización bajas y por tanto se oxidan cuando sufren reacciones químicas (pierden electrones). Los metales comunes tienen una relativa facilidad de oxidación.

Un óxido es un compuesto formado por oxígeno más otro elemento. Si el otro elemento es un metal, es metálico también llamado óxido básico porque forma bases o hidróxido. Los óxidos no metálicos o ácidos, resultan de combinar el oxígeno y un no metal, al adicionarles agua se convierten en ácidos. (40)

Propiedades de los óxidos metálicos.

- ☞ Son compuestos con elevado punto de fusión.
- ☞ Tienen la propiedad de reaccionar con el agua y formar bases o hidróxidos.
- ☞ Tienen sabor amargo.
- ☞ Cambian el papel tornasol de rosado a azul, el anaranjado de metilo de anaranjado a amarillo y la fenolftaleína de incolora a rosada fucsia.
- ☞ Son jabonosas al tacto.

- ∞ Son buenas conductoras de electricidad en disoluciones acuosas.
- ∞ Son corrosivos.
- ∞ Reaccionan con los ácidos formando una sal y agua.
- ∞ Reacciona con los óxidos no metálicos para formar sal y agua.

Los óxidos metálicos constituyen una clase diversa y fascinante de materiales cuyas propiedades cubren toda la gama de los metales a semiconductores y aislantes. Sus superficies juegan un papel crucial en una gama muy amplia de fenómenos. La degradación ambiental de los superconductores de alta Tc; de unión entre los granos de alúmina en cerámicas sinterizadas; la pasivación de las superficies metálicas contra la corrosión; como catalizador para la oxidación parcial de hidrocarburos; en sensores de estado sólido de gas para el seguimiento y control de contaminación; la estabilidad de las interfaces de electrodo / electrólito en las pilas de combustible: todos ellos son dependientes de las propiedades de las superficies de óxidos metálicos o de las interfaces entre los óxidos metálicos y otros materiales. (41)

Por toda la importancia científica y tecnológica, nuestra comprensión de la física básica y la química de las superficies de óxidos metálicos se quedan detrás más de una década de la de metales y semiconductores. Sin embargo, durante aproximadamente los últimos quince años, un número cada vez mayor de equipos de investigación han comenzado a estudiar las propiedades de caracterización de las superficies de óxidos metálicos, experimental y teóricamente.

Importancia tecnológica de las superficies de óxidos metálicos.

La importancia de los óxidos metálicos en la catálisis, es profunda. La mayoría de los catalizadores comerciales constan de partículas microscópicas de un metal soportado sobre un óxido de alta área superficial. Los dos más utilizados son los soportes de óxido de SiO₂ y Al₂O₃ (el primero no es un óxido metálico), aunque en ocasiones son utilizados otros óxidos metálicos. En los catalizadores metálicos soportados sobre óxidos no reducibles, la presencia del soporte exhibe generalmente poco efecto, pero en algunos casos, juega un papel importante en la catálisis

ya sea por la interacción entre el catalizador y el soporte, o por la existencia de reacciones complementarias que tienen lugar en el metal y el óxido. Cuando los metales catalíticos están soportados en óxidos de metales de transición reducibles, pueden ocurrir fuertes interacciones, las cuales alteran el comportamiento catalítico del metal.

Los óxidos metálicos son también catalizadores para una variedad de reacciones de importancia comercial. A veces, un óxido metálico se utiliza en su forma pura (por ejemplo, molibdato de bismuto para la oxidación de propeno a acroleína o acrilonitrilo), mientras que en otros casos, el óxido se soporta en otro óxido y la actividad catalítica es resultado de la interacción entre los dos óxidos (por ejemplo, V_2O_5 soportado en TiO_2 para la oxidación selectiva de hidrocarburos y la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno). Todas estas reacciones catalíticas proceden por mecanismos complejos que implican una serie de interacciones químicas diferentes, que incluyen reacciones ácido / base así como los pasos de oxidación y reducción donde oxígenos reticulares se pierden y son ganados por el sustrato.

En los sistemas soportados, la interacción que tiene lugar en la interfase óxido/óxido no es del todo comprendida y aún se tienen que estudiar modelos de dicho sistema con el fin de revelar los importantes detalles de las interacciones y su efecto en las reacciones químicas.

Un mayor avance en el estudio de las superficies en los óxidos de metales de transición tuvo lugar en el año de 1972 con el reporte de Fujishima y Honda de que el TiO_2 podía ser usado como electrodo catalítico en una celda de fotoelectrólisis para descomponer agua en H_2 y O_2 , sin la aplicación de un voltaje externo. Otra importante aplicación de los óxidos metálicos es como sensores de gas. La mayoría de los óxidos estudiados con este propósito son ZnO y SnO_2 . Ambos tienen elevada resistividad eléctrica en condiciones estequiométricas, aunque normalmente se comportan como conductores de tipo lineal debido a la presencia de defectos o al dopaje deliberado. La adsorción de ciertas moléculas curva las bandas en la superficie, produciendo cambio en la conductividad superficial lo suficiente para ser fácilmente medida. Así la conductividad superficial se puede utilizar para controlar la presencia de esa molécula. En algunos casos la sensibilidad y la conductividad del material puede ser mejorada mediante la deposición de sub-monocapas de metal en la superficie del óxido. (42)

En presencia de aire, los óxidos poseen el estado de energía libre más bajo para la mayoría de los metales de la tabla periódica. De ahí que la corrosión de los metales trae consigo

la formación (generalmente no deseada) de óxido. Los estudios de la corrosión metálica son mas apropiadamente desarrollados si se comienza primeramente con el metal y en seguida con lo que le pasa cuando es expuesto a un ambiente oxidante, aunque se necesita un conocimiento previo de las propiedades de los productos finales como requisito necesario para la comprensión del proceso de corrosión.

Consideraciones en el estudio de las superficies de óxidos.

Existen muchas razones por las cuales el estudio de los óxidos metálicos se ha rezagado tanto en comparación con el de los metales o el de los superconductores. Esta situación puede explicarse por la simple renuencia de los grupos de investigación con programas bien establecidos de entrar en nuevo campo. Pero existen también algunas razones más sonadas para su renuencia, desde que el estudio de los óxidos mediante técnicas de la ciencia de superficies, representa un número de retos mayores y más severos que aquellos encontrados con los metales y los superconductores.

El mayor problema es el de la mera complejidad. Esto se nota en primer lugar con las estructuras cristalinas. Incluso una estructura relativamente simple como el corindión, mineral del grupo IV (óxidos) según la clasificación de Strunz formado por óxido de aluminio, (Al_2O_3 , V_2O_3 , etc.) tiene una celda unitaria primitiva de diez átomos, mientras que el V_2O_5 posee catorce átomos en su celda unitaria. Uno de los primeros objetivos en el estudio de la ciencia de superficies, es averiguar dónde se encuentran los átomos sobre una superficie, pero está claro que la complejidad de las estructuras de los óxidos puede hacer de esto una tarea formidable. De hecho el número de propiedades determinadas en las superficies de las estructuras de los óxidos es muy pequeño.

Junto con la compleja cristalografía viene una similar compleja combinación de propiedades físicas y químicas. Muchos elementos, especialmente metales de transición, muestran un rango de posibles estados de oxidación y por lo tanto una serie de óxidos con diferentes composiciones. Los óxidos de vanadio, por ejemplo, no solo incluyen VO , V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 , sino también un amplio rango de fases intermedias, algunas de composición bien definida tal como V_4O_9 , otras como VO_x siendo esencialmente no estequiométricas con $0.8 \leq x \leq$

1.3. Esta complejidad química tiene muchas serias implicaciones para la ciencia de superficies. Esto significa que inclusive las muestras más simples de muchos óxidos pueden ser difíciles de obtener con composición y propiedades reproducibles: frecuentemente tienen elevados defectos de concentración, lo que puede interferir en las propiedades físicas e inclusive en materiales puros. Dichas dificultades son exacerbadas en las superficies y sin duda contribuyen a los problemas en la preparación de la superficie. Otra consecuencia de la complejidad química es la amplia gama de interacciones químicas posibles con moléculas quimisorbentes. Superficies con composición similar aparente pero preparadas ligeramente diferentes pueden poseer propiedades completamente diferentes. (43)

Con tan poco conocimiento acerca de la estructura electrónica de los óxidos metálicos, no es de extrañar que los estudios de las propiedades electrónicas de sus superficies se encuentran hasta ahora por detrás de los de muchos otros materiales. Incluso cuando existen buenos modelos de su estructura electrónica, la complejidad estructural hace que sea difícil llevar a cabo buenos cálculos.

Otra dificultad con los óxidos es una práctica relacionada con las técnicas experimentales empleadas por el científico de la superficie. Muchos de los óxidos metálicos más interesantes son aislantes eléctricos muy buenos. El MgO y Al₂O₃ son de tremenda importancia en la industria de la cerámica, y ambos son de gran capacidad como aislante que no se pueden llevar a cabo por dopaje o reducción.

Muchas de las técnicas más poderosas de la ciencia de superficies implican la emisión o absorción de las partículas cargadas, ya se trate de electrones o iones, en algunos puntos en el proceso de medición. Las muestras que tienen conductividad insignificante a menudo no pueden ser estudiadas por dichas técnicas debido a los problemas de carga en la superficie. Si bien puede haber maneras de sortear el problema hasta cierto punto, el acto sigue siendo que el aislante es mucho más difícil de estudiar, y el sonar de las técnicas experimentales que está disponible es menor que con los semiconductores o metales.

La cuestión de la preparación de la superficie es fundamental para todas las investigaciones científicas en la superficie, y aquí radica lo que es posiblemente la mayor dificultad del todo. En comparación con los sólidos elementales, la preparación de la superficie casi perfecta de cualquier compuesto es difícil. El establecimiento del orden geométrico sobre la

superficie no es suficiente, ya que la estequiometría de orden geométrico en la superficie puede diferir de la de mayor.

Catalizadores mixtos.

Los catalizadores más importantes en la industria son catalizadores heterogéneos o catalizadores mixtos formados por más de una fase. Con la descomposición de óxido nitroso de los óxidos que se ha demostrado que la acción en circulación de estos catalizadores pueden estar basadas en dos principios:

Promoción de la estructura cuando uno de los componentes es catalíticamente activa y el segundo componente inhibe la recristalización del primer componente. De la mezcla de catalizadores de óxidos Cu / Zn, el componente activo es CuO y el promotor es ZnO. La energía de activación no se cambia por la mezcla.

Promoción de la sinergia: Ambos componentes pueden ser activos, en la mezcla, sin embargo la energía de activación es menor que en cada componente por separado. Este es el caso en el sistema CuO - MgO. Aquí los límites de fase tienen una actividad especial. Se ha encontrado que un compuesto $MgCuO_2$ se forma en el límite de la fase. Un resultado similar se obtiene en la descomposición del cloruro de etilo en los pares de sal: (Ba, Mn) Cl_2 (Ba, Pb) y Cl_2 (Pb, Mn) Cl_2 . El par primero la sal forma un compuesto, el par de segundos sal un cristal mixto, y el par sal tercero un eutéctico. Sólo (Ba, Mn) Cl_2 muestra una promoción sinérgica. En el caso especial de la descomposición de óxido nitroso, un tercer tipo de promoción se ha encontrado, que al principio no podía ser comprendido. En el sistema de CuO con alúmina y con CdO la mezcla de la mezcla tiene un aumento de la actividad a pesar del hecho de que la energía de activación también se incrementa. (44)

Características mecánicas de reacciones catalizadas por óxidos.

Un primer paso importante en la caracterización de catalizadores, incluyendo catalizadores de óxidos, es decidir qué características del material son probablemente las más importantes en la definición de su comportamiento catalítico. La clave de esta decisión es la comprensión, en la medida de lo posible, de la superficie de reacción y los mecanismos de estado sólido que son operativos.

Las reacciones de oxidación selectivas, incluyendo la oxidación parcial de olefinas y compuestos aromáticos de alquilo, generalmente proceden de lo que se conoce como un mecanismo alílico, en el que el paso determinante es la eliminación de un α -hidrógeno de la red de oxígenos del catalizador para formar un intermediario π -alílico. El oxígeno del catalizador se inserta después en el intermediario para dar el producto que contiene oxígeno. La red de oxígeno se repone por el oxígeno en el medio por un mecanismo de difusión.

El oxígeno se repone en última instancia por reoxidación con un oxígeno gaseoso en un sitio separado de la superficie del sitio de la oxidación de hidrocarburos. Este proceso concertado reducción – reoxidación se denomina mecanismo Mars van Krevelen. Un esquema general se muestra en la Figura 5.1, donde una molécula de hidrocarburo se oxida en la superficie del catalizador de óxido por la red de oxígenos del óxido. El sitio resultante de la superficie reducida se vuelve a oxidar por la transferencia de electrones desde este lugar a sitios independientes de superficie M_b , en los que el O_2 es reducido a O^{2-} . Los oxígenos de la estructura migran desde este sitio a través de la mayor parte del catalizador para oxidar el sitio activo M_a . Para catalizadores que operan por éste mecanismo, es importante una comprensión de las características de reducción y reoxidación del óxido, como es la información relativa a la tasa de movilidad de óxido, mecanismos de transporte de óxido, y las propiedades electrónicas que afectan la reducción y la transferencia de electrones. (45)

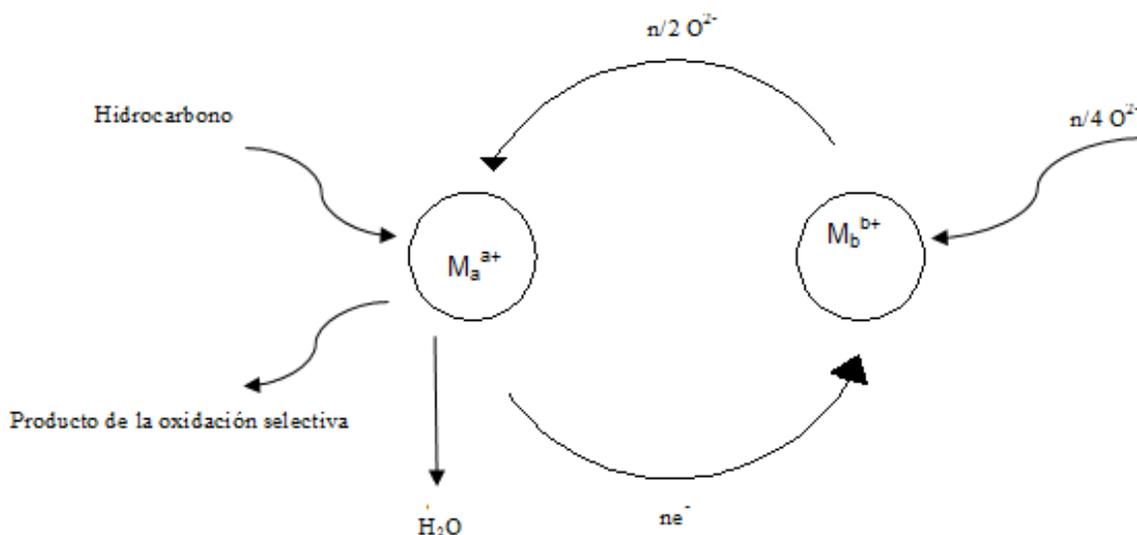


Figura 5.1 Mecanismo Mars van Krevelen.

Métodos de síntesis.

A la hora de caracterizar los catalizadores de óxido, es esencial conocer la química por la que se prepara el catalizador. Es bien sabido por aquellos que trabajan en el campo de la catálisis, que los métodos de síntesis pueden afectar profundamente la estructura de la superficie del catalizador y la composición, la morfología y la composición sólida incluso un mayor estado de fase. Hablando en sentido figurado, el catalizador se dice que recuerda la forma de preparación, incluso después de ser sometida a tratamientos térmicos y numerosos procedimientos de activación a alta temperatura. Por lo tanto, para interpretar correctamente los datos recolectados en el curso de la caracterización de un catalizador de óxido, por lo general es valiosa conocer la química preparativa que dio lugar a sus propiedades físicas y estructurales. Los catalizadores de óxido, utilizados en procesos industriales son invariablemente multi-óxidos metálicos. Para la investigación se preparan normalmente catalizadores de óxidos metálicos simples, éstos pueden ser una sola fase, pero son por lo general multifásicos, son generalmente en forma de polvos (10 a 100 μm), hélices, o Tablers policristalinos o amorfos. Tanto los óxidos catalíticamente activos no

soportados como los óxidos soportados sobre materiales de alta área superficial tales como sílice, alúmina, o monolitos se usan de manera frecuente y común. (46)

Las mezclas de catalizadores de óxidos metálicos se preparan normalmente por coprecipitación, transformación térmica de un compuesto precursor, la formación de sol-gel, o molienda y cocción de una mezcla de óxidos metálicos. En su definición más amplia, coprecipitación es el proceso por el cual se trata una solución que contiene compuestos solubles de los componentes de metal para el catalizador - por lo general por la adición de un ácido o una base para cambiar el pH para efectuar la formación de un precipitado en la solución. El precipitado resultante es típicamente una mezcla simple de los óxidos hidratados de los metales, aunque se pueden producir compuestos más complejos. El precipitado se transforma al final en un catalizador de óxido metálico mixto mediante la eliminación del agua y el tratamiento térmico del material seco para descomponer los óxidos hidratados y sales. A continuación se utiliza un tratamiento a alta temperatura para efectuar las reacciones en estado sólido que producen las fases, compuestos, o soluciones, o cualquier combinación de las especies activas del catalizador de óxidos mezclados. La preparación del catalizador a partir de precursores especialmente preparados es, en muchos aspectos, un caso especial de coprecipitación. El método es particularmente eficaz para preparar sistemas mixtos de óxido metálicos en las que la fase catalíticamente activa, es un compuesto multi-metálico de óxido específico. Los precursores puede estar formados por precipitación de un compuesto de la solución y la descomposición del precursor central de transformación por tratamiento a alta temperatura, a veces en un entorno de atmósfera controlada. (47)

El método sol-gel para la preparación del catalizador se relaciona también con el método de coprecipitación. En general, se forma primero una dispersión coloidal que contiene el metal constituyente del catalizador final y luego hizo forma gel al cambiar el pH, la concentración de cationes o la temperatura. El gel resultante se trata térmicamente para formar una mezcla íntima de óxidos metálicos individuales, compuestos o soluciones sólidas.

Las mezclas de molienda y el calentamiento de óxidos metálicos, no se utilizan tan ampliamente en la preparación de catalizadores prácticos. El método generalmente produce

materiales con áreas superficiales bajas y por lo tanto baja actividad catalítica, debido a la alta temperatura requerida para las reacciones de estado sólido que ocurren entre los óxidos metálicos. Sin embargo, el método se utiliza para producir materiales altamente cristalinos que sirven como modelos de complejos sistemas catalíticos. Estos materiales son susceptibles de detallados análisis estructurales, tales como difracción de rayos X, para la determinación de las estructuras cristalinas y la composición de estado sólido de fase.

Catalizadores soportados.

Los óxidos metálicos soportados son catalizadores que constan de un componente de óxido metálico depositado sobre la superficie de un segundo sustrato de óxido metálico que por lo general tiene un área de superficie alta. El componente de óxido metálico depositado es la fase activa del catalizador. Típicos óxidos activos son los de renio, cromo, molibdeno, tungsteno, vanadio y niobio, y típicos de alta superficie de área materiales que se emplean como sustratos o soportes son alúmina, sílice, titania, óxido de niobio y circonio. Los catalizadores soportados de óxidos metálicos encuentran una amplia aplicación en las industrias del petróleo, químicos y control de la contaminación. (48)

Este tipo de óxidos preparados, se utilizan ampliamente en la industria química como catalizadores para una amplia gama de procesos que producen tanto de gran volumen de productos químicos y menor volumen, de especialidad de mayor valor y productos químicos finos. La eficacia de estos catalizadores de óxido se debe a su capacidad de combinar varias propiedades del estado sólido críticos para el mecanismo catalítico en un óxido de una sola fase o multifase.

Los catalizadores de óxido de metal son más prominentemente usados para la oxidación selectiva o parcial, de los hidrocarburos, compuestos aromáticos y moléculas orgánicas que contienen heteroátomos. La oxidación parcial es la oxidación de una molécula orgánica corto de la combustión completa a dióxido de carbono.

CAPITULO VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL



Material y reactivos.

- Muestras de desecho de bolsas de polietileno de alta densidad PEAD.
- Compuesto Catalítico Zinc – Aluminio para llevar a cabo la degradación del polímero.
- Reactor de Lecho Fluidizado.
- Horno.
- Bolsas Tedlar para recolección de gases.
- Nitrógeno de alta pureza

Preparación de las muestras.

Las muestras son bolsas de polietileno de alta densidad de desecho la cual fue cortada en pedazos pequeños para asegurar una mayor área de contacto con el catalizador. (49)

La muestra se recolectó principalmente de bolsas de desecho de una sala de cine debido a que es el segundo mayor material de desecho sólo por detrás del cartón de una industria que produce millones de toneladas de desperdicios sólidos al año.

Síntesis del catalizador.

El catalizador utilizado se preparó precipitando el $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ con el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a concentraciones cercanas a la saturación, la solución acuosa se trató con una base fuerte, se empleo como agente precipitante NH_4OH adicionándolo gota a gota para evitar gradientes de concentración, manteniendo un pH entre 3 y 5 a una temperatura ambiente. El precipitado se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ (12 h).

El precipitado debe someterse a un tratamiento térmico para la completa eliminación de las partículas de agua y la activación del complejo. (50)

Los materiales fueron calcinados a $750\text{ }^\circ\text{C}$ n durante 8 h.

En la figura 6.1 se muestra el precipitado del CCZA en solución.

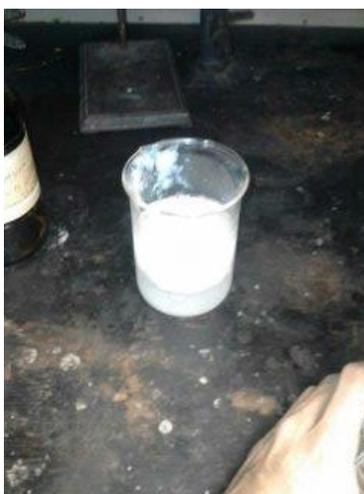


Figura 6.1 Precipitado del CCZA en solución.

En la Figura 6.2 se muestra el proceso de filtración del CCZA.



Figura 6.2 Filtración del CCZA.

En la Figura 6.3 y Figura 6.4 se observa el CCZA filtrado y seco.



Figura 6.3 CCZA



Figura 6.4 CCZA

En la figura 6.5 se muestra el CCZA con tratamiento térmico.



Figura 6.5 CCZA con tratamiento térmico.

El CCZA se caracterizó por medio de Difracción de Rayos X. El proceso anteriormente descrito se llevó a cabo dos veces mas para comprobar la reproducibilidad de la técnica. Los resultados de dichos experimentos se muestran en el capítulo posterior.

Reactor y Horno.

La degradación térmica y catalítica de las muestras plásticas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio y bajo presión atmosférica, éste era un reactor discontinuo de lecho fluidizado, para llevar a cabo la degradación polimérica de polietileno de alta densidad PEAD, tomando en cuenta que la reacción se realizó a altas temperaturas. El reactor está compuesto por un tubo Pyrex de 170 * 20 mm en la sección superior, 30 * 10 mm en La sección media y 200 * 10 mm en la sección inferior. El cual consta de un distribuidor sinterizado para permitir el paso del gas nitrógeno y con ello generar un lecho fluidizado que permita la mezcla de reacción. El reactor cuenta con un contenedor para recolectar el producto de la reacción y un tubo para los gases, los cuales se contienen en bolsas de teflón. Es importante mencionar que el reactor fue construido en el taller de soplado de vidrio de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1. (51)

En la figura 6.6 se presenta el equipo de reacción completo el cual consta del horno, tanque de nitrógeno, reactor de lecho fluidizado, reóstatos para controlar la temperatura y termopar para medir la temperatura.



Figura 6.6 Equipo de reacción.

El horno es alimentado por energía eléctrica, éste posee una serie de adaptaciones para hacer más viable la reacción y visualización de la reacción y la entrada del gas nitrógeno. Este horno cuenta con una entrada para el reactor y una mirilla de vidrio Pyrex para resistir las altas temperaturas que se alcanzan por el horno, las cuales eran producidas por un par de resistencias de espiral controlados con un reóstato marca Barnstead y era monitoreado por un termopar marca Hanna que detecta desde los -50° hasta los 1350° C Los productos líquidos obtenidos son analizados por medio de espectrometría de gases – masas. El experimento se realizó

Procedimiento Experimental

- Colocar el reactor de vidrio en el horno de calentamiento, se agrega el compuesto catalítico y se eleva la temperatura a 520° C por 30 minutos para la activación del catalizador y la eliminación de las moléculas de agua. El catalizador se coloca en un 20% en relación a la cantidad de muestra polimérica a degradar.
- Ubicar las bolsas de recolección en el tubo de salida para coleccionar los posibles gases producidos.
- Instalar el tubo de recolección de líquidos en un baño de hielo para condensar los productos de la degradación.
- Poner la cantidad necesaria de muestra de PEAD finamente cortadas para aumentar el área de contacto con el catalizador.
- Bajar la temperatura del reactor hasta los 400° C para iniciar la degradación de PEAD.
- Abrir el flujo de gas nitrógeno para facilitar mediante agitación el contacto del CCZA con las muestras de polietileno.
- Mantener la temperatura a 400° C por media hora.
- Recolectar los productos obtenidos.
- Realizar dos veces mas la prueba para comprobar la reproducibilidad del experimento.

CAPITULO VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de los análisis realizados tanto a CCZA como al producto de la degradación del polietileno de alta densidad, así como también se analizarán los resultados obtenidos en los diagramas obtenidos.

Caracterización del catalizador.

El Compuesto Catalítico Zinc – Aluminio es un sólido blanco en forma de polvo fino e inodoro el cual fue caracterizado por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (ver Anexo A), para conocer que realmente se tuviera el compuesto esperado, El equipo se trata de un de rayos X (polvos) modelo D5000 marca Siemens, Las condiciones de operación del difractómetro son las siguientes el ángulo de barrido es de 2.5 a 70 grados, el tiempo es de 10 minutos y trabaja a 30 kV y 20 mA longitud de onda esta reportado en el difractograma o patrón de difracción en la parte inferior como WL : 1.54 Å.

A continuación se observa la Figura 7.1, el diagrama de difracción de rayos X del Compuesto Catalítico Zinc – Aluminio sin tratamiento térmico, como se puede observar los picos no se encuentran muy bien definidos aunque se observa que los picos más representativos coinciden en su mayoría con los del diagrama de difracción de rayos X del cinc aluminato ($ZnAl_2O_4$) de la base de datos del equipo la cual es la PDF-2 2001.

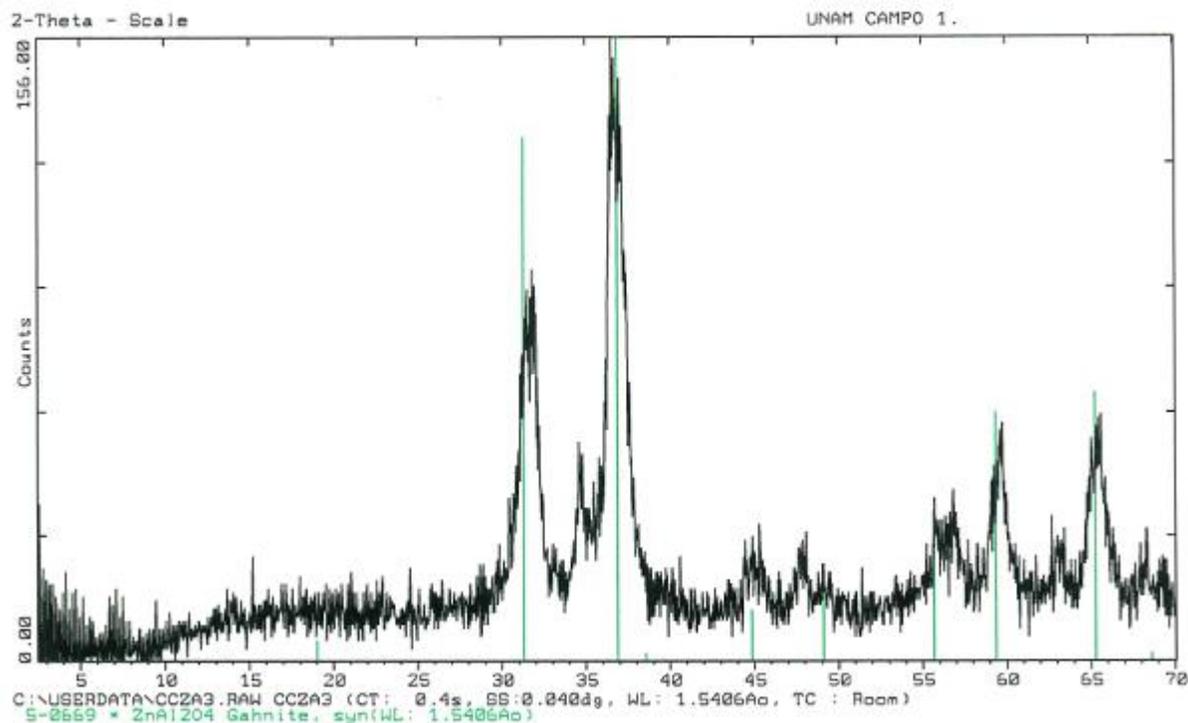


Figura 7.1 Diagrama de difracción de muestra del CCZA sin tratamiento térmico.

La Figura 7.2 se trata del difractograma del Compuesto Catalítico Zinc – Aluminio sometido a tratamiento térmico, puede observarse cómo los picos se encuentran más definidos esto debido a que se han eliminado las moléculas de agua y el tratamiento térmico favorece el acomodo de los átomos del complejo. Igualmente se observa que los picos más representativos corresponden a los del Cinc aluminato ($ZnAl_2O_4$) por lo que se deduce que el compuesto obtenido se trata de este compuesto

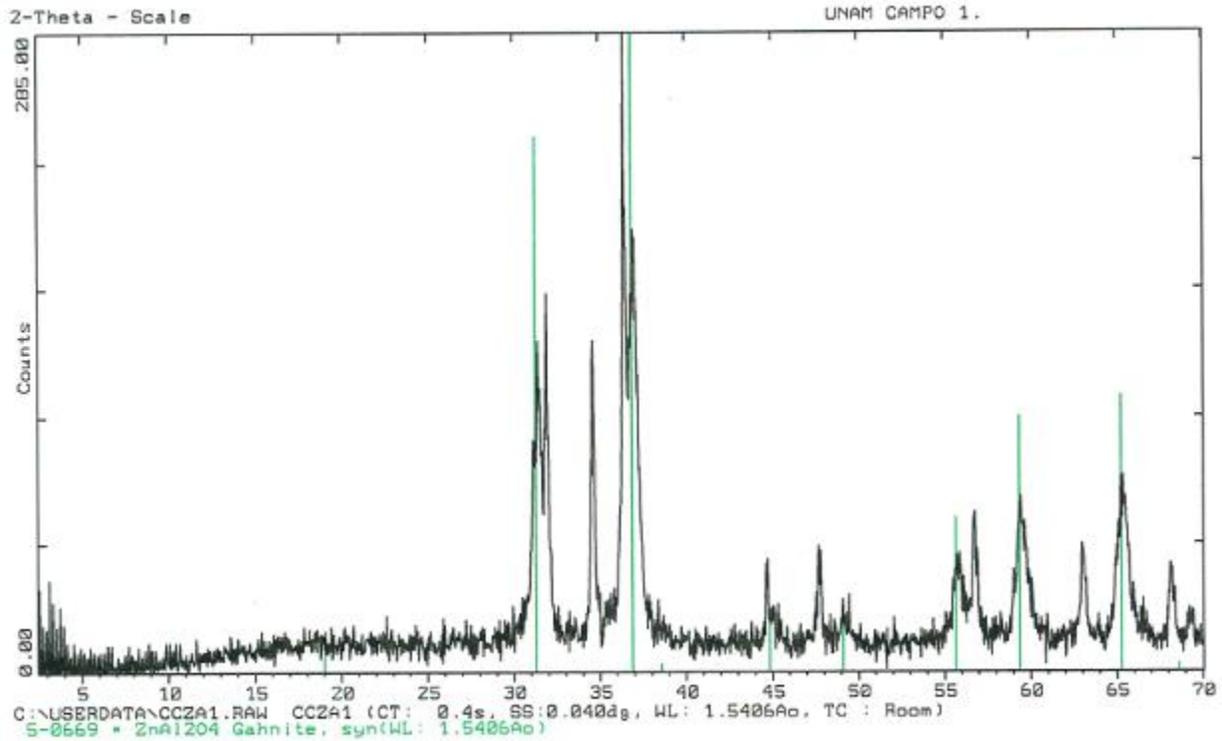


Figura 7.2 Diagrama de difracción de muestra del CCZA con tratamiento térmico.

Posteriormente se realizaron nuevamente los estudios a dos muestras más sintetizadas para comprobar su reproducibilidad y estos fueron los resultados.

En la Figura 7.3 se muestra el diagrama de difracción de Rayos X para la muestra etiquetada como CCZA1 con tratamiento térmico.

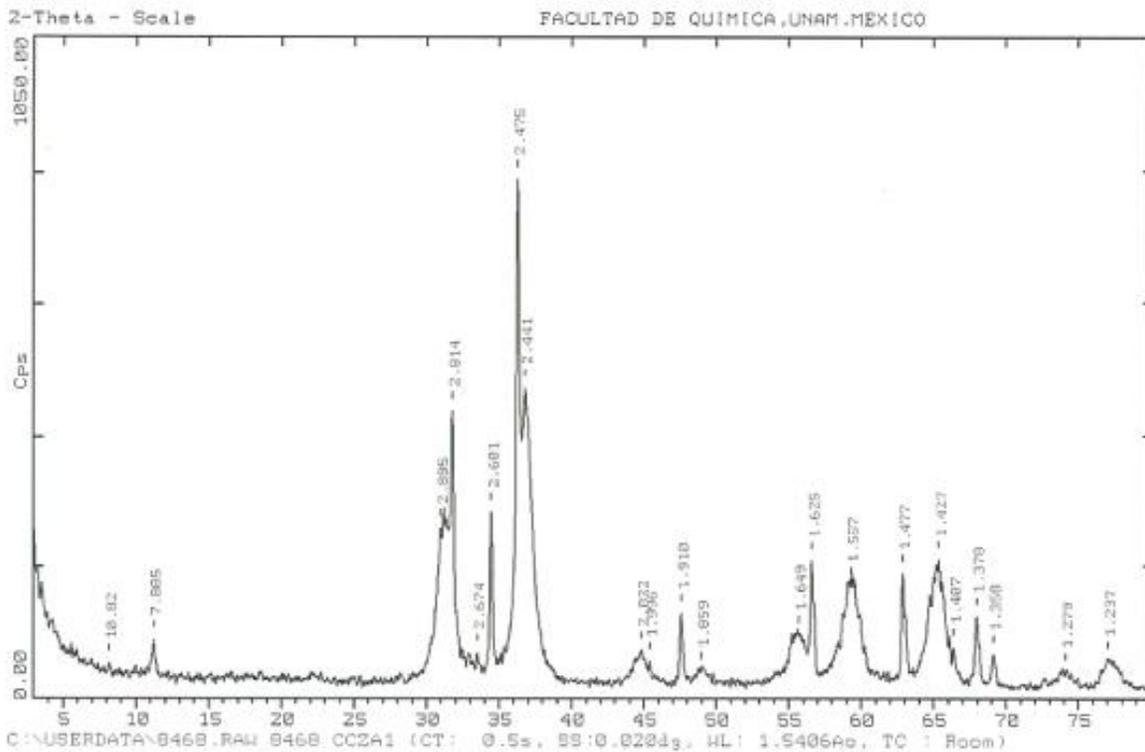


Figura 7.3 Diagrama de difracción del CCZA1 con tratamiento térmico.

En la Figura 7.4 se muestra el diagrama de difracción de Rayos X para la muestra etiquetada como CCZA2 con tratamiento térmico.

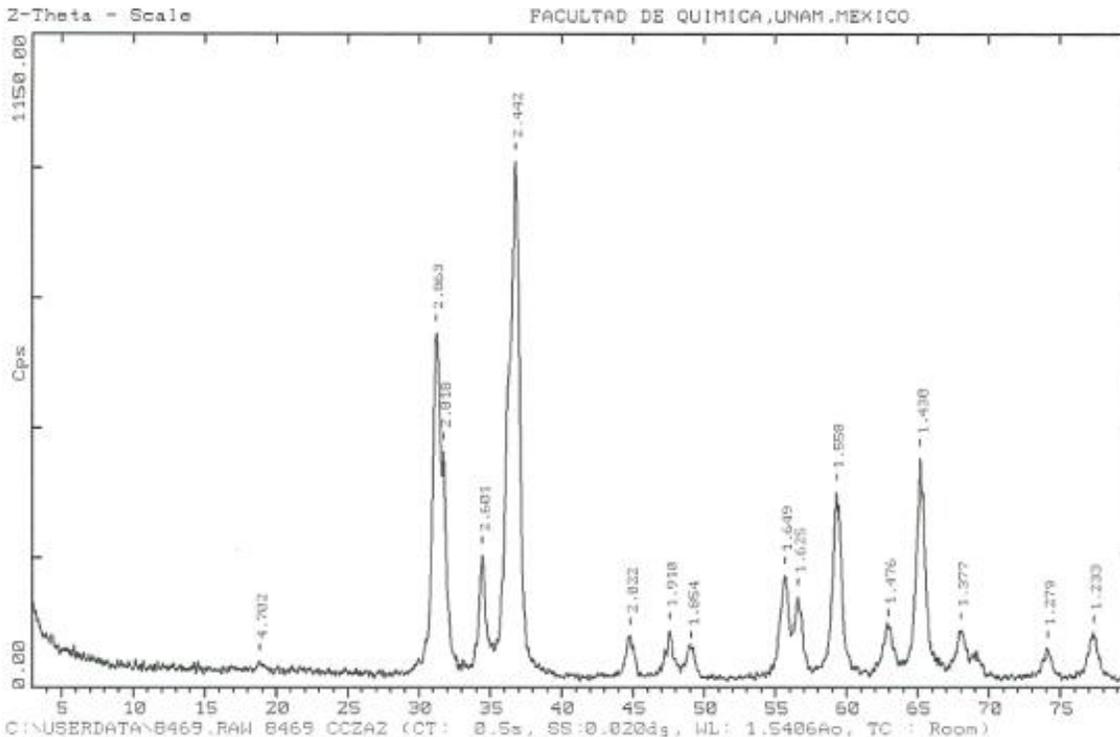
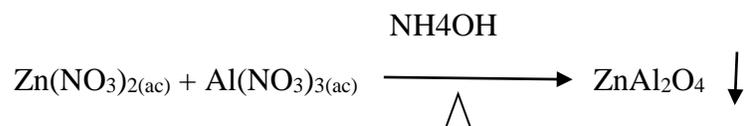


Figura 7.4 Diagrama de difracción CCZA2 con tratamiento térmico.

Como se puede observar los difractogramas son prácticamente iguales por lo que se puede deducir que la técnica es reproducible. Como se mencionó en el capítulo 5 en los métodos de síntesis, el CCZA se preparó por coprecipitación, una solución que contenía los compuestos solubles de los componentes de metal para el catalizador, a esta solución se le adicionó una base para cambiar el pH, para oxidar la mezcla y formar un precipitado en la solución. El precipitado que se obtuvo es una mezcla de los óxidos hidratados de los metales. Posteriormente el precipitado se transforma al final en un catalizador de óxido metálico mixto mediante la eliminación del agua y el tratamiento térmico del material seco para descomponer los óxidos hidratados y sales. A continuación se utilizó un tratamiento a alta temperatura para efectuar las reacciones en estado sólido que producen las fases, de las especies activas del CCZA.

La reacción que tiene a lugar es la siguiente



Donde el hidróxido de amonio actúa como agente oxidante de los iones Zn^{2+} y Al^{3+} y que mediante el tratamiento térmico da como producto óxido el cual precipita al ser insoluble en agua.

Los métodos más comúnmente usados para la preparación de ZnAl_2O_4 son: método cerámico (MC), síntesis mecanoquímica en medio húmedo (SMH) y coprecipitación (COPR) que fue el método utilizado en este trabajo. Los productos de ZnAl_2O_4 obtenidos por MC y el ZnAl_2O_4 obtenido por SMH presentan una acidez despreciable pero en el caso del ZnAl_2O_4 por COPR se observa una baja acidez la cual es fundamental para la reacción de degradación. Estudios de los productos obtenidos por COPR y SMH han mostrado áreas específicas y volúmenes de poro mayores que las preparadas por el método cerámico. Los catalizadores de metales preparados con ZnAl_2O_4 COPR presentan mejor actividad y selectividad a olefinas que los preparados con ZnAl_2O_4 SMH y ZnAl_2O_4 MC que podría correlacionarse con una mayor dispersión metálica y menor tamaño de partículas según lo detectado por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM por sus siglas en inglés). (52)

El aumentar la temperatura en el tratamiento térmico, tiene el propósito de liberar los esfuerzos residuales generados durante la síntesis, es decir, tiende a formarse una estructura cristalina que aumenta de tamaño con el tiempo mientras que se liberan las tensiones internas y va tomando una mayor definición. Los óxidos metálicos mixtos como el Aluminato de Zinc, son empleados en áreas de la industria y la investigación que requieren un tamaño de partícula pequeño (de entre 1 – 100nm), sus características dependen directamente de su cristalografía y tamaño de partícula, que al mismo tiempo se ven influenciados por el método de preparación elegido. Un tamaño de partícula pequeño implica una mayor área superficial. (53)

En la mayoría de los artículos consultados se observa que se utilizan tanto PEAD puro así como otro tipo de óxidos, de metales mas escasos como Molibdeno, Cobalto, Níquel o Silicio y aun inclusive se ha reportado el uso de metales como Talio, Vanadio, Plata y Titianio sin embargo las escases de éstos eleva considerablemente los costos del proceso, los que se buscaba con éste trabajo era encontrar un material económico que diera buenos resultados, además de utilizar PEAD de desecho en lugar del puro que usualmente se utiliza en la investigación.

Caracterización del producto de reacción.

El producto de reacción obtenido fue un líquido amarillento translucido de apariencia ligera, el cual fue analizado por medio de Espectrometría de Gases – Masas (ver Anexo B), el equipo proporciona un cromatograma en el cual se presentan diferentes picos los cuales corresponden cada uno a un compuesto diferente. La Figura 7.5 corresponde al cromatograma de la degradación del polietileno de alta densidad con ayuda del CCZA con tratamiento térmico.

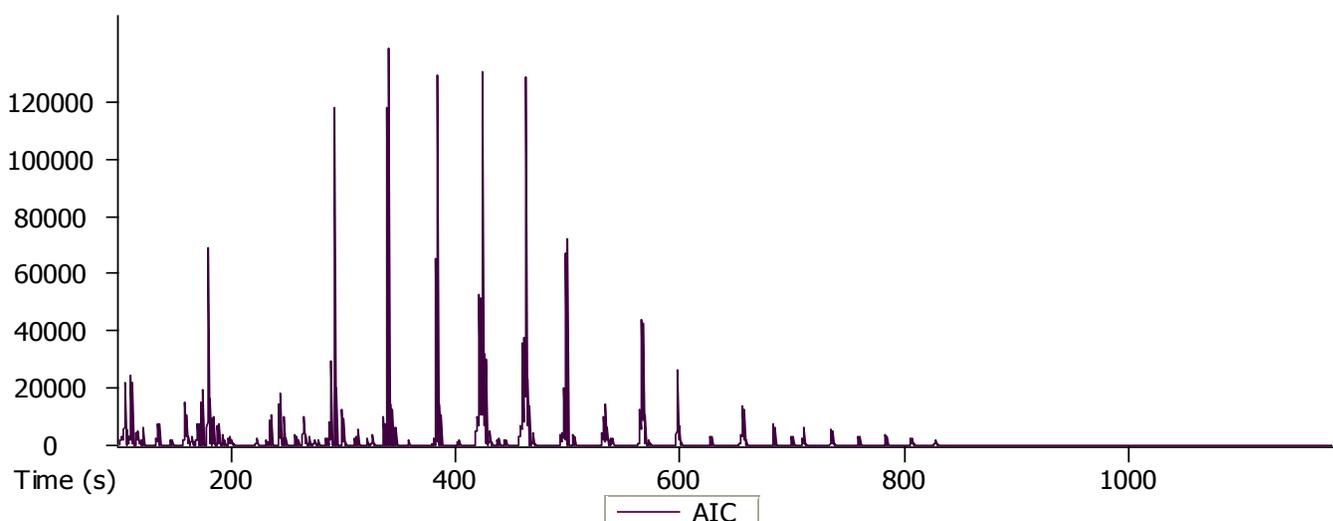


Figura 7.5 Cromatograma de la degradación de PEAD con CCZA con tratamiento térmico.

Como se puede observar el número de picos es elevado algunos con mayor porcentaje de área que otros, en la Tabla 7.1 se detallan los compuestos más representativos encontrados en la base de datos del sistema.

Nombre	% área	R.T. (s)	Similaridad	Fórmula	peso
2,2,3,4-tetrametil-, cis- ciclobutanona,	0.098554	103.75	787	$C_8H_{14}O$	126
(Z)-2-octeno,	1.0218	105.65	839	C_8H_{16}	112
4-metil-4-hexen-3-ona	0.19035	109.4	921	$C_7H_{12}O$	112
Octano	2.0075	111.3	918	C_8H_{18}	114
5-metil-2-hepteno	1.0878	116.7	679	C_8H_{16}	112
2-octeno	0.22883	121.55	950	C_8H_{16}	112
Propil- ciclopentano	0.27758	133.7	833	C_8H_{16}	112
Etil- ciclohexano	0.54965	135.25	954	C_8H_{16}	112

Metil etil ciclopenteno	0.54965	135.55	909	C ₈ H ₁₄	110
3-etil- ciclohexeno	0.084157	146.9	794	C ₈ H ₁₄	110
3-etil-heptano	0.56561	158.95	884	C ₉ H ₂₀	128
Etilideno-ciclohexano	0.56561	159.2	891	C ₈ H ₁₄	110
3-metil-octano	0.78139	160.6	919	C ₉ H ₂₀	128
(E)-5-metil-, 4-undeceno,	0.25626	165.1	674	C ₁₂ H ₂₄	168
6-Oxabicciclo[3.1.0] hexano	0.35194	170.7	795	C ₅ H ₈ O	84
1-Buten-1,4-diol, diacetato	0.39	171	839	C ₈ H ₁₂ O ₄	172
(E)-2-penteno,	0.19713	171.2	859	C ₅ H ₁₀	70
1-hexil-2-metil- ciclopropano	0.79958	174.7	918	C ₁₀ H ₂₀	140
2,5-dimetil- nonano	2.8808	179.85	911	C ₁₁ H ₂₄	156
cis-2-Noneno	0.96569	184.05	938	C ₉ H ₁₈	126
3-Noneno	0.41799	188.6	952	C ₉ H ₁₈	126
4-Metil-1,3-heptadieno (c,t)	0.41799	188.8	751	C ₈ H ₁₄	110
trans-1-Butenilciclopentano	0.31896	193.05	836	C ₉ H ₁₆	124
propil-ciclohexano	0.1984	198.75	925	C ₉ H ₁₈	126
metil-ciclooctano,	0.18063	200.55	844	C ₉ H ₁₈	126
3-metil- nonano	0.10978	223	812	C ₁₀ H ₂₂	142
1-etil-2-metil- benceno	0.070748	231.65	901	C ₉ H ₁₂	120
1-heptil-2-metil- ciclopropano	2.2342	235.7	943	C ₁₁ H ₂₂	154
(Z)- 3,7-dimetil-, 2-Octeno	0.48338	236.75	589	C ₁₀ H ₂₀	140
(Z)-5-deceno	0.66348	238.6	857	C ₁₀ H ₂₀	140
Desconocido 2	0.68583	242.15	433	C ₂₄ H ₃₂ O ₅	400
2-octen-4-ol	1.7693	243.55	611	C ₈ H ₁₆ O	128
(Z)-2-deceno	1.4674	243.75	924	C ₁₀ H ₂₀	140
2,4-nonadienal	0.29723	244.65	742	C ₉ H ₁₄ O	138
Trans-3-deceno	0.4701	247.85	957	C ₁₀ H ₂₀	140
Butil ciclohexano	0.2637	257.85	922	C ₁₀ H ₂₀	140
Decil- ciclopentano	0.10821	259.55	789	C ₁₅ H ₃₀	210
6-metil- tridecano	0.32487	264.95	905	C ₁₄ H ₃₀	198
3-pentil- ciclopenteno	0.26653	265.65	850	C ₁₀ H ₁₈	138
4,4-dimetil-1-penteno	0.16123	266.85	860	C ₇ H ₁₄	98
3-etil- heptano	0.085498	270.2	687	C ₉ H ₂₀	128
5-(1-metilpropil)- nonano	0.18937	277.55	770	C ₁₃ H ₂₈	184
Metil- ciclooctano	0.36493	285.15	729	C ₉ H ₁₈	126
1-hexyl-2-propil-, cis- ciclopropane	2.3588	289.05	936	C ₁₂ H ₂₄	168
6-etil-2-metil- decano	2.9516	292.9	855	C ₁₃ H ₂₈	184
5-Undeceno	1.0877	299.7	885	C ₁₁ H ₂₂	154
Vinilciclohexil eter	0.76197	310.45	762	C ₈ H ₁₄ O	126
5-Etildecano	0.64232	312.8	862	C ₁₂ H ₂₆	170
1-pentyl- ciclohexeno	0.77298	321.7	856	C ₁₁ H ₂₀	152
2,4,6-trimetil- octano	0.082761	326.25	810	C ₁₁ H ₂₄	156
(E)-5-tetradeceno	1.5822	336.7	926	C ₁₄ H ₂₈	196
Tridecano	3.3	340.15	942	C ₁₃ H ₂₈	184
(Z)-5-Dodeceno	0.6861	342.8	940	C ₁₂ H ₂₄	168
(E)-2-Dodeceno	0.78968	346.55	947	C ₁₂ H ₂₄	168
Propil- ciclohexano	0.063933	358.45	792	C ₉ H ₁₈	126
(Z)-3-Tetradeceno	1.8781	380.75	934	C ₁₄ H ₂₈	196
Pentadecano	3.8354	383.85	941	C ₁₅ H ₃₂	212

6-Trideceno	1.0978	386.2	937	C ₁₃ H ₂₆	182
(Z)-7-Hexadeceno	2.9283	421.9	936	C ₁₆ H ₃₂	224
Hexadecano	3.213	424.7	949	C ₁₆ H ₃₄	226
3,5-dimetil- undecano	0.038517	438.25	929	C ₁₃ H ₂₈	184
(E)-4-Tetradeceno	0.45964	458.25	917	C ₁₄ H ₂₈	196
(E)-14-Hexadecenal	2.6039	460.6	948	C ₁₆ H ₃₀ O	238
Hexadecano	3.7173	463.2	941	C ₁₆ H ₃₄	226
(E)-14-Hexadecenal	2.2705	497.35	954	C ₁₆ H ₃₀ O	238
Eicosano	4.0435	499.6	948	C ₂₀ H ₄₂	282
E-14-Hexadecenal	0.54848	505.25	951	C ₁₆ H ₃₀ O	238
10-HenEicosano (c,t)	1.8691	532	946	C ₂₁ H ₄₂	294
Eicosano	3.2905	534.05	969	C ₂₀ H ₄₂	282
Hexadecen-1-ol, trans-9-	0.91952	535.8	928	C ₁₆ H ₃₂ O	240
5-Eicosano, (E)-	0.59244	539.7	935	C ₂₀ H ₄₀	280
Ciclotetradecano	1.6994	565.05	896	C ₁₄ H ₂₈	196
Eicosano	3.2966	566.9	943	C ₂₀ H ₄₂	282
Ciclotetradecano	1.1424	568.55	920	C ₁₄ H ₂₈	196
3-Eicosano, (E)-	0.29961	572.55	940	C ₂₀ H ₄₀	280
Ciclotetradecano	0.65184	599.8	888	C ₁₄ H ₂₈	196
11-(1-etilpropil)- Heneicosano	1.7119	628.2	908	C ₂₆ H ₅₄	366
Eicosano	1.8635	656.8	968	C ₂₀ H ₄₂	282
Eicosano	1.1729	684.2	942	C ₂₀ H ₄₂	282
Ácido 9-Octadecinoico	0.63362	700.5	893	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280
Eicosano	0.82237	710.6	943	C ₂₀ H ₄₂	282
Eicosano	1.1165	735.9	961	C ₂₀ H ₄₂	282
Eicosano	0.25646	760.2	925	C ₂₀ H ₄₂	282
Eicosano	0.14299	783.75	939	C ₂₀ H ₄₂	282
Eicosano	0.77913	806.3	945	C ₂₀ H ₄₂	282
Eicosano	0.31354	828.25	933	C ₂₀ H ₄₂	282

Tabla 7.1 Compuestos encontrados en la base de datos del sistema.

Los compuestos anteriores fueron primeramente separados por cromatografía de gases y posteriormente identificados mediante espectrometría de masas y comparados con la base de datos del equipo, como se aprecia se obtienen compuestos que son consideramos como gasolinas por Petróleos Mexicanos quien define a las gasolinas tanto Premium como 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 obligatorio en la zona metropolitana. Índice de octano igual a 87 y 500 ppm de contenido máximo de azufre total. (54)

Se agrupó en la Tabla 7.2 los compuestos obtenidos en el análisis y su área relativa para una mejor visualización de la composición de la mezcla.

Numero de C	% Área Relativa
C ₅	0.54907
C ₆	0.31352
C ₇	0.35158
C ₈	10.898191
C ₉	4.311009
C ₁₀	4.52395
C ₁₁	7.058441
C ₁₂	4.73316
C ₁₃	8.021667
C ₁₄	7.80857
C ₁₅	3.94361
C ₁₆	19.08059
C ₁₇	0.44195
C ₁₈	0.684621
C ₁₉	0
C ₂₀	19.70194

Tabla 7.2 Compuestos de la degradación de PEAD agrupados por número de carbono.

De igual manera se analizó el producto de reacción de la muestra de PEAD con el CCZA sin tratamiento térmico, la Figura 7.6 muestra el cromatograma de dicha muestra.

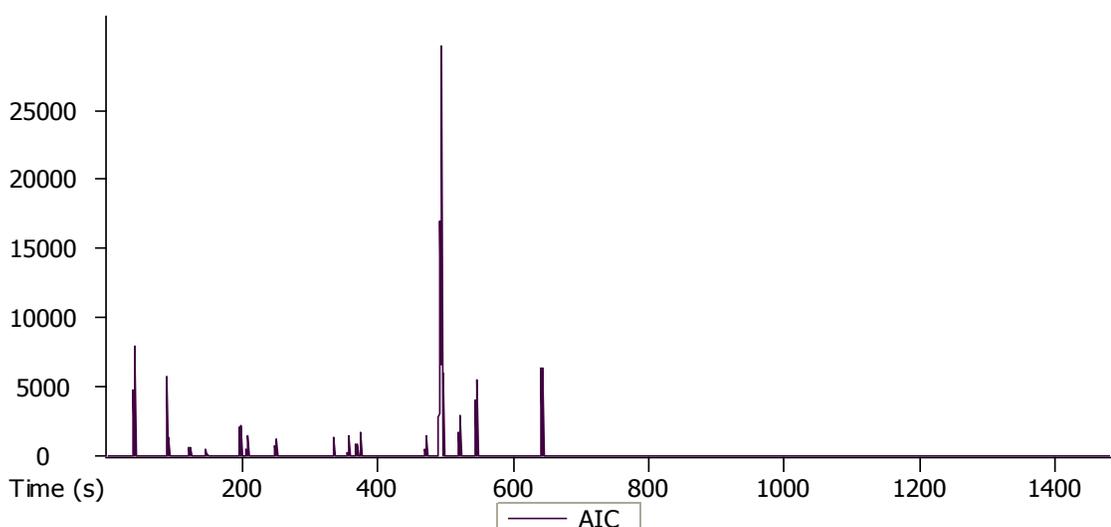


Figura 7.6 Cromatograma de la degradación de PEAD con CCZA sin tratamiento térmico

En la Tabla 7.3 se detallan los compuestos encontrados en la base de datos del sistema.

Nombre	% área	R.T. (s)	Similaridad	Peso
α -[(metilamino)metil]- Bencenometanol	21.708	38.979	958	151
1-Metildodecilamina	17.083	39.579		
α -[(metilamino)metil]- Bencenometanol	32.661	42.479	942	151
Ácido 12-metilaminolaurico	0.53091	89.829	999	229
Acetate de amonio	0.18996	122.879	861	77
4-Amino-1-butanol	0.17375	146.429	792	89
Butirolactona	0.55219	196.979	921	86
Ácido pentanoico	0.61347	207.879	850	102
Ácido hexanoico	0.20784	249.729	892	116
Ácido octanoico	0.71574	335.829	874	144
Ácido 5-oxotetrahidrofurano-2-carboxilico	0.56256	357.129	865	130
Caprolactam	0.61558	369.129	890	113
Ácido Nonanoico	0.15358	375.079	893	158
5-Etilhidantoina	1.0673	471.929	865	128
d,l-trans-4-Metil-5-methoxy-1-(1-methoxy-1-isopropil)ciclohex-3-ene	8.0288	494.879	645	198
5-n-Propilhidantoina	2.2527	495.179	877	142
2,4-Imidazolidindiona, 5-(2-metilpropil)-, (S)-	6.9074	521.979	849	156
1H-Isoindol-1,3(2H)-diona, 2-(fenilmetil)-	4.1539	642.679	895	237

Tabla 7.3 Compuestos encontrados en la base de datos del sistema.

Se agrupó en la Tabla 7.4 los compuestos obtenidos en el análisis y su área relativa para una mejor visualización de la composición de la mezcla.

Numero de C	% Area
C ₅	2.24333
C ₆	2.46054
C ₇	8.7305
C ₈	0.71574
C ₉	54.52258
C ₁₀	0
C ₁₁	0
C ₁₂	8.0288
C ₁₃	17.61391
C ₁₄	0
C ₁₅	4.1539

Tabla 7.4 Compuestos de la degradación de PEAD agrupados por número de carbono.

Como se puede observar la influencia del catalizador utilizado es amplia mientras que en el caso del CCZA con tratamiento térmico se obtienen tanto diagramas de difracción de rayos X mas definidos, como una mejor y completa reacción de degradación lo cual se observa en la cantidad y tipo de compuestos obtenidos verificado con la ayuda del análisis de la cromatografía de gases – masas.

De igual manera se realizo en estudio a las gasolinas convencionales de PEMEX y estos son los resultados que se obtuvieron.

La gasolina Magna es una gasolina sin plomo formulada para automóviles con convertidor catalítico y en general motores de combustión interna a gasolina con requerimientos, por lo menos, de 87 octanos.

Para el caso de la gasolina magna el cromatograma obtenido se presenta en la Figura 7.7.

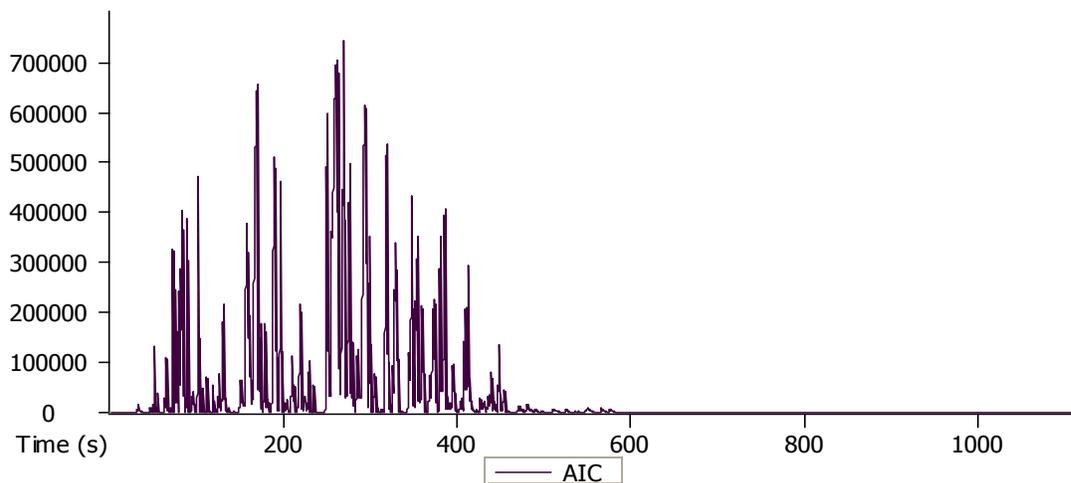


Figura 7.7 Cromatograma de la gasolina Magna de PEMEX.

A continuación se presenta la Tabla 7.5 con los compuestos encontrados en el análisis cromatográfico de la gasolina Magna.

Nombre	% área	R.T. (s)	Similaridad	Peso	Fórmula
1,3-Ciclopentadieno	0.044714	32.428	935	66	C ₅ H ₆
Desconocido 1	0.052543	47.728			
2,2,3,3-tetrametil- butano	0.067594	51.928	908	114	C ₈ H ₁₈
Heptano	0.025052	55.228	956	100	C ₇ H ₁₆
Metil- ciclohexano	0.049407	63.578	854	98	C ₇ H ₁₄
2,4-dimetil- hexano	0.19752	65.578	951	114	C ₈ H ₁₈
2,6-dimetil- heptano	0.025081	69.128	821	128	C ₉ H ₂₀
1,2,4-trimetil-, (1 α ,2 α ,4 α)- ciclopentano	0.025081	69.628	884	112	C ₈ H ₁₆
2,3,4-trimetil- pentano	0.1961	73.028	971	114	C ₈ H ₁₈
3,3-dimetil- hexano	0.15462	75.878	826	114	C ₈ H ₁₈
4-metil- heptano	0.10312	77.678	946	114	C ₈ H ₁₈
4-etil-2-metil- hexano	0.21373	80.728	790	128	C ₉ H ₂₀
3-etil- pentano	0.2363	81.128	936	100	C ₇ H ₁₆
3,4-dimetil- hexano	1.0127	82.628	689	114	C ₈ H ₁₈
1,3,5-cicloheptatrieno	1.0127	83.228	950	92	C ₇ H ₈
3-metil- heptano	0.3486	84.778	887	114	C ₈ H ₁₈
3-etil- hexano	0.34847	84.978	845	114	C ₈ H ₁₈
3-etil-2,2-dimetil- pentano	0.26728	89.278	851	128	C ₉ H ₂₀
Di-sec-butil eter	0.024084	97.678	818	130	C ₈ H ₁₈ O
Di-sec-butil eter	0.39192	101.48	853	130	C ₈ H ₁₈ O
1,3-Dimetilciclohexano,c&t	0.39192	101.98	713	112	C ₈ H ₁₆
Octano	0.39192	102.33	923	114	C ₈ H ₁₈
1,3-dimetil-, trans- ciclohexano	0.077935	106.58	891	112	C ₈ H ₁₆
1,2,3-trimetil- ciclopenteno	0.077935	107.58	866	110	C ₈ H ₁₄
2,3,5-trimetil- hexano	0.085432	112.03	935	128	C ₉ H ₂₀
2,4-dimetil- heptano	0.072858	118.68	899	128	C ₉ H ₂₀
1-etil-2-metil-, cis- Ciclopentano	0.084681	119.53	888	112	C ₈ H ₁₆
2,6-dimetil- Heptano	0.10896	125.73	935	128	C ₉ H ₂₀
Trans-7-Metil-3-octeno	0.048003	128.48	761	126	C ₉ H ₁₈
Etil- ciclohexano	0.38496	130.38	912	112	C ₈ H ₁₆
3,5-dimetil- heptano	0.38496	131.13	917	128	C ₉ H ₂₀
1,1,3-trimetil- ciclohexano	0.051228	133.78	912	126	C ₉ H ₁₈
1,3,5-trimetil- ciclohexano	0.027831	148.68	925	126	C ₉ H ₁₈
2,3-dimetil- heptano	0.17069	150.98	886	128	C ₉ H ₂₀
Etilbenceno	1.7021	158.13	958	106	C ₈ H ₁₀
3-etil- hexano	1.7021	159.53	913	114	C ₈ H ₁₈
1,3-dimetil- benceno	4.0703	168.08	924	106	C ₈ H ₁₀
p-Xileno	4.0703	168.98	861	106	C ₈ H ₁₀
2,4-Octadiino	4.07	169.08	854	106	C ₈ H ₁₀
o-Xilene	4.0668	169.53	886	106	C ₈ H ₁₀
3-metil- octano	3.9236	170.18	873	128	C ₉ H ₂₀
2,2,3-trimetil- hexano	0.32992	173.88	873	128	C ₉ H ₂₀
2,2,4-trimetil- heptano	0.276	178.83	917	142	C ₁₀ H ₂₂
1-Etil-3-metilciclohexano (c,t)	0.065982	182.78	873	126	C ₉ H ₁₈
1,3-dimetil- benceno	2.3967	190.28	908	106	C ₈ H ₁₀

Estireno	2.3948	190.73	845	104	C ₈ H ₈
2,5,5-trimetil- heptano	2.3912	191.58	894	142	C ₁₀ H ₂₂
Nonano	0.59121	197.28	922	128	C ₉ H ₂₀
cis-1-etil-3-metil-ciclohexano	0.048869	201.53	937	126	C ₉ H ₁₈
5-metil- nonano	0.067314	204.08	787	142	C ₁₀ H ₂₂
6,10,13-trimetiltetradecanol	0.067314	204.63	785	256	C ₁₇ H ₃₆ O
4-etil-2-metil- Hexano	0.15884	210.03	907	128	C ₉ H ₂₀
2,4-dimetil-, (ñ)- 1-pentanol	0.11128	212.23	798	116	C ₇ H ₁₆ O
Octahidro-2-metil- pentaleno	0.11128	212.63	866	124	C ₉ H ₁₆
(1-metiletil)- benceno	0.52808	219.33	968	120	C ₉ H ₁₂
2,2,4-trimetil- heptano	0.52808	220.43	895	142	C ₁₀ H ₂₂
Propil- ciclohexano	0.12511	224.73	953	126	C ₉ H ₁₈
Butil- ciclopentane	0.20599	228.28	885	126	C ₉ H ₁₈
2,6-dimetil- octano	0.20599	230.03	918	142	C ₁₀ H ₂₂
2,3,5-trimetil- heptano	0.13069	234.83	867	142	C ₁₀ H ₂₂
Propil- benceno	1.0765	250.63	906	120	C ₉ H ₁₂
4-etil-2-metil- hexano	1.0765	251.48	885	128	C ₉ H ₂₀
1-etil-4-metil- benceno	3.8722	260.03	779	120	C ₉ H ₁₂
1-etil-3-metil- benceno	3.8722	261.23	875	120	C ₉ H ₁₂
4-etil-2-metil- hexano	3.7975	261.78	872	128	C ₉ H ₂₀
1-etil-3-metil- benceno	1.3425	263.68	872	120	C ₉ H ₁₂
1,2,3-trimetil- benceno	1.6964	269.33	938	120	C ₉ H ₁₂
2,2-dimetil- undecano	1.6877	270.18	837	184	C ₁₃ H ₂₈
(1-metiletil)- benceno	1.1816	276.73	845	120	C ₉ H ₁₂
2,2-dimetil- octano	0.17886	279.93	935	142	C ₁₀ H ₂₂
4,5-Nonadieno	0.066952	283.98	831	124	C ₉ H ₁₆
2,3,3-trimetil- octano	0.27578	285.88	829	156	C ₁₁ H ₂₄
3-etilideno-2-metil-1-hexen-4-ino	3.6972	294.18	761	120	C ₉ H ₁₂
1,2,3-trimetil- benceno	3.6972	295.73	944	120	C ₉ H ₁₂
α-etenil- bencenoetanol	3.6784	296.58	630	148	C ₁₀ H ₁₂ O
Decano	0.32955	299.83	937	142	C ₁₀ H ₂₂
(2-metilpropil)- benceno	0.21524	304.63	927	134	C ₁₀ H ₁₄
2,2-dimetil- octano	0.21524	305.63	920	142	C ₁₀ H ₂₂
4-metil- bencenoacetaldehido	0.21524	306.23	882	134	C ₉ H ₁₀ O
2-metil- decano	0.025394	313.28	856	156	C ₁₁ H ₂₄
1-(4-metilfenil)- 1-pentanona	1.5833	318.83	853	176	C ₁₂ H ₁₆ O
1-etil-3-metil- benceno	1.6176	319.63	852	120	C ₉ H ₁₂
2,2,9-trimetil- decano	1.5833	320.03	824	184	C ₁₃ H ₂₈
2-etil-1,4-dimetil- benceno	0.027635	322.88	857	134	C ₁₀ H ₁₄
3,7-dimetil- decano	0.40661	328.88	919	170	C ₁₂ H ₂₆
Butil- ciclohexano	0.40661	329.08	722	140	C ₁₀ H ₂₀
1-etenil-2-metil- benceno	1.136	330.63	886	118	C ₉ H ₁₀
Indeno	0.021419	341.23	884	116	C ₉ H ₈
1,2-dietil- benceno	0.21764	344.48	934	134	C ₁₀ H ₁₄
3-etil-2,2-dimetil- pentano	0.96304	347.13	778	128	C ₉ H ₂₀
2-metil-4-fenil-3-pentanona	0.96314	347.78	613	176	C ₁₂ H ₁₆ O
1-metil-2-propil- benceno	0.99498	348.43	920	134	C ₁₀ H ₁₄
1-metil-3-propil- benceno	0.48733	352.73	835	134	C ₁₀ H ₁₄
2,5,6-trimetil- decano	0.7765	354.43	655	184	C ₁₃ H ₂₈

1-metil-2-(1-metiletil)- benceno	0.77478	355.23	934	134	C ₁₀ H ₁₄
2,2-dimetil- octano	0.56461	359.63	883	142	C ₁₀ H ₂₂
8,9-Dihidrodiciclopentadieno	0.56461	360.18	952	134	C ₁₀ H ₁₄
1-metil-2-propil- benceno	0.56461	360.88	912	134	C ₁₀ H ₁₄
2-metil- decano	0.057136	362.03	922	156	C ₁₁ H ₂₄
3,7-dimetil- decano	0.13459	368.68	869	170	C ₁₂ H ₂₆
1-etil-2,3-dimetil- benceno	0.36047	372.08	928	134	C ₁₀ H ₁₄
2-etil-1,3-dimetil- benceno	0.46841	374.93	927	134	C ₁₀ H ₁₄
(2-metil-2-propenil)- benceno	0.46841	375.78	842	132	C ₁₀ H ₁₂
Biciclo[2.2.1] 1-metil- hept-2-eno	0.01134	377.08	566	108	C ₈ H ₁₂
4-etenil-1,2-dimetil- benceno	0.71861	379.83	721	132	C ₁₀ H ₁₂
1-etil-2,3-dimetil- benceno	0.71861	381.13	870	134	C ₁₀ H ₁₄
1-metil-4-(1-metiletil)- benceno	0.085663	383.73	732	134	C ₁₀ H ₁₄
4-metil- undecano	1.2111	385.68	650	170	C ₁₂ H ₂₆
Endo-triciclo[5.2.1.0(2.6)]decano	1.2191	386.28	918	136	C ₁₀ H ₁₆
Cis-3-metil-endo-triciclo[5.2.1.0(2.6)]decano	0.038817	388.58	760	150	C ₁₁ H ₁₈
2,4-dimetil- heptano	0.038817	388.83	756	128	C ₉ H ₂₀
Biciclo[2.2.1] 1-metil- hept-2-eno	0.031275	392.18	435	108	C ₈ H ₁₂
Fenilmetanodiol dipropanoato	0.30527	395.03	615	236	C ₁₃ H ₁₆ O ₄
2,3,5,8-tetrametil- decano	0.30527	395.58	803	198	C ₁₄ H ₃₀
1-metil-2-(1-metiletil)- benceno	0.30527	396.68	951	134	C ₁₀ H ₁₄
Triciclo[5.2.1.0(2,6)] 4-metil- decano	0.05546	404.83	850	150	C ₁₁ H ₁₈
1,2,3,4-tetrametil- benceno	0.38101	409.18	931	134	C ₁₀ H ₁₄
2,2,7-trimetil- decano	0.57585	411.23	936	184	C ₁₃ H ₂₈
2,2,6-trimetil- octano	0.18679	414.83	894	156	C ₁₁ H ₂₄
Carveol (fr.1)	0.12989	426.93	742	152	C ₁₀ H ₁₆ O
1,3-dietil-5-metil- benceno	0.076238	431.68	778	148	C ₁₁ H ₁₆
1-metil-4-(1-metilpropil)- benceno	0.27948	435.48	862	148	C ₁₁ H ₁₆
2,3-dihidro-4-metil-1H-indene	0.28069	436.83	936	132	C ₁₀ H ₁₂
1-(1,1-dimetiletil)-4-etil- benceno	0.16734	439.38	736	162	C ₁₂ H ₁₈
1-etil-2,4-dimetil- benceno	0.16734	439.78	931	134	C ₁₀ H ₁₄
1-metil-4-(2-metilpropil)- benceno	0.10455	443.08	772	148	C ₁₁ H ₁₆
1,2,3,4-tetrahidro- naftaleno	0.42106	448.28	789	132	C ₁₀ H ₁₂
Z,Z-1,4,6,9-nonadecatetraeno	0.42161	448.78	717	260	C ₁₉ H ₃₂
1-metil-4-(1-metilpropil)- benceno	0.19773	452.93	916	148	C ₁₁ H ₁₆
(1,3,3-trimetilnonil)- benceno	0.19773	454.23	676	246	C ₁₈ H ₃₀
2,2,3-trimetil- pentano	0.19773	454.63	768	114	C ₈ H ₁₈
1-etil-2,4,5-trimetil- benceno	0.19773	455.23	702	148	C ₁₁ H ₁₆
Azuleno	0.42883	470.93	682	128	C ₁₀ H ₈
7-metil-1-nonino	0.4325	471.03	788	138	C ₁₀ H ₁₈
1-metileno-1H-indeno	0.43248	472.03	870	128	C ₁₀ H ₈
1,3-dietil-5-metil- benceno	0.095832	475.13	676	148	C ₁₁ H ₁₆
1,1'-(1,5-hexadiene-1,6-diyl)bis- benceno	0.095832	475.98	781	234	C ₁₈ H ₁₈
1,4-dimetil-2-(1-metiletil)- benceno	0.14554	480.88	904	148	C ₁₁ H ₁₆
3-metil- tridecano	0.023517	485.73	796	198	C ₁₄ H ₃₀
1,4-dietil-2-metil- benceno	0.015755	490.58	864	148	C ₁₁ H ₁₆
1,2,3,4-tetrahidro-2-metil- naftaleno	0.061433	497.93	799	146	C ₁₁ H ₁₄
(1-etil-2-propenil)- benceno	0.088524	511.33	883	146	C ₁₁ H ₁₄

2,3-dihidro-4,7-dimetil-1H-indeno	0.050917	526.08	940	146	C ₁₁ H ₁₄
2,3-dihidro-1,2-dimetil-1H-indeno	0.044505	535.98	942	146	C ₁₁ H ₁₄
2,4-dimetil-1-(1-metiletil)- benceno	0.045118	550.28	916	148	C ₁₁ H ₁₆
1-etil-2,3-dihidro-1-metil-1H-indeno	0.045118	551.08	777	160	C ₁₂ H ₁₆
1-etilideno-1H-indeno	0.079893	566.33	935	142	C ₁₁ H ₁₀
Benzocicloheptatrieno	0.050125	576.53	935	142	C ₁₁ H ₁₀

Tabla 7.5 Compuestos obtenidos en el análisis cromatográfico de la gasolina Magna de PEMEX.

De igual manera se realizó el estudio a la gasolina Premium.

La gasolina Premium es una Gasolina de bajo contenido de azufre y mayor octanaje, formulada para automóviles con convertidor catalítico y motores de alta relación de compresión. Los resultados de la cromatografía de gases se presentan a continuación. (Ver Figura 7.8).

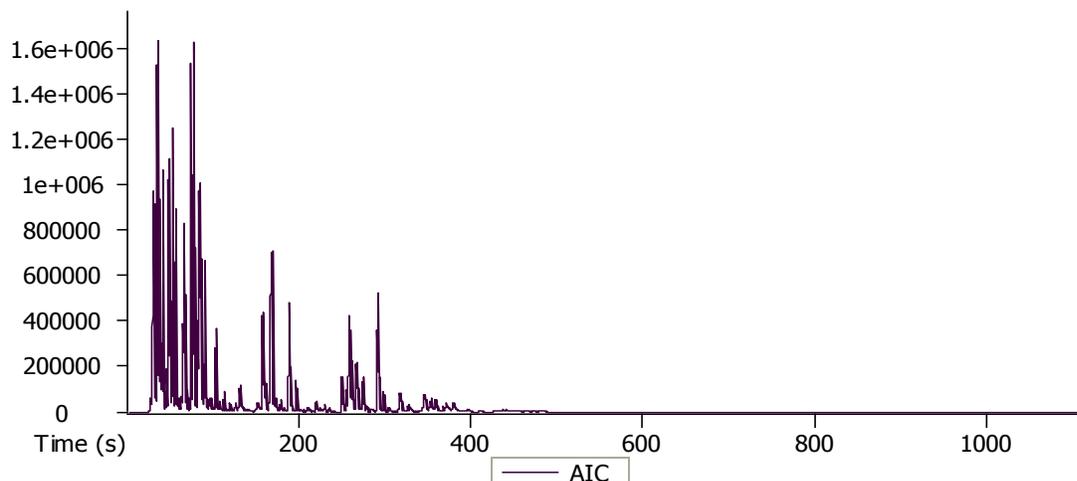


Figura 7.8 Cromatograma de la gasolina Premium de PEMEX.

En seguida se presenta la Tabla 7.6 con los compuestos encontrados en el análisis cromatográfico de la gasolina Premium.

Nombre	% área	R.T. (s)	Similaridad	Peso	Fórmula
Butano	0.37623	27.194	955	58	C ₄ H ₁₀
2-metil- butano	1.0831	28.994	924	72	C ₅ H ₁₂
1,2-pentadieno	3.7515	30.494	748	68	C ₅ H ₈
2-metil-1-buteno	3.7515	30.844	820	70	C ₅ H ₁₀
2,2-dimetil- butano	0.78336	31.744	755	86	C ₆ H ₁₄
2-metoxi-2-metil- propano	2.9528	34.294	898	88	C ₅ H ₁₂ O

3-metil- Pentano	0.87346	35.344	892	86	C ₆ H ₁₄
Hexano	1.2792	36.944	941	86	C ₆ H ₁₄
1-metil- ciclopenteno	1.2776	38.794	816	82	C ₆ H ₁₀
2,4-dimetil- pentano	1.5541	40.594	824	100	C ₇ H ₁₆
1-Penteno, 2-metil-	1.5541	40.994	874	84	C ₆ H ₁₂
(E)- 2-metil-1,3-pentadieno	0.19049	44.794	940	82	C ₆ H ₁₀
2-metil- octano	1.8645	47.194	606	128	C ₉ H ₂₀
2-(6-heptinil)- 1,3-dioxolano	1.0859	50.094	867	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂
2,2,3,3-tetrametil- butano	1.9912	52.394	911	114	C ₈ H ₁₈
1,2-dimetil-, cis- ciclopentano	1.9953	53.094	880	98	C ₇ H ₁₄
Heptano	0.96334	55.294	950	100	C ₇ H ₁₆
(Z)- 3-metil-, 3-hexeno	0.96334	56.144	744	98	C ₇ H ₁₄
2,7-dimetil-1,6-Octadieno	0.07716	58.594	865	138	C ₁₀ H ₁₈
4,4-dimetil-1-penteno	0.07716	59.344	827	98	C ₇ H ₁₄
3,5-Dimetilciclopenteno	0.07716	59.644	902	96	C ₇ H ₁₂
Metil- ciclohexano	0.5154	63.744	867	98	C ₇ H ₁₄
2-metil- heptano	2.46	65.144	827	114	C ₈ H ₁₈
4-metil- octano	2.46	65.894	839	128	C ₉ H ₂₀
Etil- ciclopentano	2.46	67.444	730	98	C ₇ H ₁₄
3,3-dimetil- hexano	0.12524	69.294	817	114	C ₈ H ₁₈
2-ciclopropil- butano	0.12524	69.794	870	98	C ₇ H ₁₄
4-metil-1-hepteno	1.912	73.444	748	112	C ₈ H ₁₆
2,3,4-trimetil- pentano	1.912	73.694	894	114	C ₈ H ₁₈
3,5-Dimetilciclopenteno	4.5279	74.994	737	96	C ₇ H ₁₂
2,3,3-trimetil- pentano	2.6255	76.694	967	114	C ₈ H ₁₈
2,5,9-trimetil- decano	2.7292	76.944	537	184	C ₁₃ H ₂₈
2,3-dimetil- hexano	0.67241	78.144	953	114	C ₈ H ₁₈
2,2,7,7-tetrametil-3,4-octadieno	0.67259	79.444	557	166	C ₁₂ H ₂₂
2,3-dimetil- hexano	0.6554	81.644	903	114	C ₈ H ₁₈
1,6-Heptadiino	3.6497	83.744	779	92	C ₇ H ₈
1,6-Heptadien-3-ino	3.6497	84.144	842	92	C ₇ H ₈
Tolueno	3.5254	84.794	898	92	C ₇ H ₈
3-metil- heptano	0.76856	85.494	933	114	C ₈ H ₁₈
3-metil-1-octeno	0.83911	89.344	768	126	C ₉ H ₁₈
2,2-dimetil- heptano	0.76558	89.794	925	128	C ₉ H ₂₀
3-metil-4-metilene- hexano	0.10934	96.594	802	112	C ₈ H ₁₆
1,2,3-trimetil- ciclopenteno	0.06697	98.544	904	110	C ₈ H ₁₄
1,3-Dimetilciclohexano,c&t	0.62937	102.094	813	112	C ₈ H ₁₆
Octano	0.62937	102.394	940	114	C ₈ H ₁₈
2,4,4-trimetil- hexano	0.1418	106.144	874	128	C ₉ H ₂₀
1,2,3-trimetil- ciclopenteno	0.1418	107.694	867	110	C ₈ H ₁₄
1,1,2,3,3-pentametil- ciclobutano	0.03254	109.294	736	126	C ₉ H ₁₈
(1-metiletil)- ciclopentano	0.11383	111.294	890	112	C ₈ H ₁₆
2,3,5-trimetil- hexano	0.11383	112.094	937	128	C ₉ H ₂₀
2,2-dimetil- heptano	0.0151	115.894	966	128	C ₉ H ₂₀
2,3,4-trimetil- hexano	0.11722	118.744	920	128	C ₉ H ₂₀
1-etil-2-metil-, cis- ciclopentano	0.11722	119.844	932	112	C ₈ H ₁₆
(Z)- 5-metil-, 2-deceno	0.02966	123.094	820	154	C ₁₁ H ₂₂
2,6-dimetil- heptano	0.07834	125.694	924	128	C ₉ H ₂₀

1,2-dimetil- ciclohexano	0.08203	126.544	867	112	C ₈ H ₁₆
Etil- ciclohexano	0.43676	130.344	911	112	C ₈ H ₁₆
3,5-dimetil- heptano	0.43008	131.044	927	128	C ₉ H ₂₀
1,1,3-trimetil- ciclohexano	0.08232	133.744	900	126	C ₉ H ₁₈
3-etil-2-metil- hexano	0.04046	140.794	917	128	C ₉ H ₂₀
1,3,5-trimetil- ciclohexano	0.01439	148.544	910	126	C ₉ H ₁₈
4-etil-5-metil- nonano	0.03753	150.844	915	170	C ₁₂ H ₂₆
3,4-dimetil- heptano	0.01455	152.744	859	128	C ₉ H ₂₀
Etilbenceno	1.3541	157.194	950	106	C ₈ H ₁₀
4-metil- octano	1.3541	158.844	935	128	C ₉ H ₂₀
Octahidro- pentaleno	0.19767	161.244	811	110	C ₈ H ₁₄
3-etil- heptano	0.02158	164.394	889	128	C ₉ H ₂₀
1,3-dimetil- benceno	4.0127	167.944	926	106	C ₈ H ₁₀
2,3,6-trimetil- heptano	3.9254	168.394	825	142	C ₁₀ H ₂₂
(3,3-dimetil-4-pentenil)- benceno	0.09631	177.844	609	174	C ₁₃ H ₁₈
2,2,4-trimetil- heptano	0.09631	178.044	953	142	C ₁₀ H ₂₂
1-Etil-4-metilciclohexano	0.02463	182.244	923	126	C ₉ H ₁₈
o-Xileno	1.6623	188.394	916	106	C ₈ H ₁₀
3,3-dimetil- octano	0.07214	190.494	882	142	C ₁₀ H ₂₂
Nonano	0.23101	196.144	913	128	C ₉ H ₂₀
1-etil-4-metilciclohexano	0.07948	200.944	934	126	C ₉ H ₁₈
1-metil-3-(2-metilpropil)- ciclopentano	0.0275	204.294	752	140	C ₁₀ H ₂₀
4-etil-2-metil- hexano	0.09693	209.544	871	128	C ₉ H ₂₀
1-Decino	0.00231	212.244	730	138	C ₁₀ H ₁₈
(1-metiletil)- benceno	0.2172	219.344	922	120	C ₉ H ₁₂
2,2,3,4-tetrametil- pentano	0.2172	219.694	888	128	C ₉ H ₂₀
Propil- ciclohexano	0.07247	224.444	921	126	C ₉ H ₁₈
3,6-dimetil- octano	0.06979	229.594	901	142	C ₁₀ H ₂₂
2,6-dimetil- undecano,	0.1859	234.444	911	184	C ₁₃ H ₂₈
Propil- benceno	0.35687	249.544	912	120	C ₉ H ₁₂
2,6-dimetil- undecano	0.35687	250.294	859	184	C ₁₃ H ₂₈
2,2-dimetil- octano	0.21008	254.694	877	142	C ₁₀ H ₂₂
1-etil-2-metil- benceno	1.1823	258.244	931	120	C ₉ H ₁₂
4,6-dimetil- undecano	1.1823	258.894	594	184	C ₁₃ H ₂₈
1-etil-4-metil- benceno	0.70184	260.894	923	120	C ₉ H ₁₂
1,2,3-trimetil- benceno	0.6981	266.644	971	120	C ₉ H ₁₂
3,4-dimetil- decano	0.6981	268.194	887	170	C ₁₂ H ₂₆
1-etil-4-metil- benceno	0.39133	274.394	916	120	C ₉ H ₁₂
2,2,6-trimetil- octano	0.04584	278.644	932	156	C ₁₁ H ₂₄
1-metil-2-propil- ciclohexano	0.04584	279.194	870	140	C ₁₀ H ₂₀
Ciclohexanopropanol	0.02444	282.844	800	142	C ₉ H ₁₈ O
2,3,3-trimetil- octano	0.02444	284.694	876	156	C ₁₁ H ₂₄
2,3,6-trimetil- octano	0.00925	287.494	856	156	C ₁₁ H ₂₄
di-tert-butil dicarbonato	1.6741	291.244	508	135	C ₉ H ₁₃ N
1,2,3-trimetil- benceno	1.6659	291.844	946	120	C ₉ H ₁₂
6-etil-2-metil- octano	0.01994	294.394	748	156	C ₁₁ H ₂₄
Decano	0.25228	298.244	920	142	C ₁₀ H ₂₂
(2-metilpropil)- benceno	0.17887	303.844	903	134	C ₁₀ H ₁₄
2,2,8-trimetil- decano	0.17837	304.144	697	184	C ₁₃ H ₂₈

2,2-dimetil- octano	0.17889	304.394	939	142	C ₁₀ H ₂₂
(1-metilpropil)- benceno	0.17887	305.544	903	134	C ₁₀ H ₁₄
1,2,3-trimetil- benceno	0.74864	316.844	942	120	C ₉ H ₁₂
2,2,4,6,6-pentametil- heptano	0.32234	318.744	655	170	C ₁₂ H ₂₆
(2,2-dimetilbutil)- benceno	0.11336	319.144	710	162	C ₁₂ H ₁₈
1-metil-2-(1-metiletil)- benceno	0.0394	322.294	964	134	C ₁₀ H ₁₄
3,3-dimetil- hexano	0.2197	326.994	890	114	C ₈ H ₁₈
Indano	0.22975	329.444	913	118	C ₉ H ₁₀
3-metil- tridecano	0.21068	331.294	844	198	C ₁₄ H ₃₀
1,2-dietil- benceno	0.21407	343.944	925	134	C ₁₀ H ₁₄
3-etil-2,2-dimetil- pentano	0.22767	345.544	881	128	C ₉ H ₂₀
1-metil-3-propil- benceno	0.53528	347.244	912	134	C ₁₀ H ₁₄
α-metil- bencenoacetaldehido	0.11664	351.844	856	134	C ₉ H ₁₀ O
Butil- benceno	0.11736	352.194	941	134	C ₁₀ H ₁₄
4-etil-2-metil- hexano	0.40602	353.044	676	128	C ₉ H ₂₀
2-etil-1,3-dimetil- benceno	0.3987	353.744	927	134	C ₁₀ H ₁₄
2,2-dimetil- octano	0.12821	358.344	890	142	C ₁₀ H ₂₂
8,9-Dihidro-diciclopentadieno	0.12296	358.994	888	134	C ₁₀ H ₁₄
1-metil-2-propil- benceno	0.09078	360.494	913	134	C ₁₀ H ₁₄
2,6-dimetil- heptadecano	0.08527	360.994	886	268	C ₁₉ H ₄₀
3,7-dimetil- decano	0.08563	367.494	859	170	C ₁₂ H ₂₆
1-etil-3,5-dimetil- benceno	0.18	370.794	903	134	C ₁₀ H ₁₄
2,2,11,11-tetrametil- dodecano	0.18009	371.244	875	226	C ₁₆ H ₃₄
1-metil-2-(1-metiletil)- benceno	0.1814	373.294	932	134	C ₁₀ H ₁₄
1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-octahidrobifenileno	0.011	376.094	690	160	C ₁₂ H ₁₆
1-metil-4-(2-propenil)- benceno	0.34838	378.444	796	132	C ₁₀ H ₁₂
2-etil-1,3-dimetil- benceno	0.34838	379.294	921	134	C ₁₀ H ₁₄
Endo-triciclo[5.2.1.0(2.6)]decano	0.08689	383.544	903	136	C ₁₀ H ₁₆
4-metil- undecano	0.03661	390.694	896	170	C ₁₂ H ₂₆
(1-metilpentil)- benceno	0.09908	395.244	752	162	C ₁₂ H ₁₈
Undecano	0.09908	395.544	835	156	C ₁₁ H ₂₄
1-metil-2-(1-metiletil)- benceno	0.09908	396.844	950	134	C ₁₀ H ₁₄
1,2,3,4-tetrametil- benceno	0.10156	408.744	948	134	C ₁₀ H ₁₄
1-metil-4-(1-metilpropil)- benceno	0.02739	427.694	864	148	C ₁₁ H ₁₆
2,3-dihidro-4-metil-1H-indeno	0.0726	430.244	926	132	C ₁₀ H ₁₂
2,3-dihidro-4-metil-1H-indeno	0.03101	437.044	936	132	C ₁₀ H ₁₂
1,2,3,4-tetrametil- benceno	0.03805	440.394	871	134	C ₁₀ H ₁₄
1-metil-4-(1-metilpropil)- benceno	0.02819	449.744	669	148	C ₁₁ H ₁₆
1-metil-4-(1-metiletil)- benceno	0.05188	454.944	629	134	C ₁₀ H ₁₄
1-metil-4-(1-metilpropil)- benceno	0.08647	463.794	869	148	C ₁₁ H ₁₆
2,3-dihidro-1,6-dimetil-1H-indeno	0.06601	474.594	931	146	C ₁₁ H ₁₄
1-metilen-1H-indeno	0.07072	482.494	886	128	C ₁₀ H ₈
2,4-dimetil-1-(1-metiletil)- benceno	0.02379	483.044	884	148	C ₁₁ H ₁₆

Tabla 7.6 Compuestos obtenidos en el análisis cromatográfico de la gasolina Premium de PEMEX.

Como se puede observar tanto la gasolina Magna como la Premium se tratan de una mezcla de hidrocarburos parafínicos de cadena recta y ramificada, olefinas, cicloparafinas y aromáticos entre los que se encuentran compuestos desde los C5 hasta los C19 tal como se obtiene de la muestra del producto de la degradación de PEAD.

Mecanismo de degradación del PEAD.

El mecanismo de degradación catalítico de plásticos se asimila a un mecanismo iónico, que involucra diferentes tipos de reacciones elementales. Este mecanismo puede ser descrito a través de las diferentes etapas que se describen enseguida.

- a) **Iniciación:** El primer paso tiene lugar sobre la superficie del catalizador, las macromoléculas del polímero reaccionan en los sitios activos del catalizador.

En este paso pueden tener lugar dos reacciones; la abstracción de un hidruro de la molécula de polímero debido a la acción de los sitios ácidos de Lewis, o bien la adición de un protón a los enlaces carbono – carbono de la molécula por acción de los centros ácidos de Brönsted. (58) Esta reacción tiene lugar preferentemente sobre defectos de la cadena del polímero, como es el caso de los enlaces olefínicos. (55)

Adición de un protón

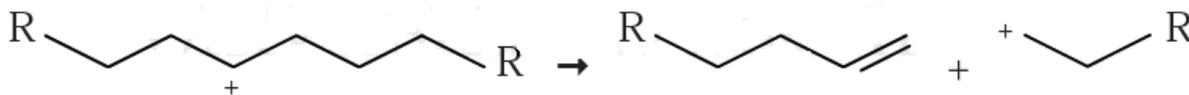


Abstracción de un hidruro.



Este proceso de abstracción también puede estar provocado por una cadena iónica (R^+) de bajo peso molecular existente en el medio de reacción.

Los iones generados de este modo se estabilizan mediante reacciones de transferencia de hidrógeno, isomerización, etc., o bien en rotura en posición β respecto a la carga positiva, dando lugar a una olefina y un nuevo compuesto iónico.



b) Propagación. Los productos obtenidos de la rotura inicial reducen su longitud a través de sucesivos ataques por parte de los centros ácidos del catalizador o de cadenas iónicas, conduciendo a un oligómero de menor tamaño (aproximadamente C30 – C80). Estos fragmentos del polímero, difunden hacia el interior de la zeolita y continúan reaccionando en los centros ácidos mediante reacciones secundarias. (56)

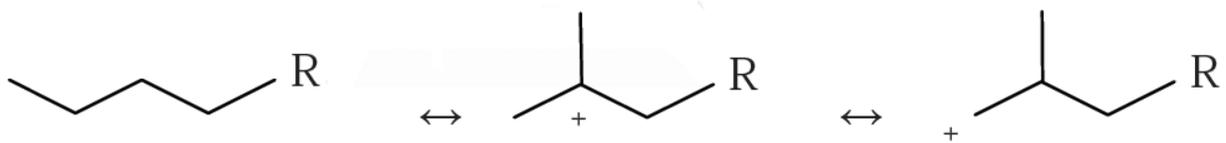
Las principales reacciones en la etapa de propagación se describen a continuación:

Isomerización.- es un tipo de reacción que tiene lugar rápidamente en presencia de catalizadores. Pueden producirse dos tipos en las reacciones que involucran carbocationes, isomerización de carga o isomerización de un sustituyente a lo largo de la cadena.

La isomerización de carga tiene lugar a través de la transferencia de átomos de hidrógeno, tendiendo a favorecer la generación de iones más estables.

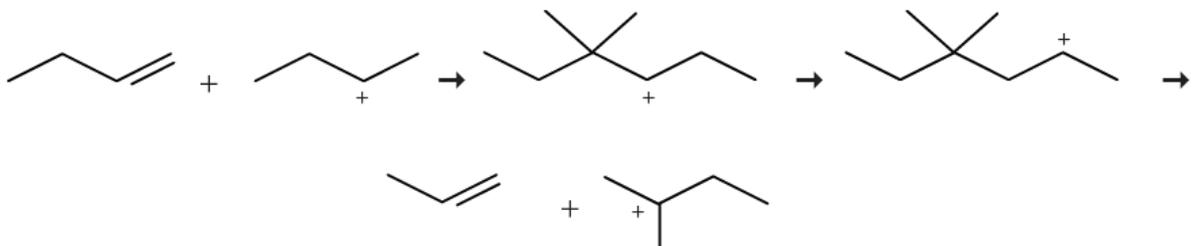


La isomerización de un sustituyente conduce a la generación de iones ramificados.



Alquilación.- constituye el proceso contrario del craqueo catalítico. A temperaturas de reacción inferiores a 400° C, este proceso es el dominante sobre la reacción de craqueo en la mayoría de materiales, mientras que a temperaturas elevadas se favorece la degradación del material evaluado. (57)

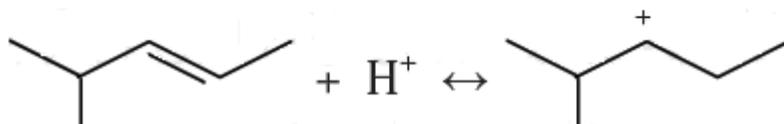
Desproporciónación.- supone la formación de un enlace carbono – carbono entre un carbocatión y una olefina, seguido de un reordenamiento de la molécula y la rotura en β de la misma dando lugar a otra olefina y un nuevo carbocatión.



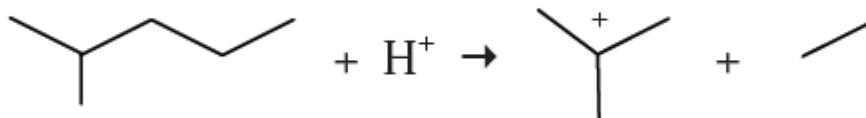
Ciclación y aromatización.- Es la reacción contraria al craqueo de cicloparafinas. Tiene lugar a través de las olefinas existentes en el medio de reacción, quienes a través de reacciones de deshidrogenación dan lugar a la formación de compuestos aromáticos.

El proceso de este trabajo comienza con la formación de iones carbeno (-CH₂⁻) en los sitios ácidos de Bronsted de la superficie del catalizador a través de reacciones de protonación o de rotura protolítica.

Protonación (olefinas).

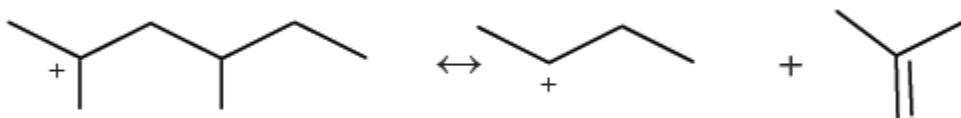


Rotura protolítica (parafinas).

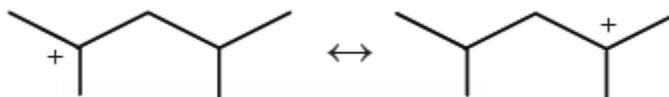


El ión formado dará lugar a un número limitado de reacciones como puede ser la rotura β con la consiguiente formación de una olefina y un pequeño ión, o bien la isomerización que conduce a la localización de la carga en un carbono diferente al que se encontraba inicialmente.

Rotura β.



Isomerización.



Como todos sabemos, los desechos plásticos constituyen un problema para el medio ambiente debido a la alta estabilidad que tienen éstos lo cual hace extremadamente difícil su degradación natural, lo anterior es fácilmente observado en la enorme cantidad de desechos plásticos encontrados en los tiraderos municipales y los prolongados periodos de tiempo inclusive de décadas en el caso de algunos como es el PEAD.

Actualmente se ha tomado mayor conciencia y se han emprendido numerosas campañas de recolección y reciclaje, sin embargo no es suficiente y es por ello que el objetivo de este trabajo no es la simple degradación del polietileno de alta densidad sino también encontrar un posible uso de los productos de reacción obtenidos durante el proceso.

Para ello se propuso un catalizador que ayudara a disminuir tanto el tiempo de reacción como la energía requerida para llevar a cabo la degradación, se buscó un material que fuera económico, fácil de obtener, que se pudiera recuperar en su mayoría, y que además fuera ecoamigable, para ello se preparó un catalizador heterogéneo a base de óxidos metálicos los cuales fueron ZnO y Al₂O₃ los cuales mediante un tratamiento térmico adecuado formaba un complejo llamado Complejo Catalítico Zinc – Aluminio, en donde uno de los óxido actúa como fase activa y el otro como soporte promoviendo aun más la actividad del otro, como nos menciona la literatura estos procesos son complejos y no se tiene aun una idea precisa de los mecanismos con los que actúan dichos catalizadores soportados aunque se sabe que la alúmina actúa en la mayoría de los casos como el soporte del otro óxido.

Conclusiones

Se sintetizó el Compuesto Catalítico Cinc – Aluminio mediante una reacción de oxidación de los nitratos de los metales de interés con una base fuerte como fue el Hidróxido de amonio para la obtención de un precipitado el cual se llevó a un tratamiento térmico para su activación.

Se comprobó la importancia del tratamiento térmico en la activación del compuesto catalítico y su influencia en la reacción de degradación y la selectividad de los compuestos obtenidos. Al encontrarse que cuando se utilizaba el catalizador activado térmicamente la degradación de lugar a productos que se encuentran entre los C4 a los C12 sin la presencia de elementos de compuestos que se utilizaron en la síntesis del catalizador, como sí se observa en los compuestos obtenidos de la degradación de PEAD con el CCZA sin tratamiento térmico. Como se observó en los resultados, el previo tratamiento térmico del CCZA es indispensable para la activación del catalizador, el omitir este paso conduce a la prácticamente nula actividad y con ello a un proceso deficiente de degradación polimérica, inclusive teniendo productos secundarios derivados del catalizador, lo cual es incorrecto en la definición misma del catalizador.

Se caracterizó por medio de Difracción de Rayos X de polvos las muestras sintetizadas de CCZA con y sin tratamiento térmico y se determinó que el compuesto obtenido se trata del $ZnAl_2O_4$ el cual posee propiedades como catalizador heterogéneo al presentar sitios ácidos que favorecen la reacción de degradación del PEAD así como una estructura porosa lo que la hace selectiva a compuestos cuyo tamaño de partícula se encuentra entre los 1 – 100 nm. El aluminato de cinc presenta una estructura cristalográfica cúbica también llamado isométrico – hexaoctaédrico y se emplea en reacciones catalíticas pues posee una alta resistencia mecánica y una gran estabilidad térmica.

Por medio de catálisis heterogénea se llevó a cabo la degradación de polietileno de alta densidad de desecho, con un catalizador de óxidos metálico como alternativa a los procesos

existentes de tratamiento de desechos plásticos. Los productos obtenidos se analizaron por medio de EM / CG.

Se comprobó que el producto obtenido en la degradación se trata de sustancias que entran en la definición de gasolinas al ser una mezcla de hidrocarburos parafínicos de cadena recta y ramificada, olefinas, cicloparafinas y aromáticos.

Se determinó que los factores que afectaban el rendimiento de la reacción son el tamaño de partícula de la muestra polimérica, la presencia de oxígeno (O_2), la presencia de partículas de agua (H_2O), y el tratamiento térmico del Compuesto Catalítico Zinc – Aluminio (CCZA).

El producto de reacción se analizó por medio de de Masas / Cromatografía de gases y se comparó posteriormente con los resultados obtenidos del análisis de las gasolinas convencionales observándose una similitud de productos obtenidos en ambos cromatogramas, teniéndose carbonos que van en el orden desde los C5 hasta los C18 y que entra en la definición de una gasolina de acuerdo a los parámetros de PEMEX, con ello se concluye que en el proceso de degradación de Polietileno de Alta Densidad de desecho, se obtienen productos que podrían considerarse como una fuente alternativa de combustible con la ayuda de un catalizador ecoamigable que además es de bajo costo y fácil obtención.

Bibliografía

1. J. F. Mastral, C. Berruero, M. Gea, J. Ceamanos., “Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite”, *Polymer Degradation and stability*, 91, 2006,
2. Seymour Raymond B., Charles E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, Reverté, México, 2002, pp. 1 – 10.
3. Medir Magda, Jordi Gavaldá, *Los plásticos en nuestra sociedad*, Reverté, España, 2001, pp. 14 – 18.
4. Callister William D. Jr., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Ed. Reverté, Barcelona, 2007, pp. 513-516
5. Kirk Raymond, Donald F. Othmer, *Enciclopedia de la tecnología química*, Tomo XII, 1ª ed., Unión Topográfica, Editorial Hispano – Americana, México, 1962, pp. 570-581, 845 – 855, 877 – 881.
6. Billmeyer Fred W., *Ciencia de los polímeros*, Ed. Reverté, Barcelona, 2004, pp 216-220.
7. Vicent Vela María, Silvia Álvarez Blanco, José Luis Zaragoza Carbonell, *Ciencia y tecnología de polímeros*, Editorial Politécnica de Valencia, España, pp. 9, 10.
8. Company Pedro, Margarita Vergara, Salvador Mondragón, *Dibujo Industrial*, Universitat Jaume, España, 2007, pp. 37.
9. McMurry John, *Química Orgánica*. 7ª ed. México, 2008, Cengage Learning Editores pp. 1207-12016.
10. Lorenzo Pedro, Silvia Saavedra., *Tecnología II ESO*, Editex, Madrid, 2010, pp.93-97.

11. Lesednjak Alejandro, Materiales Compuestos: procesos de fabricación de embarcaciones, Edi. UPC, Barcelona, 2005, pp.19-22.
12. Billmeyer Fred W. Ciencia de los polímeros, Reverté, España, 2004, pp. 16 – 20.
13. Nicholson J. W., The chemistry of polymers, 3ª, Universidad de Greenwich, Londres, 2006, pp. 23- 26.
14. Hill John W., Doris K. Kolb, Química para el Nuevo Milenio, 8ª Edición, Prentice Hall, México, 1999, pp. 253.
15. Hopp Vollrath, Fundamentos de Tecnología Química, Reverté, España, 2005, pp. 310-312.
16. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polietileno/25-Agosto-2011>
17. Brown Theodore L., Eugene LeMay Jr., Bruce E. Bursten, Julia R. Burdge, Química: La Ciencia Central, 9ª edición, Prentice Hall, México, 2004. Pp. 459-460.
18. Muñoz Pinto Fidel R., Catalizadores Ziegler-Natta, Propiedades y aplicaciones, Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química, Venezuela, 2004 pp. 12-15.
19. Mark Herman F., Enciclopedia of Polymer Science and Technology, 3ª Ed., Vol. 2, Wiley-Interscience, USA 2003, pp. 36-43.
20. Weissermel Arpe K., H. J. Arpe Química orgánica industrial: Productos de partida e intermedios más importantes, Reverte, Barcelona 1981. pp. 68-85.
21. Primo Yúfera Eduardo, Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria, Tomo 1, Reverté, Barcelona, 1996, pp. 649-650.

22. Jiménez Cisneros Blanca E., La contaminación ambiental en México. Causas, efectos y tecnología apropiada, Editorial Limusa, México, 2005, pp. 453 – 490.
23. <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/148.pdf>. 31.01.2013
24. www.SEMARNAT.gob.mx. 24.11.2012
25. Baird Colin, Química Ambiental, Reverte, Barcelona, 2004, pp. 543.
26. Hill John William, Doris K. Kolb, Química para el nuevo milenio. 8ª Edición, Prentice Hall, México, 1999, pp. 269-271.
27. Aguilar Ríos, Gabriel, Fundamentos de catálisis heterogénea, Series Científicas IMP, 1988. pp. 5.
28. Caballero Suarez Luis M., Introducción a la catálisis heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, 2008, pp. 171-180.
29. Aguilar RIOS Gabriel, José Salomones. Fundamentos de catálisis, Alfa-Omega, México, 2002, pp. 21 -42.
30. Wachs Israel E. Characterization of catalytic materials, Momentum Press, New York, 1992, pp. 1-14.
31. Richards Ryan., Surface and nano-molecular catalysis, Taylor & Francis, New York, 2006 pp 1-31.
32. Che Michael, Jacques C. Védrine, Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts, Wiley-VCH, VOL. 1, Germany, 2012, pp. 605.
33. Wartewig Siegfried., IR and Raman Spectroscopy, Wiley-VCH Germany, 2003. pp. 27-50.

34. Larkin Peter J., IR and Raman Spectroscopy. Principles and spectral interpretation, Elsevier, USA, 2011, pp. 1-26.
35. Ozkan Umit S. Design of heterogeneous catalysts. Wiley-VCH, Germany, 2009, pp. 1-79.
36. Alonso Fernando, Sergio Ramírez, Jorge Ancheyta, “Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotreatmento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio” Rev. Int. Contam. Ambient. 24 (2) 55-69, 2008.
37. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_9.htm
38. Viswanathan B. “Catalysis”. Selected Applications. Alpha Science, India, 2009, pp. 354.
39. Hemrich Victor E., P. A. Cox, The surface science of metal oxides., Cambridge University Press, USA, 1994, pp. 1-10, 378-384, 394-398, 425-430.
40. Carballo Suárez Luis M., Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2010, pp. 342-345.
41. Nowotny Craik J., C. C. Sorrell, “Electrical properties of oxide materials”, Trans Tec Publications, Switzeland, 1997, pp. 417.
42. M. S. Wong, “Nanostructured Supported Metal Oxides,” in Metal Oxides: Chemistry and Applications; J. L. G. Fierro, Ed.; Taylor and Francis: Boca Raton; Chapter 2, pp. 31-54 (2006).
43. Vaselow Ralf, Walter England, Chemistry and Physics of Solid Surfaces, Volume III, CRC Press, USA, 2000, pp. 7-11.
44. Wingrave James A., Oxide Surfaces, Marcel Dekker, New York, 2001, pp 524.

45. Wachs I. E. Ed. "Special Issue on Applications of supported metal oxide catalysts", *Catal. Today*, 51 (1999) 201-348.
46. Fierro J. L. G., *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, Taylor & Francis, USA, 2010, pp. 23-35.
47. Wise Henry Jacques Oudar, *Material Concepts in surface reactivity and catalysis*, Academic Press Inc. USA, 1990. 117-160.
48. C.L Thomas, *Catalytic processes and proven catalysts*, Academic Press, New York, New York, 1970, pp. 3.1-3.4
49. Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumi & K. Murata, "Thermal degradation of polyethylene mixed with poly (vinyl chloride) and poly (etilenterephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, 53 (1996), 111-117.
50. Chao Tang, Yu-Zhong Wang, Qian Zhou, Li Zheng, "Catalytic effect of Al-Zn composite catalyst on the degradation of PVC-containing polymer mixtures into pyrolysis oil", *Polymer Degradation and Stability*, 81 (2003), 89 – 94.
51. Y. Shiraga, M. A. Uddin, A. Muta, M. Narazaki, and Y. Sakata, "Boiling-Point Distributions and Dechlorination of Organic Chlorine Compounds in Oil Obtained from the Degradation of PVC Mixed Plastic", *Energy & Fuels* 1999, 13, 428-432.
52. Ballarini Adriana D., Sergio R. De Miguel, Alberto A. Castro y Osvaldo A. Scelza, *Caracterización de ZnAl₂O₄ obtenida por diferentes métodos y su uso como soporte catalítico*, Universidad Nacional de Buenos Aires, 2009, pp. 2-10.
53. Eslava Arias Lauro Christian, "Caracterización de tamaño de cristalita y micro deformación mediante difracción de Rayos X de ZnAl₂O₄ sintetizado por sol – gel de citratos, IPN, 2008, pp. 41 – 57.

54. http://www.pemex.com/files/content/pemex_magna_110201.pdf (15.06.2013)
55. D. W. Park, E. Y. Hawang, J. R. Kim, J. K. Choi, Y. A. Kim, H. C. Woo, "Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts", *Polymer Degradation and Stability*, 65, 193 – 198, (1999).
56. A. G. Buekens, H. Huang, "Catalytic Plastic cracking for recovery of gasoline – range hydrocarbons from municipal plastic wastes", *Resources, Conservation and Recycling*, 23, 163 – 181, (1998).
57. G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, "Catalytic degradation of high – density polyethylene over different zeolitic structures " *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 1198 – 1202 (2000).
58. Cortés H. Héctor Fabio, Pedro Nel Martínez Yopez, Hoover Alveiro Valencia, *Fundamentos de Cristalografía*, Ediciones Elizcom, Colombia, 2006, pp. 80.
59. Authier André, *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 2001, México, pp 2-15, 26, 27.
60. Niessen W. M. A. "Principles and Instrumentation of Gas Chromatography – Mass Spectrometry", *Chromatographic Science Series*, Holanda, 2003.
61. McCaster Marvin, *GC/MS. "A Practical user's guide"*, Wiley – VCH, New York, 1998, pp. 4-18.
62. Gutiérrez Carmen, Marta. Droguet "Identificación de Compuestos Volátiles por CG-MS". *Boletín Intexter (U.P.C.)* 2002, No. 122, pp. 35-37.
63. <http://lafactoria.lec.csic.es/es/technological-services/pow-xrd> (07.12.2013)

Anexo A

Técnica de Difracción de Rayos X.

Max von Laue realizó los primeros experimentos de cristalografía de rayos X en 1912. Von Laue, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg desarrollaron inicialmente la teoría de difracción de cristales, tarea a la que pronto se sumaron otros científicos. A lo largo del siglo XX tuvieron lugar varios avances teóricos y técnicos, como la aparición de los superordenadores y el uso de sincrotrones para la producción de rayos X, que resultaron en un creciente capacidad del método para determinar las propiedades estructurales de todo tipo de moléculas: sales, materiales inorgánicos complejos, proteínas y hasta componentes celulares como los ribosomas. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para las aplicaciones que requieren solo una caracterización precisa de los parámetros de la red cristalina, puede ser suficiente la difracción de rayos X por polvo; para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas se prefiere trabajar con monocristales. (58)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (59)$$

La Difracción de Rayos-X de muestras en polvo se trata de una técnica de caracterización básica de todo tipo de material con estructura cristalina (no amorfo): metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, semiconductores e incluso fluidos. Esta técnica es no destructiva, lo que permite la

recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro y nos indica el tipo de material que estudiamos.

Un compuesto cristalino puede considerarse como una agrupación periódica y ordenada de átomos. Cuando es alcanzado por un haz de radiación cuya longitud de onda es de similar magnitud a la distancia interatómica, éste se difunde dando lugar a diferentes tipos de interferencias que son constructivas en unas direcciones privilegiadas.

Así la intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes. Esto hace que cada sustancia cristalina presente su propio espectro de difracción y éste sea una auténtica “huella dactilar” del mismo, permitiendo su identificación en cualquier mezcla donde esté presente.

Por ejemplo, un análisis convencional de una muestra podría decir que tiene oxígeno y silicio, pero a partir de la difracción de rayos X podemos determinar la clase de óxido de silicio (cuarzo, cristobalita, tridimita, etc.). Así mismo, el estudio teórico del espectro de difracción de un nuevo compuesto permite la determinación de su estructura.

Algunas de las aplicaciones más interesantes de esta técnica son la identificación de las diferentes fases cristalinas presentes en una muestra, detección de polimorfos, cálculo del porcentaje de cristalinidad, cálculo del contenido en material amorfo, tamaño medio de cristalito, análisis de texturas, o análisis cuantitativo de diferentes tipos de muestras, como mineralógicas o formulaciones farmacéuticas. (60)

Anexo B

Técnica de Cromatografía de Gases – Masas.

La cromatografía de gases (CG) fue descrita por primera vez en 1952 por James y Martin con la separación de una mezcla de pequeños ácidos carboxílicos. Inicialmente, se aplicaban columnas empacadas, pero el poder de la CG fue sustancialmente alargado con la introducción de columnas de capilares abiertos en 1958 por Golay. En muchos casos se utilizaron también frágiles columnas de capilares de vidrio. La introducción de la columna de sílica fundida en 1976 por Dandeneau y Zerenner puede ser considerado como el mayor parteaguas en el desarrollo de la CG.

La historia de la espectrometría de masas (EM) comenzó en 1912 cuando Thomson obtuvo el espectro de masas de compuestos como O_2 , N_2 , CO , CO_2 y $COCl_2$. Estos descubrimientos se basaron en el temprano descubrimiento de iones positivos por Goldstein (1886) y la deflexión de iones en un campo magnético por Wien (1898)

En 1958 fueron introducidos los primeros instrumentos acoplados de CG-EM. En 1968 se introdujeron las primeras unidades de procesamiento y en 1981 las columnas de sílica fundida fueron aplicadas a la CG – EM. (61)

La cromatografía es una técnica de separación de los componentes de una mezcla haciéndolos pasar a través de una fase estacionaria mediante el flujo de una fase móvil. En la cromatografía de gases, la fase móvil es un gas. (62)

En cromatografía de gases, la muestra se inyecta en la fase móvil, la cual es un gas inerte (generalmente He). En esta fase, los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en una columna. Actualmente, las más empleadas son las columnas capilares.

La espectrometría de masas (EM) es una de las técnicas analíticas más completas que existen. Recientemente, esta técnica se utiliza no sólo en investigación, sino también en análisis de rutina de los procesos industriales, en control de calidad, etc.

Sus principales cualidades son:

- Capacidad de identificación de forma prácticamente inequívoca, ya que proporciona un espectro característico de cada molécula.
- Cuantitativa: permite medir la concentración de las sustancias.
- Gran sensibilidad: habitualmente se detectan concentraciones del orden de ppm o ppb y en casos específicos se puede llegar hasta ppt e incluso ppq.
- Universal y específica.
- Proporciona información estructural sobre la molécula analizada.
- Suministra información isotópica.
- Es una técnica rápida: se puede realizar un espectro en décimas de segundo, por lo que puede monitorizarse para obtener información en tiempo real sobre la composición de una mezcla de gases.

Dentro del espectrómetro de masas, se procede a la ionización de la muestra mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas. (63)