

ESTUDIO DE PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS, EN
TERMOBALANZA, SOBRE ZEOLITAS HZSM-5

JUAN SEBASTIAN CHONA LOZANO

LIDIA MARCELA PUCHANA TORRADO

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL, QUÍMICA Y AMBIENTAL
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA

2019

ESTUDIO DE PIRÓLISIS CATALÍTICA DE RESIDUOS PLÁSTICOS, EN
TERMOBALANZA, SOBRE ZEOLITAS HZSM-5

JUAN SEBASTIAN CHONA LOZANO

LIDIA MARCELA PUCHANA TORRADO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Ingeniero Químico

Director

JOSÉ HERNANDO QUINTANA MENDOZA

Químico y Magister en Química

Codirector

EDWIN GUSTAVO FUENTES ORDOÑEZ

Doctor en Ingeniería química

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL, QUÍMICA Y AMBIENTAL

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER

2019

DEDICATORIA

A Dios

Por habernos dado la sabiduría para llegar a alcanzar nuestras metas.

A nuestros padres y familiares

Por brindarnos el apoyo a lo largo de este proceso acompañarnos, orientarnos y darnos el ánimo para seguir adelante. Gracias por todo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios.

A mi familia, especialmente a mi padre Reinaldo Chona Albarracín, mi madre Luz Marina Lozano, tías Aura Eliza Chona Albarracín y Magdalena Chona Albarracín por permitirme una oportunidad de estudio.

Agradezco a todas aquellas personas con las que compartí conocimiento durante el transcurso de la carrera.

A los profesores José Quintana y Edwin Fuentes por dirigir y acompañar nuestro trabajo de grado

Al grupo de investigación en Biocalorimetría por permitirnos realizar nuestros análisis.

Al profesor Fernando Pinzón por su colaboración al inicio del proyecto.

Finalmente agradezco a Marcela por este equipo que formamos durante un año porque no fue fácil cumplir con los objetivos y llevar a cabo la finalidad de este proyecto.

Primero dar gracias a Dios por permitirme cumplir esta meta tan anhelada.

A mis padres Jesús Puchana y Alexandra Torrado, por su esfuerzo, apoyo y amor incondicional.

A mis hermanos Jonathan, Jenifer, Miguel y Angela, por su compañía, amor y comprensión.

A Sebastián Chona, por su amistad, paciencia y apoyo durante este largo camino.

Al profesor José Quintana por su apoyo, preocupación y consejos para llevar a buen término este trabajo.

Al profesor Edwin Fuentes por su ayuda, apoyo e implicación dentro de este proceso.

Al grupo de investigación en Biocalorimetría, dirigido por la profesora Diana Alexandra Torres de la facultad de ciencias básicas de la Universidad de Pamplona, por permitirnos realizar nuestros análisis.

Al profesor Fernando Pinzón por su colaboración al inicio del proyecto.

A la Gobernación de Norte de Santander por haberme brindado la oportunidad de realizar mis sueños y cumplir mis metas en la Universidad.

A Lina Ramón, Alejandra Galvis y Patricia Cruz, auxiliares de laboratorio de química por facilitarnos el acceso y amenizar los días con su carisma.

Finalmente quiero agradecer a John, por su apoyo, consejos, compañía y por tantas cosas más durante este proceso.

RESUMEN

En la presente investigación se estudió la pirólisis de residuos plásticos de polipropileno (PP) y poliestireno (PS) en presencia de catalizadores zeolíticos HZSM-5 sintetizados con relaciones molares Si/Al de 63, 60 y 57, y a concentraciones del 2, 5 y 10% en masa con respecto al polímero, utilizando un horno abierto con temperatura máxima de 500°C. El seguimiento de la pirolisis se realizó por espectroscopía infrarroja utilizando la técnica de muestreo reflexión total atenuada (FTIR-ATR), a partir de los cuales se escogió la mejor relación molar de zeolita y mejor porcentaje de catalizador. Los datos se cruzaron con los reportes termogravimétricos en una termobalanza en atmósfera de Nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Los estudios de caracterización de las zeolitas sintetizadas permitieron establecer que la fase que compone los materiales es del tipo HZSM-5 con estructura amorfa según Difracción de rayos-X de muestras policristalinas y un área superficial superior a 600m²/g, con curvas de desorción y absorción de nitrógeno tipo IV, lo cual convierte al material en un buen catalizador.

El proceso de la catálisis permitió establecer que la zeolita con la relación molar Si/Al de 63, en un porcentaje del 5% en masa para el polipropileno promueve la descomposición del polímero 101°C por debajo de lo que se presenta sin la presencia del catalizador, y para el poliestireno relación molar Si/Al de 60, en porcentaje del 2% en masa, sin reducción de temperatura, la ruta de descomposición promovida por el catalizador, se fundamenta por la despolimerización y respectiva presencia de carbonilos en las cadenas monoméricas.

PALABRAS CLAVE: DESPOLIMERIZACIÓN, PIRÓLISIS, POLIESTIRENO, POLIPROPILENO, ZEOLITA HZSM-5.

ABSTRACT

In the present investigation, the pyrolysis of polypropylene (PP) and polystyrene (PS) plastic waste was studied in the presence of HZSM-5 zeolitic catalysts synthesized with Si / Al molar ratios of 63, 60 and 57, and at concentrations of 2, 5 and 10% by mass with respect to the polymer, using an open oven with a maximum temperature of 500 ° C. The monitoring of the pyrolysis was performed by infrared spectroscopy using the attenuated total reflection sampling technique (FTIR-ATR), from which the best molar ratio of zeolite and best percentage of catalyst was chosen. The data was crossed with the thermogravimetric reports in a thermobalance in Nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 ° C / min.

The characterization studies of the synthesized zeolites allowed to establish that the phase that composes the materials is of type HZSM-5 with amorphous structure according to X-ray diffraction of polycrystalline samples and a surface area greater than 600m² / g, with desorption curves and absorption of type IV nitrogen, which makes the material a good catalyst.

The catalysis process allowed to establish that the zeolite with the Si / Al molar ratio of 63, in a percentage of 5% by mass for the polypropylene promotes the decomposition of the polymer 101 ° C below what occurs without the presence of the catalyst, and for the polystyrene Si / Al molar ratio of 60, in percentage of 2% by mass, without reduction of temperature, the decomposition path promoted by the catalyst, is based on the depolymerization and the respective presence of carbonyls in the monomeric chains.

KEY WORDS: DEPOLIMERIZATION, PYROLYSIS, POLYSTYRENE, POLYPROPYLENE, ZEOLITE HZSM-5.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	VI
ABSTRACT	VII
TABLA DE CONTENIDO	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XIII
1 INTRODUCCIÓN	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 DELIMITACIÓN	17
2.1.1 <i>Objetivo general</i>	17
2.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	17
3 MARCO REFERENCIAL	19
3.1 MATERIALES PLÁSTICOS	19
3.1.1 <i>Poliolefinas</i>	20
3.2 RECICLAJE PLÁSTICO	22
3.2.1 <i>Reciclado mecánico</i>	23
3.2.2 <i>Reciclado químico</i>	23
3.2.3 <i>Cracking catalítico</i>	25
3.3 ESTUDIO CINÉTICO DE RESIDUOS PLÁSTICOS	25
3.4 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS	26
3.4.1 <i>Clasificación de zeolitas según el tamaño del poro</i>	26
3.4.2 <i>Estructura de las zeolitas</i>	26
3.5 SINTESIS DE ZEOLITAS	28
3.5.1 <i>Método de sol-gel</i>	28
3.5.2 <i>Método de cristalización</i>	29
3.5.3 <i>Método hidrotérmico</i>	30

3.6	ZEOLITA ZSM-5 (MFI).....	31
3.6.1	<i>Estructura de la zeolita ZSM-5</i>	31
3.6.2	<i>Antecedentes de la Síntesis de zeolita ZSM-5</i>	33
3.6.3	<i>Síntesis de la zeolita HZSM-5</i>	35
3.6.4	<i>Antecedentes de trabajos realizados en pirolisis</i>	35
3.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS	36
3.7.1	<i>Difracción de rayos X (XDR)</i>	36
3.7.2	<i>Adsorción de N₂</i>	36
3.7.3	<i>Espectroscopia infrarroja (IR)</i>	36
3.7.4	<i>Adsorción de piridina (IR)</i>	37
4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	38
4.1	MATERIAL PLÁSTICO	38
4.1.1	<i>Recolección</i>	38
4.1.2	<i>Tratamiento</i>	39
4.1.3	<i>Caracterización del material plástico</i>	40
4.1.4	<i>Estudio de degradación de los residuos de polipropileno (PP) y Poliestireno (PS)</i>	41
4.2	SÍNTESIS DEL MATERIAL CATALÍTICO	42
4.2.1	<i>Diseño Reactor</i>	42
4.2.2	<i>Materiales</i>	43
4.2.3	<i>Síntesis zeolita</i>	43
4.2.4	<i>Caracterización de material catalítico</i>	44
4.3	ESTUDIO DE PIRÓLISIS CATALÍTICA	46
4.3.1	<i>Pirólisis catalítica oxidativa</i>	46
4.3.2	<i>Caracterización de residuos plásticos en presencia de zeolita</i>	46
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
5.1	MATERIAL PLÁSTICO	47
5.1.1	<i>Estudio de degradación de los residuos de polipropileno (PP) y poliestireno (PS) en atmósfera oxidante</i>	50

5.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA HZSM-5.....	59
5.3	ESTUDIO DE PIRÓLISIS CATALÍTICA	67
5.3.1	<i>Pirólisis catalítica oxidativa</i>	<i>67</i>
5.3.2	<i>Caracterización de residuos plásticos en presencia de zeolita mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....</i>	<i>74</i>
6	CONCLUSIONES	77
7	RECOMENDACIONES.....	78
8	BIBLIOGRAFÍA	79

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Reacción de obtención de polipropileno (PP)</i>	21
<i>Figura 2: Reacción de obtención de poliestireno (PS)</i>	22
<i>Figura 3: Tetraedros TO₄; (a) Tetraedro TO₄; (b) tetraedros compartiendo un átomo de oxígeno</i>	27
<i>Figura 4: Unidades de construcción secundarias (SBUs)</i>	28
<i>Figura 5: Rutas de síntesis de materiales cristalinos</i>	30
<i>Figura 6: Unidad de construcción secundarias (SBUs) particular de la tipo MFI</i> ...	31
<i>Figura 7: Unidad pentasil y cadena de la unidad</i>	32
<i>Figura 8: Diez anillos característicos de la zeolita ZSM-5</i>	32
<i>Figura 9: Vista del plano (1.0.0) y estructura de canales de la zeolita ZSM-5</i>	33
<i>Figura 10: Diagrama de tratamiento de residuos plásticos de polipropileno (PP) y poliestireno(PS)</i>	39
<i>Figura 11: Horno para el proceso de degradación plástica</i>	41
<i>Figura 12: Reactor diseñado para síntesis</i>	42
<i>Figura 13: Análisis de FT-IR-ATR de (a) polipropileno (PP) y (b) poliestireno (PS)</i>	47
<i>Figura 14: Análisis de DSC y TGA de (a) polipropileno (PP) y (b) poliestireno (PS)</i>	49
<i>Figura 15: Montaje para el proceso de degradación plástica en horno abierto</i>	50
<i>Figura 16: Descomposición del polipropileno</i>	51
<i>Figura 17: Espectro FT-IR-ATR de los plásticos a atmosfera autógena Polipropileno (PP)</i>	53
<i>Figura 18: Espectro FTIR-ATR de residuos plásticos de polipropileno (PP) en atmósfera oxidante (a) Derivada del espectro FTIR, (b) Grupos de metilos (c) y (d) Grupos carbonilo</i>	54
<i>Figura 19: Ruta de descomposición del PP</i>	55
<i>Figura 20: Descomposición del poliestireno</i>	56
<i>Figura 21: Espectro FT-IR-ATR de los plásticos a atmósfera autógena Poliestireno (PS)</i>	57
<i>Figura 22: Espectro FTIR-ATR de residuos plásticos de poliestireno (PS) en atmósfera oxidante (a) Derivada del espectro FTIR, (b) Grupos de metilos (c) y (d) Grupos carbonilo</i>	58

Figura 23: Transformación del material catalítico HZSM-5.....	60
Figura 24: Difractogramas de rayos X las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4), HZSM-5 (5) y patrón cristalográfico.	61
Figura 25: Espectros FTIR-ATR de las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4) y HZSM-5 (5)	62
Figura 26: Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ a 77 K de las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4) y HZSM-5 (5)	63
Figura 27: Distribución de poros de las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4) y HZSM-5 (5) a) Adsorción, b) Desorción.	65
Figura 28: Espectros FTIR-ATR-Piridina de las muestras HZSM-5(2), HZSM-5(3) y HZSM-5 (4)	66
Figura 29: Matriz de descomposición de polipropileno en presencia de zeolita.....	67
Figura 30: Matriz de descomposición de poliestireno en presencia de zeolita.....	68
Figura 31: Espectros FTIR-ATR de residuos plásticos de polipropileno(PP) en presencia de a) HZSM-5(2), b) HZSM-5 (3), HZSM-5 (4)	70
Figura 32 Mecanismo de reacción de descomposición del polipropileno en presencia de oxígeno	71
Figura 33: Espectros FTIR-ATR de residuos plásticos de poliestireno (PS) en presencia de a) HZSM-5(2), b) HZSM-5 (3), c) HZSM-5 (4)	72
Figura 34. Mecanismo de reacción de descomposición del poliestireno en presencia de oxígeno	74
Figura 35: Descomposición catalítica de polipropileno (PP) TGA- DSC	75
Figura 36: Descomposición catalítica de poliestireno (PS), TGA-DSC	76

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Propiedades texturales de las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4) y HZSM-5 (5)</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 2: Porcentaje de pérdida de residuos plásticos en presencia de catalizadores con diferente concentración.</i>	<i>69</i>

1 INTRODUCCIÓN

El estudio de la descomposición de los polímeros se ha evidenciado que la naturaleza de los productos de dicho proceso depende del tipo de polímero.[1-4] En el caso del polietileno (PE), la degradación térmica tiene lugar a través de un mecanismo de ruptura aleatorio el cual genera una mezcla de parafinas y olefinas con un amplio rango de pesos moleculares. Los procesos en desarrollo para recuperación del contenido energético de los residuos plásticos emulan los procesos de refinación de crudo y de carbón, como son: la pirólisis, el craqueo catalítico, el hidrocrqueo, la gasificación, la incineración y el coprocesamiento en cementeras y altos horno.[2, 3]

Recientemente, la pirólisis a atmósfera inerte de los termoplásticos se ha investigado para producir hidrocarburos bajos como combustibles y otros productos químicos.[5-9] En este método, las materias primas de plástico de desecho se degradan térmicamente en hidrocarburos de bajo peso molecular en un rango de temperatura de 500-850 °C.[10] Sin embargo, esta degradación necesita gran cantidad de energía debido a su endotermia. Alternativamente, algunos catalizadores sólidos se han propuesto para disminuir la temperatura de degradación y reducir este requerimiento de energía.[11, 12] Por otro lado, el catalizador sólido utilizado en el proceso de degradación térmica de los plásticos aumenta el rendimiento de los productos líquidos. Uno de los catalizadores sólidos más utilizados en los estudios de degradación de polímeros son las zeolitas debido a su fuerte acidez, tamaño de poro y principalmente su área superficial.[13] Se han publicado algunos estudios sobre la pirólisis catalítica de poliolefinas con zeolitas naturales y sintéticas.[14, 15]

Siguiendo su ciclo de vida, los materiales plásticos pos-consumo se convierten en residuos. Debido a la corta vida que tienen las aplicaciones de los plásticos en envases y embalajes, alrededor de un 50% de los plásticos consumidos se transforman en residuos rápidamente.[16] La incesante generación de residuos, con

flujos cada día más cuantiosos, y junto a características propias de estos materiales como su baja biodegradabilidad y su baja densidad, conllevan una serie de impactos ambientales, alargando los tiempos de vida de los vertederos, encarecen los costes de transporte de residuos, generan un impacto visual negativo en el paisaje y, en caso de ser vertidos sin control, generan contaminación en suelos, ríos y océanos causando daños irreversibles a sus respectivos ecosistemas.[17, 18]

La investigación sobre el reciclaje de materias primas de desechos plásticos está recibiendo aumento de la atención en los últimos años. La generación imparable de residuos plásticos, las limitaciones del mercado para algunos productos de plástico reciclados mecánicamente y la posibilidad de obtener productos valiosos a partir de residuos plásticos complejos que no pueden reciclarse mediante el simple reciclado mecánico, son algunas de las fuerzas motrices que promueven la investigación del reciclaje químico. El reciclado de materia prima incluye varias técnicas, como la despolimerización, la descomposición térmica y termocatalítica y la utilización de desechos plásticos como agentes reductores. La pirolisis es un proceso térmico que permite obtener una amplia gama de hidrocarburos sin necesidad de costosos reactivos químicos. Los desechos plásticos se descomponen por el único efecto de la temperatura en una atmósfera inerte, generando productos líquidos y gaseosos que pueden ser útiles como combustibles y / o fuentes de productos químicos.[19] Los catalizadores más comúnmente usados en la degradación catalítica de polímeros son ácidos sólidos (zeolita, sílice-alúmina) y carbón activado.[20]

Las zeolitas son tectosilicatos del tipo aluminosilicatos cristalinos microporosos con la capacidad de clasificar moléculas de acuerdo con el tamaño y la forma debido a las dimensiones moleculares de su estructura de poro. El tamaño de poro uniformemente pequeño, el área de superficie interna alta, el armazón flexible y la química controlada de las zeolitas hacen que estos se utilicen ampliamente como catalizadores, en lechos de intercambio iónico y para la separación de gases. Las zeolitas ZSM-5 [21, 22] son útiles en el craqueo e hidrocraqueo y pirolisis, son extraordinariamente útiles en otros procesos de la industria petroquímica,[23-25] lo

que proporciona las características catalíticas únicas de esta familia de zeolitas. Los catalizadores ZSM-5 tienen una alta selectividad excepcional y en las condiciones de conversión de hidrocarburos que proporcionan un alto porcentaje de productos deseados en relación con el total de productos en comparación con catalizadores de conversión de hidrocarburos zeolíticos conocidos.[26]

Por lo anterior la presente investigación se enfocó en realizar la síntesis de catalizadores del tipo H-ZSM-5 con diferente relación molar Si/Al y su efecto en la descomposición de polipropileno y poliestireno, caracterizando el área superficial y las propiedades de los poros por curvas de desorción y absorción de nitrógeno método BET.[27, 28] Su capacidad ácido por absorción de piridina por ATR-IR,[29] y su caracterización estructural por difracción de rayos-X de muestras policristalinas[30] obteniendo un material zeolítico apto para ser catalizador sólido en el proceso de pirolisis de desechos de los polímeros polipropileno y poliestireno, proceso que se siguió por ATR-IR y se corroboró por calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico (TGA), obteniendo resultados que demuestran la capacidad de las zeolitas sintetizadas para disminuir la temperatura necesaria para descomponer las cadenas poliméricas del polipropileno y poliestireno.

2 OBJETIVOS

2.1 DELIMITACIÓN

Se sintetizaron y caracterizaron las zeolitas tipo HZSM-5 con diferentes relaciones molares Si/Al, corroborando el tipo de estructura por DRX y las propiedades como material catalítico por curvas de absorción y desorción de nitrógeno. El catalizador zeolítico se empleó para el estudio de la descomposición por pirólisis del polipropileno y poliestireno, variando su concentración y la temperatura. Los datos se correlacionaron por calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico bajo atmósfera de nitrógeno.

2.1.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de las zeolitas HZSM-5 como catalizadores para la pirólisis de residuos plásticos.

2.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar zeolitas tipo HZSM-5 bajo condiciones de presión autógena y elevada temperatura.
- Caracterizar las zeolitas mediante las técnicas de difracción de rayos x, espectroscopía infrarroja, adsorción física de gases (N₂) y medición de acidez.

- Caracterizar residuos plásticos a través de las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido(DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)
- Determinar actividad catalítica y estabilidad de las zeolitas sintetizadas en la pirólisis de residuos plásticos.

3 MARCO REFERENCIAL

3.1 MATERIALES PLÁSTICOS

El polímero es el componente primario que se usa para fabricar materiales de plástico. Los plásticos se definen como materiales sintéticos de alto peso molecular constituidos por polímeros que son grandes moléculas formadas por muchas unidades repetitivas llamadas monómeros que se han unido químicamente en cadenas largas. Además, cada plástico tiene una determinada temperatura a la que deja de ser duro y frágil para volverse blando y maleable.[31]

Los plásticos se pueden clasificar de acuerdo a su comportamiento térmico y estructura interna.[32] Según esto, los polímeros se pueden clasificar en termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los polímeros termoplásticos son aquellos que se ablandan a medida que se calientan, a menudo se funden y endurecen al enfriarse, por lo que se afecta un nuevo moldeado. Esto es debido a que sus cadenas poliméricas no están unidas mediante enlaces químicos covalentes o iónicos, si no que por fuerzas de Van-der-Waals y pueden desplazarse a temperaturas suficientemente elevadas. Esta clase de polímeros normalmente se fabrican aplicando calor y presión al mismo tiempo. En la categoría de termoplásticos se encuentran los polímeros lineales y con estructura ramificada de cadenas flexibles, entre ellos podemos encontrar el polietileno de alta y baja densidad (PEAD y PEBD), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polietilentereftalato (PET) y el cloruro de polivinilo (PVC).[33]

Por otro lado, los polímeros termoestables presentan un comportamiento diferente al aplicarles calor. Estos no adquieren plasticidad debido a que al iniciar el tratamiento térmico se origina entrecruzamiento covalente entre las cadenas poliméricas, dificultando sus movimientos.[34] Este entrecruzamiento es responsable de que estos materiales no puedan volver a ser fundidos ni cambien

de forma. Los termoestables más comunes son: Poliuretanos (PU), resinas epoxi, resinas fenólicas, etc.

Así mismo, encontramos los elastómeros, son polímeros con elasticidad similar al caucho natural, se constituyen por macromoléculas lineales unidas transversalmente por enlaces puentes. No funden ni se disuelven, pero se hinchan en presencia de ciertos disolventes. Están menos reticulados que los materiales termoestables y a temperatura ambiente presentan estado como elástico. Pertenecen a este grupo los cauchos natural y sintético (ABR, SBR, etc.).[35]

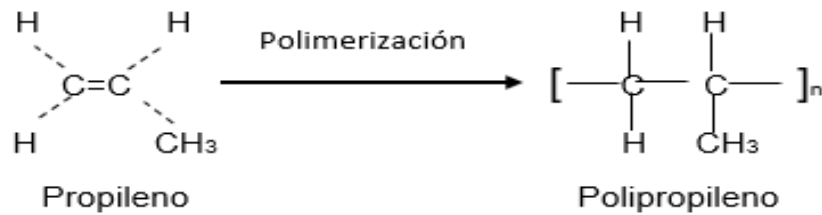
3.1.1 Poliolefinas

Los polímeros abarcan casi un 80% del consumo total de plásticos en la actualidad. A pesar de ser muy diversa la variedad de este tipo de plástico, este estudio se centrará básicamente en los polímeros termoplásticos polipropileno (PP) y poliestireno (PS).

- **Polipropileno (PP)**

El polipropileno se obtiene por polimerización de moléculas de propileno, siendo así un polímero con muy buenas propiedades mecánicas y resistencia a químicos. Con esta polimerización se pueden obtener dos tipos de polipropileno: polipropileno isotáctico y sindiotáctico.[36]

Figura 1: Reacción de obtención de polipropileno (PP)



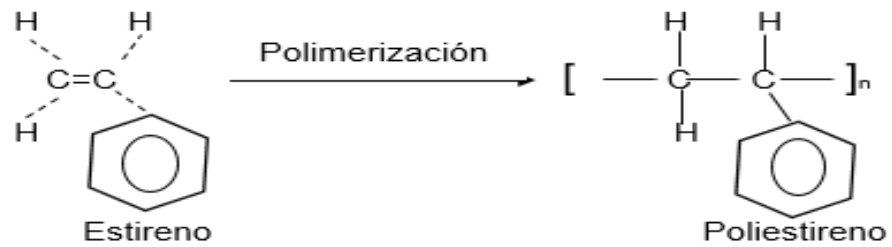
Fuente: Autor (2019)

Estos plásticos presentan rigidez de alta cristalinidad y elevado punto de fusión, excelente resistividad química y baja densidad. Al adicionar caucho, fibras de vidrio, etc. se refuerzan sus propiedades hasta transformarlo en un polímero de ingeniería.[37] Las principales aplicaciones comerciales son la producción de envases, tuberías, fibras textiles para alfombras, piezas de automóviles y electrodomésticos, etc.

- **Poliestireno (PS)**

El poliestireno estructuralmente, es una cadena hidrocarbonada, con un grupo fenilo unido cada dos átomos de carbono y producido por la polimerización del estireno. Es un termoplástico duro y no tóxico. Cuando presenta una densidad elevada es utilizado como recubrimiento, mientras que el de baja densidad se utiliza para moldeo por inyección.[37]

Figura 2: Reacción de obtención de poliestireno (PS)



Fuente: Autor (2019)

Este plástico se usa en envases, vasos, platos y cubiertos desechables, neveras, portátiles, máquinas de afeitar desechable, juguetes, aislantes térmicos y acústicos, etc.

3.2 RECICLAJE PLÁSTICO

El reciclaje de plásticos es un tema de gran importancia debido a la gran abundancia de materiales que no se degradan con facilidad, a su vez comprende cuatro categorías, en donde la primaria está conformada por el reprocesamiento mecánico en un producto con propiedades similares, la secundaria cuando se da el reprocesamiento en un producto que requiere propiedades más bajas, la terciaria cuyo interés es la recuperación de compuestos químicos[38] y la cuaternaria su enfoque en la recuperación de energía.[39]

3.2.1 Reciclado mecánico

En el reciclaje mecánico, los polímeros termoplásticos se utilizan comúnmente como fuente de material de desecho.[40] Aunque los residuos termoplásticos pueden perder aproximadamente el 70–80% de su valor original, pueden recuperar sus propiedades originales usando los aditivos adecuados.[41] Hay varios tipos de polímeros termoplásticos utilizados en aplicaciones diarias que generan PSW (residuos sólidos plásticos): polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS) policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET), poliamida (PA), y otros numerosos tipos y calidades de polímeros que se han utilizado en la industria. Al separar estos polímeros con sus compuestos o con otros polímeros en el reciclaje de materiales, deben tenerse en cuenta las propiedades reológicas, térmicas, mecánicas y morfológicas. Además, los rellenos de polímero y compatibilidad son otro punto importante en el reciclaje mecánico de PSW.[42]

3.2.2 Reciclado químico

El reciclaje químico es una técnica más avanzada que el reciclaje mecánico,[43] comprende las reacciones químicas para la transformación de compuestos de pesos moleculares altos a compuestos de pesos moleculares más bajos.[44] En el reciclaje de productos químicos o materias primas, los desechos plásticos se exponen al calor o al tratamiento químico para descomponerse en componentes químicos primarios, como monómeros u otros productos.[45] Estos productos pueden ser útiles para la producción de nuevos materiales plásticos o productos petroquímicos[46] que se encuentran principalmente en forma de líquidos o gases. El reciclaje químico o de materia prima comprende dos vías principales de proceso: la solvólisis y la termólisis. [42]

- **Reciclaje químico de residuos sólidos mediante pirólisis**

La pirólisis es una técnica que se define como el craqueo térmico de materiales en la atmósfera inerte utilizando calor en el rango específico de temperaturas para formar gases, aceites y residuos.[44, 45, 47, 48] El rendimiento del producto y las propiedades de la pirólisis se basan en varios parámetros que incluyen el tipo de reactor, el tamaño y la forma de los materiales de desecho y las condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo, velocidad de calentamiento, variedad, cantidad y presencia o no de un catalizador).[49] Varios estudios se han centrado en el craqueo térmico y el craqueo catalítico de desechos plásticos. El método de pirólisis plástica se clasifica en la forma de cuatro mecanismos principales estudiados por Cullis y Hirschler:[50]

Despolimerización: El polímero se descompone consecutivamente en monómeros adecuados de los grupos finales.

Escisión aleatoria de la cadena: La longitud irregular de los fragmentos ocurre aleatoriamente con la ruptura de la cadena del polímero.

Extracción de cadenas: Los grupos laterales o sustitutos reactivos en la cadena del polímero, lo que induce la formación del producto de craqueo y carbonizando la cadena polimérica, se eliminan.

Enlace cruzado: Se define como la evolución de una red en cadena, y generalmente aparece para polímeros termoestables en presencia de calor.

Así mismo la pirólisis se puede llevar a cabo en presencia de oxígeno o como se denominará dentro de este estudio a presión autógena debido a la pequeña entrada que presentan los recipientes, donde se obtienen buenos resultados en los polímeros termoplásticos. Según Jun-ichiro Hayashi en su artículo Pyrolysis of polypropylene in the presence of oxygen, presenta que este tipo de polímero

es más susceptible a la descomposición en presencia de oxígeno debido a que este funciona como un agente de ruptura de la cadena, facilitando de este modo la despolimerización de este plástico.

3.2.3 Cracking catalítico

En el proceso de craqueo catalítico o desglosamiento de cadenas policarbonadas correspondientes a estructuras de materiales plásticos, recientemente se ha experimentado un gran número de catalizadores. Muchos artículos investigan tanto el catalizador ácido como la sílice-alúmina, las zeolitas como el catalizador básico.[51] El uso de catalizadores ofrece disminuir la temperatura de reacción, estimular la reacción de descomposición y aumentar la calidad del producto. [52]

3.3 ESTUDIO CINÉTICO DE RESIDUOS PLÁSTICOS

El estudio cinético de la pirólisis para la degradación de PSW (residuos sólidos plásticos) generalmente se realiza mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los estudios cinéticos pueden variar, ya que la velocidad de reacción consiste en una alta variabilidad.[53] Estas variaciones se deben a diferentes parámetros como el sistema de medición, la velocidad de calentamiento, la masa de la muestra y el error experimental.[54] La estimación de los parámetros cinéticos a través de TGA se lleva a cabo con métodos tanto isoconversivos como no conversivos. Sin embargo, varios investigadores han realizado métodos isoconversionales para llevar a cabo estudios cinéticos de la descomposición del polímero debido a la naturaleza del craqueo térmico / catalítico.[55]

3.4 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Desde la década de 1950, ha habido tres campos tradicionales de aplicación para tamices moleculares y materiales porosos: 1) proceso de separación, purificación, secado y tratamiento ambiental; 2) industrias de refinación de petróleo, petroquímica, carbón y química fina; 3) intercambio de iones, industria de detergentes, almacenamiento de desechos radiactivos y tratamiento de desechos líquidos. Además de los campos de aplicación tradicionales, las zeolitas y los materiales porosos relacionados también pueden encontrar aplicaciones en nuevas áreas tales como la microelectrónica y la fabricación de dispositivos moleculares.[56]

3.4.1 Clasificación de zeolitas según el tamaño del poro

De acuerdo con el tamaño de la abertura de los poros, los compuestos porosos se pueden clasificar en materiales microporosos (diámetro de abertura inferior a 2 nm), mesoporosos (diámetro de abertura de 2 a 50 nm) y macroporosos (diámetros de abertura superiores a 50 nm), respectivamente. [57]

3.4.2 Estructura de las zeolitas

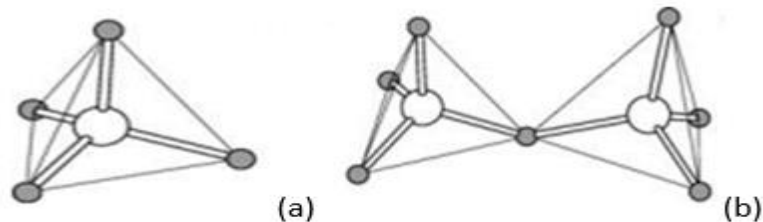
- **Unidades primarias**

La zeolita se compone de unidades tetraédricas TO_4 las cuales se unen a través de los vértices; lo que da lugar a un marco tridimensional de cuatro conexiones. Los

átomos de la estructura T generalmente se refieren a los cationes de Si^{4+} , Al^{3+} o P^{5+} en otros que pueden sustituir isomórficamente Si^{4+} . [56]

Estos tetraedros (SiO_4), (TO_4) o (PO_4) son las unidades básicas de construcción estructural por lo que se denominan unidades de construcción primarias.

Figura 3: Tetraedros TO_4 ; (a) Tetraedro TO_4 ; (b) tetraedros compartiendo un átomo de oxígeno

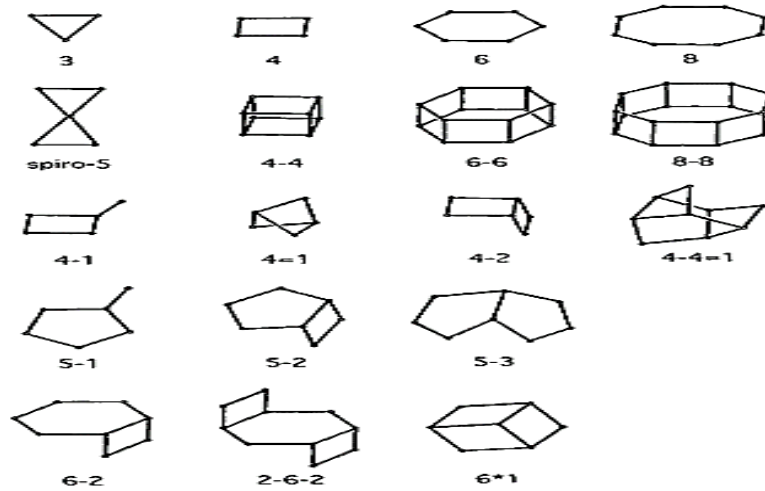


Fuente: Rureh Xu, (John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.) (2007).

- **Unidades secundarias**

Se puede pensar que el marco de una zeolita está hecho de unidades de componentes finitos o cadenas y capas similares a unidades de componentes infinitos. Meier y Smith introdujeron el concepto de unidades de componentes infinitos, como las unidades de construcción secundarias (SBU). [58, 59] En la Figura 4 se muestran 18 tipos de SBU que aparecen en marcos tetraédricos. Estas SBU, que contienen hasta 16 átomos coordinados tetraédricamente (átomos T) se derivan asumiendo que todo el marco está formado por un solo tipo de SBU. Cabe señalar que las SBU son invariablemente no quirales. Una celda unitaria siempre contiene un número entero de SBU; la ZSM-5 es denotada por 5-1 mostrada en la figura 4. [58, 59]

Figura 4: Unidades de construcción secundarias (SBUs).



Fuente: Elsevier Copyright (2001)

3.5 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Existen varias rutas de síntesis de catalizadores minerales o zeolíticos tipo MFI, a continuación, se muestran los métodos más comunes de preparación:

3.5.1 Método de sol-gel

El método de sol gel o también llamado método de gelificación, que es una transformación continua del sólido hidratado (hidrogel) en donde la matriz orgánica es la responsable de las propiedades estructurales como el tamaño de poro y área superficial.

La red que resulta de la agregación de partículas de sol primarias puede extenderse casi infinitamente a lo largo del volumen de la muestra (gel) o puede ser discontinua (flocula). Los geles secados por simple evaporación del líquido

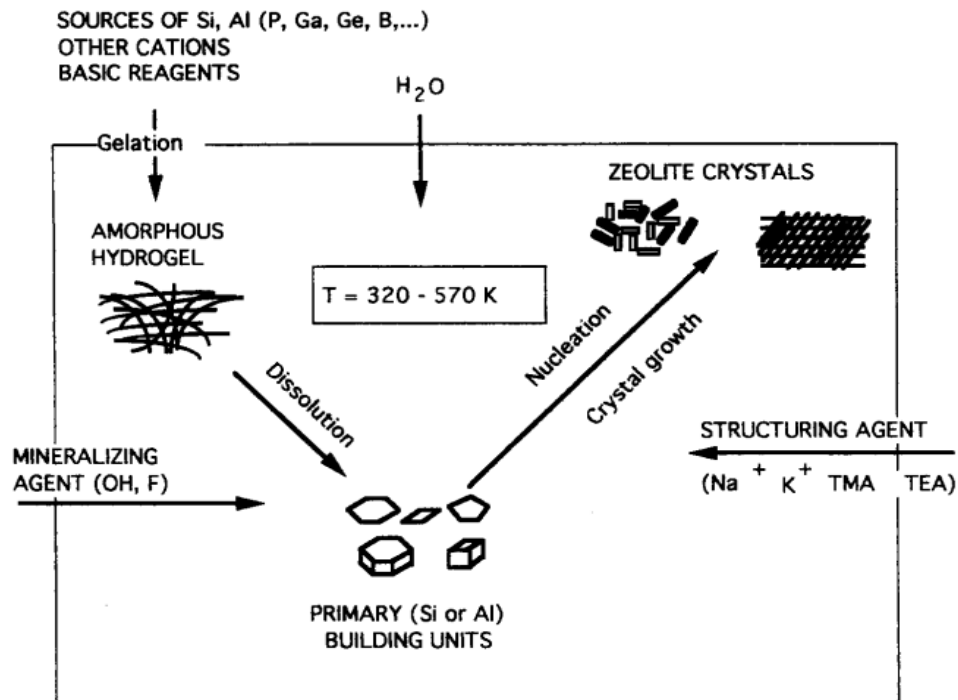
que se encuentra incrustado en su estructura siempre sufren una contracción de los poros con una reducción irreversible de su área de superficie (xerogeles). El colapso de la estructura de los poros se debe a fuerzas mecánicas debidas al retroceso de los meniscos de agua para la preparación de materiales catalíticos de los poros. Se puede evitar reemplazando el agua con otro líquido con menor tensión superficial antes del secado o eliminando el vapor de agua a una temperatura más alta que su punto crítico (aerogeles) (este método se expone en la imagen 1). [60]

3.5.2 Método de cristalización

El método de cristalización ha encontrado amplias aplicaciones en la preparación de sólidos cristalinos, estos sólidos microporosos se basan en estructuras formadas por tetraedros TO_4 , que se enlazan entre cada oxígeno compartiendo dos catiónes T (Si^{4+} , Al^{3+} o P^{5+})

Uno de los factores más importantes para la síntesis de zeolitas es la composición química del gel del cual se separan los productos cristalinos. Se han utilizado una amplia gama de agentes estructurantes que pueden ser orgánicos e inorgánicos, un ejemplo es el TPAOH (hidróxido de tetrapropilamonio) que se elimina en la calcinación. Además de la composición bruta y la mezcla de reacción, el tiempo y la temperatura también influyen en la estructura del producto final. Cuando el crecimiento del cristal se lleva a cabo en una solución acuosa por encima o cerca de 363 K, las condiciones se designan como "hidrotérmicas"; esta ha demostrado ser la forma más eficiente hasta el momento de producir estos materiales microporosos (este método se expone en la figura 5). [60]

Figura 5: Rutas de síntesis de materiales cristalinos



Fuente: James A. Schwarz (2000)

3.5.3 Método hidrotérmico

Este método implica el envejecimiento o maduración de precipitados, geles y floculados relativamente a bajas temperaturas (70-300°C) en un medio acuoso o licor madre. Dicho tratamiento térmico es responsable de las modificaciones estructurales y texturales, la nucleación y el crecimiento de cristales. Estas operaciones se controlan cambiando el pH, la temperatura, la presión, el tiempo y la concentración. La zeolita es una clase importante con una amplia aplicación industrial preparada por este método, donde el gel amorfo se cristaliza alrededor de las plantillas catalíticas heterogéneas, lo que da como resultado la formación de sólidos cristalinos porosos uniformes. Los métodos hidrotérmicos

convencionales, y sus modificaciones, se utilizan para sintetizar un gran tipo de material catalítico sólido con estructura y morfología variables. [61-63]

3.6 ZEOLITA ZSM-5 (MFI)

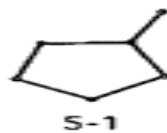
ZSM-5 (Zeolita Socony Mobil-5) es una zeolita de procedencia mineral debido a sus componentes, fue sintetizada por primera vez en 1965 por Landolt y Argauer. Desde ese entonces se han sintetizado por diferentes procedimientos que conducen a la obtención de la fase cristalina y menor tamaño del cristal. Los hidrogeles obtenidos de diferentes procedimientos contienen agentes estructurantes o directores que comúnmente son aminas cuaternarias, un ejemplo es el TPAOH (hidróxido de tetrapropilamonio) y diferentes fuentes de silicio y aluminio. Los procedimientos implican presión autógena y temperaturas elevadas a 170°C. [26, 64-67]

3.6.1 Estructura de la zeolita ZSM-5

- **Unidad estructural y construcción de la zeolita tipo MFI**

En la figura 6 se muestra la unidad de construcción secundaria propia de una zeolita tipo MFI y se denota por el código (5-1).

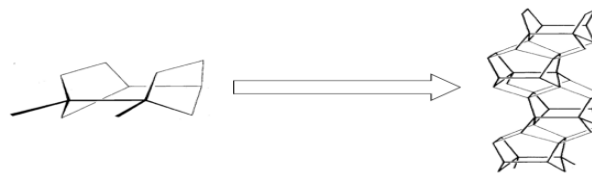
Figura 6: Unidad de construcción secundarias (SBU) particular de la tipo MFI



Fuente: Rureh Xu, (John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.) (2007).

La unidad de construcción secundaria (SBU) del armazón se considera más adecuada y que comprende 12 átomos T (Figura 7) siendo esta la unidad pentasil. Dichas unidades de edificación deben ser topológicamente no quirales o, si no, los componentes de la mano izquierda y la mano derecha deben distinguirse al ensamblar la estructura.[58, 68]

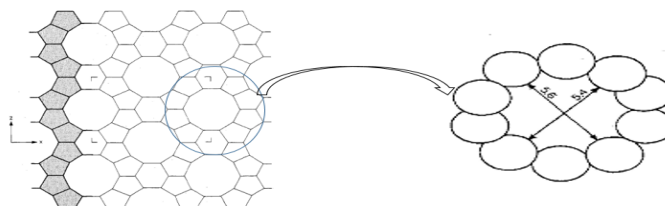
Figura 7: Unidad pentasil y cadena de la unidad



Fuente: Rureh Xu, (John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.) (2007).

Una cadena de este tipo se puede generar simplemente aplicando las operaciones de un eje de doble tornillo a una SBU. Dichas cadenas pueden interconectarse para formar una capa como se describe esquemáticamente en la Figura 8. Las cadenas vecinas en estas capas están relacionadas por espejos. La capa ZSM-5 que se muestra esquemáticamente en la Figura 8 ha sido reconocida como la base de un esquema muy útil para caracterizar una serie de estructuras estrechamente relacionadas.[69]

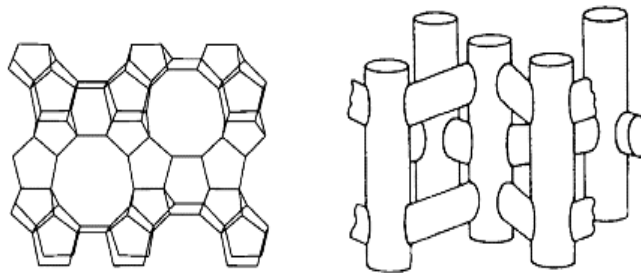
Figura 8: Diez anillos característicos de la zeolita ZSM-5



Fuente: Rureh Xu, (John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.) (2007).

Estas cadenas de pentasil relacionadas por un plano de espejo se conectan a través de puentes de oxígeno para formar láminas corrugadas con agujeros de 10 anillos. La hoja paralela al plano (1.0.0) se muestra en la figura 9. Las hojas adyacentes que están relacionadas por un centro de inversión están unidas por puentes de oxígeno a la siguiente, formando un marco tridimensional. Esto produce un sistema de canales de intersección con canales de 10 anillos rectos (5.3-5.6 Å) (figura 8) paralelos a la ondulación (a lo largo de y), y canales de 10 anillos sinusoidales (5.5-5.1 Å) perpendiculares a las hojas (a lo largo de x) con un ángulo de 150 (figura 6) [56]

Figura 9: Vista del plano (1.0.0) y estructura de canales de la zeolita ZSM-5



Fuente: Rureh Xu, (John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.) (2007).

3.6.2 Antecedentes de la Síntesis de zeolita ZSM-5

La síntesis de ZSM-5 que contiene aluminio en una cantidad variable partiendo de una referencia estándar equivalente a una relación atómica de Si / Al de 60 ha sido reportada por Van Grieken et al (2000)[70] y Jacobsen et al (2000)[71], proporcionando una descripción informativa del método de síntesis. Las síntesis realizadas por Verduijn et al (1997)[72] se han publicado en varias patentes, y se afirma la posibilidad de sintetizar ZSM-5 con aluminio.

En el año 1997 verduijn et al reporta la síntesis para la mezcla de composición molar (9.12 $(TPA)_2O$: 60 SiO_2 : 0.5 Al_2O_3 : 936 H_2O) expresadas en términos de relaciones de óxido se preparan agregando sucesivamente sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$, Merck) y sílice (Grace) a las soluciones en ebullición de 20% en peso de hidróxido de tetrapropilamonio en agua (Fluka). Después de 10 min de agitación a reflujo, se obtiene una solución homogénea clara. Esta se enfría a temperatura ambiente y las pérdidas de masa debidas a la evaporación se componen mediante la adición de agua desionizada. La solución transparente se llena en un matraz que está equipado con un condensador de reflujo y se monta en baño de aceite. La cristalización tuvo lugar bajo presión atmosférica y en condiciones estáticas. Preferiblemente, la temperatura se ajustó a 353 K. Los productos se recuperaron por centrifugación (a 5000 min^{-1}) y se remojaron repetidamente en agua desionizada hasta que el sol exhiba un valor de pH de 9-10. Cuando sea apropiado, el sol concentrado se seca a 393 K. [72]

Posteriormente en el año 2000 Van Grieken publicó la síntesis a partir del sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, Merck), Hidróxido de tetrapropilamonio (20% en peso en agua, Fluka) y tetraetilortosilicato (Sivento) para producir soluciones de síntesis finales de composición (10.7 $(TPA)_2O$: 60 SiO_2 : 0.5 Al_2O_3), cuya cristalización se interrumpe después de 48 h, y la recuperación del producto se realiza como se describe anteriormente. [70] A su vez la síntesis de espacios confinados también publicada en el año 2000 por Jacobsen sigue el procedimiento utilizando sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, Merck), hidróxido de tetrapropilamonio (20% en peso en agua, Fluka) y tetraetilortosilicato (Sivento). Printex L6 (Degussa) que muestra un volumen de 1,2 ml / g se emplea como un material de negro de humo. La mezcla de síntesis en los poros del negro de humo exhibe la composición (10 $(TPA)_2O$: 60 SiO_2 : 0.5 Al_2O_3 : 468 H_2O 240EtOH) [71]

3.6.3 Síntesis de la zeolita HZSM-5

La zeolita ZSM-5 se caracteriza por tener en su estructura un solo tipo de canal y una configuración nueva de 12 tetraedros unidos por sus bordes para producir cadenas que se pueden entrelazar formando redes de estructura tridimensional. Las principales características de la zeolita ZSM-5 son su alta estabilidad térmica especialmente en presencia de vapor, su elevada capacidad de intercambio iónico (se pueden reemplazar los cationes sodio y/o amonio por iones metálicos[73] o H produciéndose zeolitas del tipo Ni-ZSM-5, Zn-ZSM-5, H-ZSM-5.[74-77]

3.6.4 Antecedentes de trabajos realizados en pirolisis

Trabajos anteriores han utilizado la zeolita hsm-5 para la degradación de plásticos mostrando resultados que comprueban la capacidad del tipo MFI como degradante, bajando la temperatura de descomposición a diferentes cargas de prueba de material zeolítico y polímero.[78, 79] A su vez se cambiaron las condiciones de síntesis para una zeolita estándar ya que no se ha trabajado con un catalizador amorfo y estudiado el efecto de la acidez de este, como también el efecto de la carga del plástico y catalizador pues suelen ser más efectivos debido a su gran superficie de contacto.

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

3.7.1 Difracción de rayos X (XDR)

La caracterización de zeolita HZSM-5 se ha reportado en diferentes estudios en donde se tiene como referencia la IZA (International Zeolite Association). En patrones para la posterior comparación de picos representativos y determinar las fases (amorfa o cristalina) presentes en el material sintetizado.[80-82]

3.7.2 Adsorción de N₂

La adsorción y condensación de nitrógeno se presenta por medio de una gráfica de distribución de tamaño de poro, clasificándolos en materiales microporosos, mesoporosos y macroporos mediante el cual se determina el área superficial por gramo de catalizador observando también el tipo de isoterma e histéresis que presenta el material.[83-85]

3.7.3 Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja muestra información de picos característicos representados a diferentes bandas para los tipos de vibración que identifican a una zeolita HZSM-tipo MFI, varios artículos hacen uso de esta técnica como una base para soportar la difracción de rayos X.[86, 87]

3.7.4 Adsorción de piridina (IR)

La espectroscopia infrarroja de polvos de zeolita permite determinar la abundancia y el tipo de sitios ácidos, ya sea con la ayuda de sondas moleculares, o por análisis espectral directo de una muestra limpia. La abundancia (por medio de área bajo la curva de los puntos de banda) de sitios ácidos se puede estimar a través de la integración de bandas particulares en el espectro IR y la posición exacta de estos informa sobre la fuerza relativa de los sitios ácidos.[86]

Topsø et al (1981) no recomienda utilizar la técnica de infrarrojo con piridina, pero varios artículos han publicado sobre esta técnica dando a conocer la acidez del material por medio de un análisis cualitativo de picos.[88]

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en la presente investigación se ejecutó la siguiente metodología.

4.1 MATERIAL PLÁSTICO

Los materiales empleados en la pirolisis catalítica fueron los termoplásticos Polipropileno (PP) y Poliestireno (PS).

4.1.1 Recolección

La recolección del material plástico desechable se realizó en las cafeterías del campus principal de la Universidad de Pamplona, allí fueron seleccionados dos tipos de plásticos utilizados para el consumo de bebidas. Para la selección de estos se tuvo en cuenta factores como su estabilidad térmica, que no son comúnmente usados para reciclaje y su abundante consumo en sector comercial.

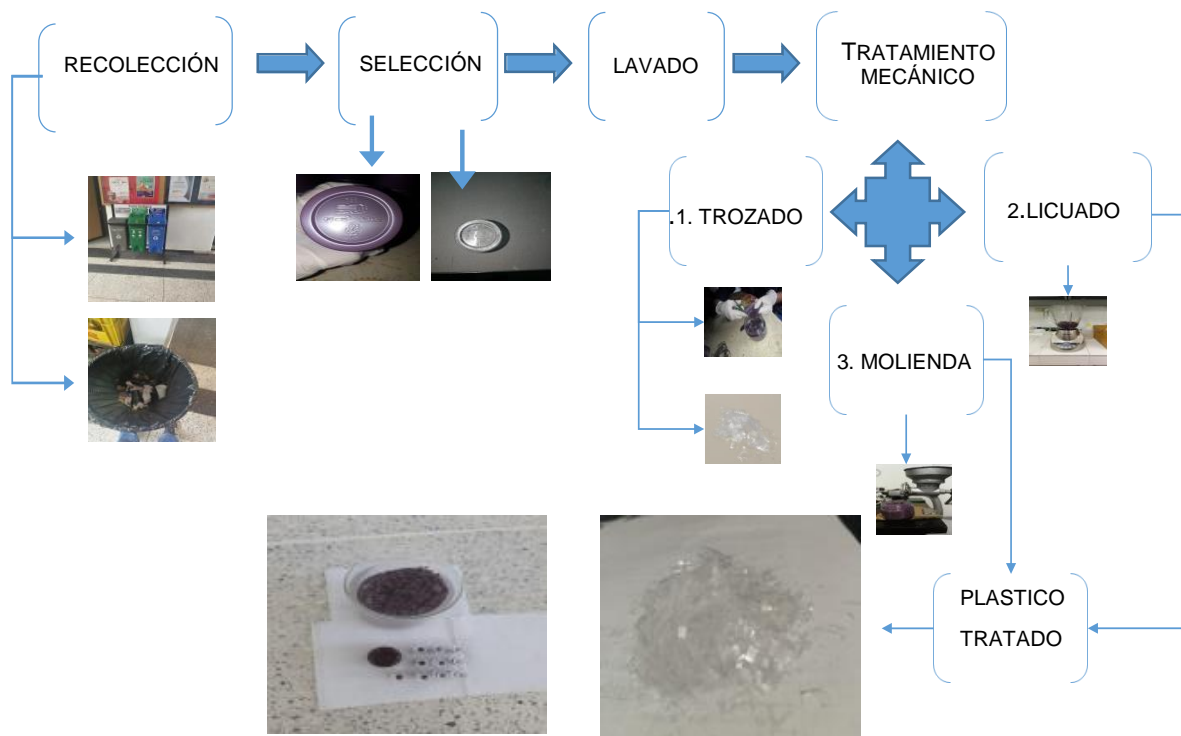
Esta recolección se llevó a cabo de la siguiente manera: se tomaron 30 vasos de polipropileno (PP) con capacidad de 7 onzas, aspecto traslucido y un peso total de 13.0447g simultáneamente se recolectaron 50 vasos de Poliestireno (PS) con capacidad de 3.3 onzas, color morado y un peso total de 13.5190g.

4.1.2 Tratamiento

Los residuos plásticos de polipropileno (PP) y Poliestireno (PS) fueron lavados, secados y triturados para llevar a cabo el proceso de análisis y posteriormente su descomposición.

El proceso de triturado se realizó primeramente cortando en cuadros de aproximadamente 2x2mm cada uno de los plásticos con tijeras, posteriormente se hizo uso de una licuadora marca BLACK&DECKER potencia de 110w(watt) utilizando agua destilada como medio para facilitar la interacción, además se hizo uso de un molino para así reducir el tamaño del mismo a partículas muy pequeñas.

Figura 10: Diagrama de tratamiento de residuos plásticos de polipropileno (PP) y poliestireno(PS)



Fuente: Autor (2019)

4.1.3 Caracterización del material plástico

La caracterización de estos residuos plásticos se realizó con el fin de obtener información estructural de la materia y así mismo observar su comportamiento al descomponerse. Para ello se usaron las siguientes técnicas:

- **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Prestige 21 de Shimadzu, en el cual se tomaron espectros en un rango de 500-4000 cm^{-1} , para este análisis se tomaron muestras trituradas de plásticos de polipropileno (PP) y poliestireno (PS) siguiendo el proceso descrito en la teoría para la toma de este análisis.

- **Análisis termogravimétrico (TGA)**

Este análisis se llevó a cabo con el objetivo de determinar la temperatura de degradación de los residuos plásticos de polipropileno (PP) y poliestireno (PS), este procedimiento se realizó en una termobalanza SDTU600, empleando entre 5-10mg de material plástico sometándolo a una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre temperatura ambiente y 500 $^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno con flujo de 100mL/min.

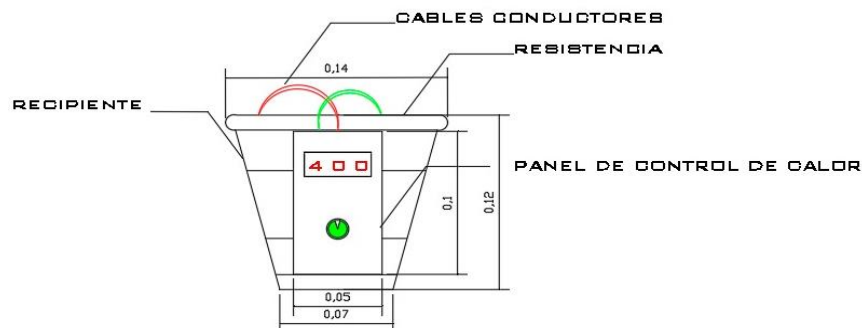
4.1.4 Estudio de degradación de los residuos de polipropileno (PP) y Poliestireno (PS)

Para observar el comportamiento de estos dos tipos de plásticos en presencia de calor se realizaron ensayos de degradación térmica a diferentes temperaturas. Esta degradación se llevó a cabo utilizando rampas de calentamiento de $1,67^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre temperatura ambiente y 400°C . En cada aumento de 100°C se tomaron ensayos por triplicado de cada uno de los plásticos. Finalmente se tomó registro de la pérdida de material.

- **Diseño de horno**

Para llevar a cabo la degradación térmica de los plásticos se diseñó un horno, para ello se utilizó una resistencia de 110 V(voltios) para llevar el calentamiento gradual hasta 400°C en medio de arena inerte con recipiente cerámico para evitar las pérdidas de temperatura hacia el medio.

Figura 11: Horno para el proceso de degradación plástica



Fuente: Autor (2019)

4.2 SÍNTESIS DEL MATERIAL CATALÍTICO

4.2.1 Diseño Reactor

Para el proceso de cristalización dentro de la síntesis del material catalítico se hizo necesario el diseño y puesta en funcionamiento de un reactor, el cual fue hecho con un recipiente plástico de polipropileno revestido con teflón, fibra natural (fique) y alambre de cobre.

Este reactor fue sometido a una serie de pruebas, inicialmente se llenó al 80% de su volumen con agua destilada llevándolo hasta una temperatura de 90°C durante 96h. Seguidamente se utilizó alcohol etílico y se realizó el mismo proceso descrito anteriormente.

Con estas pruebas se observó que este reactor funcionaba de acuerdo a las condiciones de temperatura y presión que exigía el sistema, por ende, fue el reactor predilecto para llevar a cabo la síntesis.

Figura 12: Reactor diseñado para síntesis



Fuente: Autor (2019)

4.2.2 Materiales

En el desarrollo de esta investigación, para la síntesis del material catalítico se han utilizado como precursores de aluminio y silicio, derivados de los reactivos triisopropilato de aluminio (IPA) al 99.1% y tetraortosilicato (TEOS) al 99.7% ambos de marca Merck. Así mismo como agente director de la solución se utilizó Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) en disolución acuosa al 40% marca Merck. El solvente utilizado es agua destilada.

4.2.3 Síntesis zeolita

Para la síntesis de este material se utilizó como referencia el método desarrollado por Van Grieken y col. trabajando a presión autógena y elevada temperatura.

El gel de síntesis se preparó teniendo en cuenta la siguiente composición molar: Al_2O_3 : 60 SiO_2 : 11 TPAOH: 900 H_2O . Inicialmente se agregó la fuente de aluminio (IPA) en agua destilada con agitación constante, seguidamente se adicionó hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente director y finalmente la fuente de silicio. Esta solución se mantuvo a temperatura ambiente y agitación constante durante 10min para obtener una mezcla homogénea.

Después de obtener la solución homogénea se tapó el recipiente y se dejó durante 40h a temperatura ambiente (tiempo de envejecimiento), pasado este tiempo se calentó la solución a 70°C durante 12h para eliminar el alcohol producido en la hidrólisis de la fuente de silicio (TEOS) y posteriormente se tomó registro del pH de la mezcla.

La mezcla de síntesis fue colocada dentro del reactor, allí la cristalización tuvo lugar bajo presión autógena y temperatura de 90°C dentro de un horno durante 96h. Finalmente, al sólido obtenido producto de la cristalización se le realizó una rampa

de calentamiento de 3°C/min entre temperatura ambiente y 400°C durante 6h y se calcinó a 580°C durante 7h. Finalmente el producto obtenido de la calcinación se macero hasta obtener una distribución uniforme de las partículas.

Este procedimiento se realizó para cuatro (4) muestras más, las cuales se sintetizaron variando la relación molar inicial de silicio y aluminio (Si/Al=60, para esta relación se denominó la muestra HZSM-5(3)). Estas cantidades mencionadas se relacionan de la siguiente manera: relación (Si /Al) 63 (HZSM-5(2)) y 66 para 5% (HZSM-5(1)) y 10% por arriba de la estándar y 57 (HZSM-5(4)) y 54 (HZSM-5(5)) para 5% y 10% por abajo de la estándar respectivamente.

4.2.4 Caracterización de material catalítico

Para la caracterización de la zeolita se utilizaron las siguientes técnicas que permiten conocer la estructura, textura, resistencia térmica y acidez del material.

- **Adsorción física de gases (N₂)**

La técnica de adsorción–desorción de gases se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Asap 2020 plus usando como gas de adsorción Nitrógeno a 77K. Para ello, con anterioridad las muestras se sometieron a desgasificación durante 10 horas hasta alcanzar 10µmHg, durante este proceso se elevó la temperatura hasta 350°C.

- **Difracción de rayos X (DRX)**

Se utilizó la técnica DRX con el objetivo de identificar la cristalinidad (fase y grado) de las muestras catalíticas sintetizadas. Los análisis se llevaron a cabo usando un difractómetro de polvo Philips X'Pert Pro con radiación CuK α y $\lambda=1.54180\text{\AA}$.

- **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Prestige 21 de Shimadzu, en el cual se tomaron espectros en un rango de 500-4000 cm^{-1} , para este análisis se tomaron muestras de las cinco zeolitas sintetizadas siguiendo el proceso descrito en la teoría para la toma de este análisis

- **Medición de propiedades ácidas mediante espectroscopia FTIR-ATR-Piridina**

Esta técnica se utilizó con el fin de observar la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos de las zeolitas, para ello se hizo uso de un espectrofotómetro FT-IR Prestige 21 de Shimadzu, asignando bandas de piridina en el espectro de infrarrojo.

4.3 ESTUDIO DE PIRÓLISIS CATALÍTICA

4.3.1 Pirólisis catalítica oxidativa

Para observar el comportamiento de degradación térmica en presencia del material catalítico se utilizaron residuos plásticos de polipropileno (PP) y poliestireno (PS), tomando pequeñas cantidades que variaron entre 0.30-0.35g.

Estos ensayos se realizaron dentro de recipientes de vidrio (viales) agregando en cada uno de ellos la cantidad antes mencionada de plástico y adicionalmente se agregó zeolita variando su composición con una carga de 2%, 5% y 10% en peso. Para cada porcentaje de material zeolítico agregado se realizaron ensayos por triplicado para ambos tipos de residuos plásticos. Estas muestras fueron sometidas a rampas de calentamiento de 1.67°C/min desde temperatura ambiente hasta 400°C dentro del horno diseñado para la degradación térmica oxidativa.

4.3.2 Caracterización de residuos plásticos en presencia de zeolita

Las muestras se caracterizaron con las siguientes técnicas: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

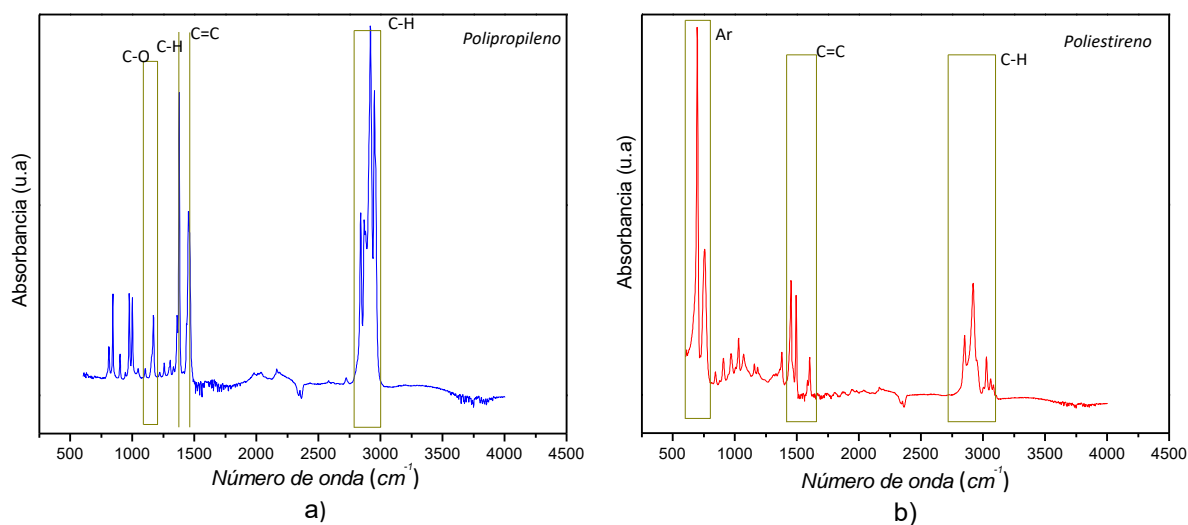
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MATERIAL PLÁSTICO

El material reciclable de polipropileno (PP) y poliestireno (PS), al aplicarle tratamiento descrito en la figura 10, se obtuvo un agregado fibroso de cada uno de los polímeros, una característica resaltable, es que el polipropileno presenta mayor capacidad de deformación mecánica que el poliestireno. Lo anterior se debe a que las fuerzas de unión de las cadenas lineales del polímero son del tipo Van der Waals apolar-apolar, mientras que el poliestireno presenta interacción π - π que son más fuertes.

Para corroborar la estructura molecular de las muestras PP y PS, se realizó un análisis por espectroscopia infrarroja obteniendo los datos descritos en la Figura 13.

Figura 13: Análisis de FT-IR-ATR de (a) polipropileno (PP) y (b) poliestireno (PS)



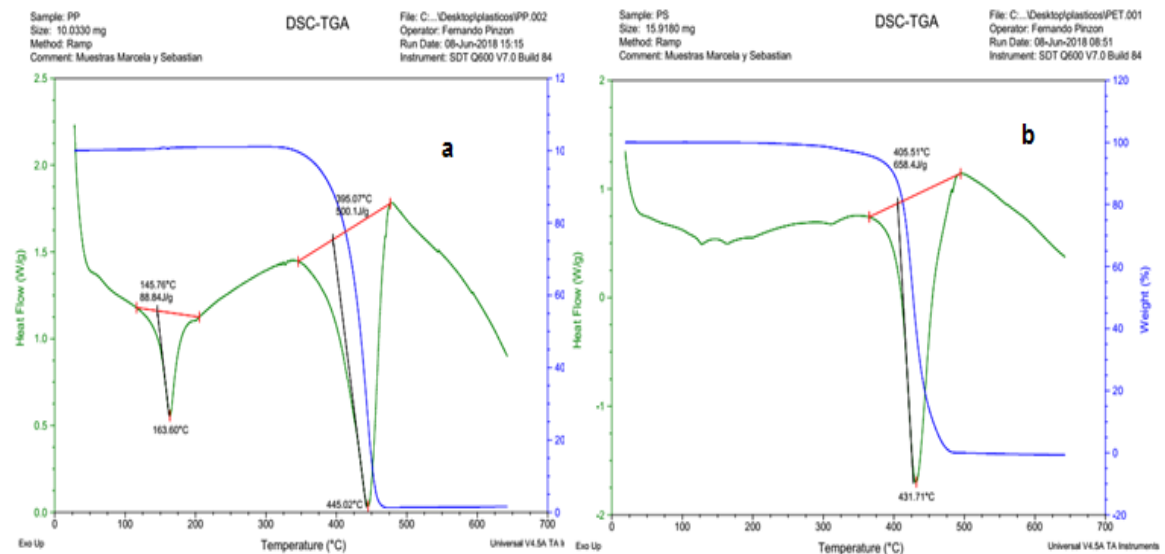
Fuente: Autor (2019)

A partir de la figura 13a se puede evidenciar la presencia de bandas alrededor del número de 1370cm^{-1} perteneciente a la tensión C-H de los alcanos, la banda 1456cm^{-1} está dada por la interacción C=C de la presencia de alquenos y en las bandas de 2843 , 2911 y 2957cm^{-1} se encuentran las tensiones generadas por los alcanos (C-H), esto permite observar que el polímero presente si se conforma de polipropileno (PP) de acuerdo a los reportes expuestos en la literatura.

Así mismo en la figura 13b se observó la presencia de bandas alrededor del número de onda de 3024cm^{-1} dada por la tensión del enlace C-H de olefinas, las bandas de 2919 y 2852cm^{-1} están dada por la tensión del enlace C-H de los alcanos presentes, entre las bandas 1600 , 1493 y 1448cm^{-1} se encuentran las tensiones del enlace C=C de compuestos aromáticos, por último en 757 y 694cm^{-1} la región de monosustitución de los aromáticos (estireno), lo anterior permite corroborar que el polímero presente si se está constituido de poliestireno(PS) según[89].

Al finalizar la identificación por grupos funcionales se realizó un estudio de la estabilidad térmica por DSC y TGA, obteniendo los resultados descritos en la Figura 14.

Figura 14: Análisis de DSC y TGA de (a) polipropileno (PP) y (b) poliestireno (PS)



Fuente: Autor (2019)

Partiendo de los resultados de la figura 14a, se puede establecer que el polipropileno (PP), presenta una endoterma alrededor del 146,68°C correspondiente al punto de fusión y un calor específico de 74,2J/g característico de este material.[90] Posteriormente la muestra de PP, presenta un proceso de descomposición por pirolisis que inicia a una temperatura de 394.88°C y finaliza en 470.93°C, la cual culmina con una pérdida máxima de masa del 100% con un calor específico de descomposición de 504.6J/g, además presenta una temperatura de transición vítrea en 146.52C. Por lo anterior, se puede establecer que el rango de estudio para el efecto de descomposición del PP se debe realizar hasta los 400°C con el fin de garantizar los productos de su pirolisis.

De igual forma para el poliestireno, los datos de temperatura vs pérdida de peso y calor específico, reflejados en la figura 14b muestran, una endoterma amplia por debajo de los 400°C, lo cual, indica que sufre procesos de fusión y posible

descomposición parcial de algunos aditivos. La descomposición del PS presenta una temperatura de transición vítrea ubicada en 119.30°C e inicia a los 405,47°C y culmina a los 426.92 °C con una pérdida del 100% de la masa del PS. Debido que el centro de descomposición con un calor específico de 661,7J/g, está centrado a los 400°C, se decidió estudiar su descomposición a esa temperatura.

5.1.1 Estudio de degradación de los residuos de polipropileno (PP) y poliestireno (PS) en atmósfera oxidante

A partir de las muestras de PP y PS tratadas previamente, se diseñó un sistema abierto, para estudiar la degradación de cada polímero, para ello se realizó el montaje descrito en la Figura 15.

Figura 15: Montaje para el proceso de degradación plástica en horno abierto

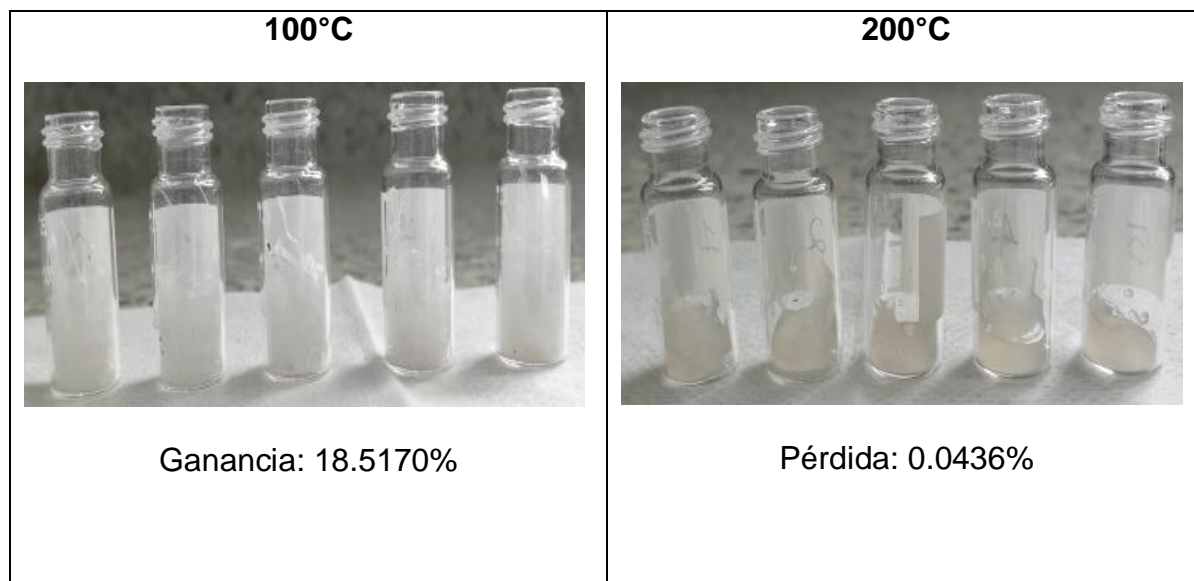


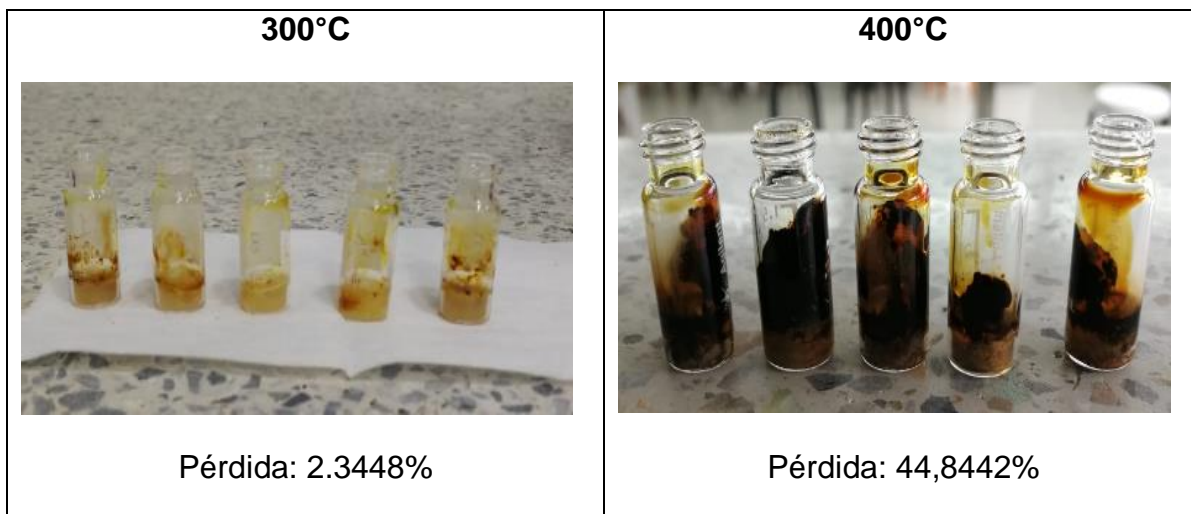
Fuente: Autor (2019)

5.1.1.1 Degradación de residuos plásticos de polipropileno (PP).

A partir del montaje anterior se obtuvieron las cuatro muestras descritas en la figura 16, las cuales se evaluaron por quintuplicado para el polipropileno, a partir de sus pesos iniciales y finales se pudo establecer, que el polipropileno a 100°C presenta una ganancia en masa al enfriar los viales, la cual, se debe a la activación superficial sufrida por el material y que permite, que cuando se enfríe absorba aire. Al llegar a los 200°C se evidencia que el material presenta agregación de las fibras poliméricas y una leve pérdida de peso, lo anterior indica que el material se ha fundido y al enfriarse se aglomera de manera diferente. Para la temperatura de 300°C se evidencia la aparición de una coloración amarillenta que indica el inicio de una descomposición oxidativa, sin embargo, la pérdida de masa promedio para las cinco muestras es baja. Al aumentar la temperatura hasta los 400°C, se observa la formación de fracciones aceitosas y un aspecto oscuro que indican descomposición parcial y posible pirolisis en presencia de oxígeno. Lo importante de este estudio es que refleja que a presión autógena y bajo el modelo de mufla se puede hacer un seguimiento a la degradación de PP. Ver figura 16.

Figura 16: Descomposición del polipropileno

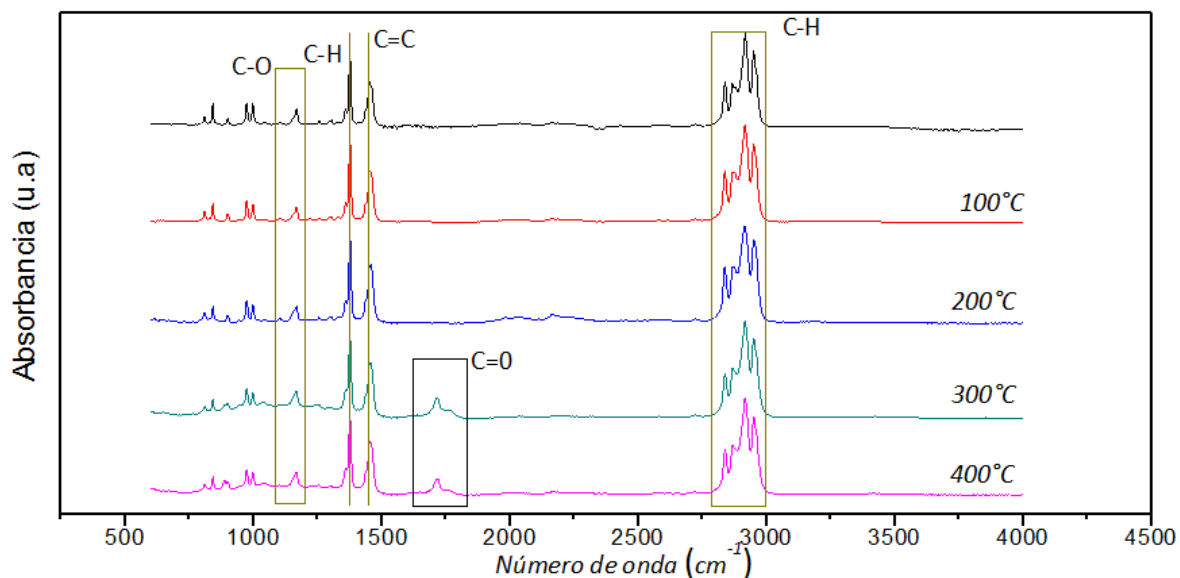




Fuente: Autor (2019)

En el proceso de descomposición se retiraron muestras a las temperaturas de 100, 200, 300 y 400°C con el fin de hacer un seguimiento de la variación en la estructura de los polímeros. En la figura 17 se pueden observar las bandas características que implican una despolimerización del polipropileno, en las temperaturas de tópicos entre 100 y 200°C se presentan las mismas bandas que a temperatura ambiente (20°C), lo cual confirma los resultados obtenidos en el DSC y TGA. Mientras, que para las temperaturas entre 300 y 400°C se logran diferenciar las bandas de 1724cm^{-1} que identifica grupos carbonilos de aldehídos con su pico característico de presencia de hidrógeno en 1769cm^{-1} , ver Figura 17.

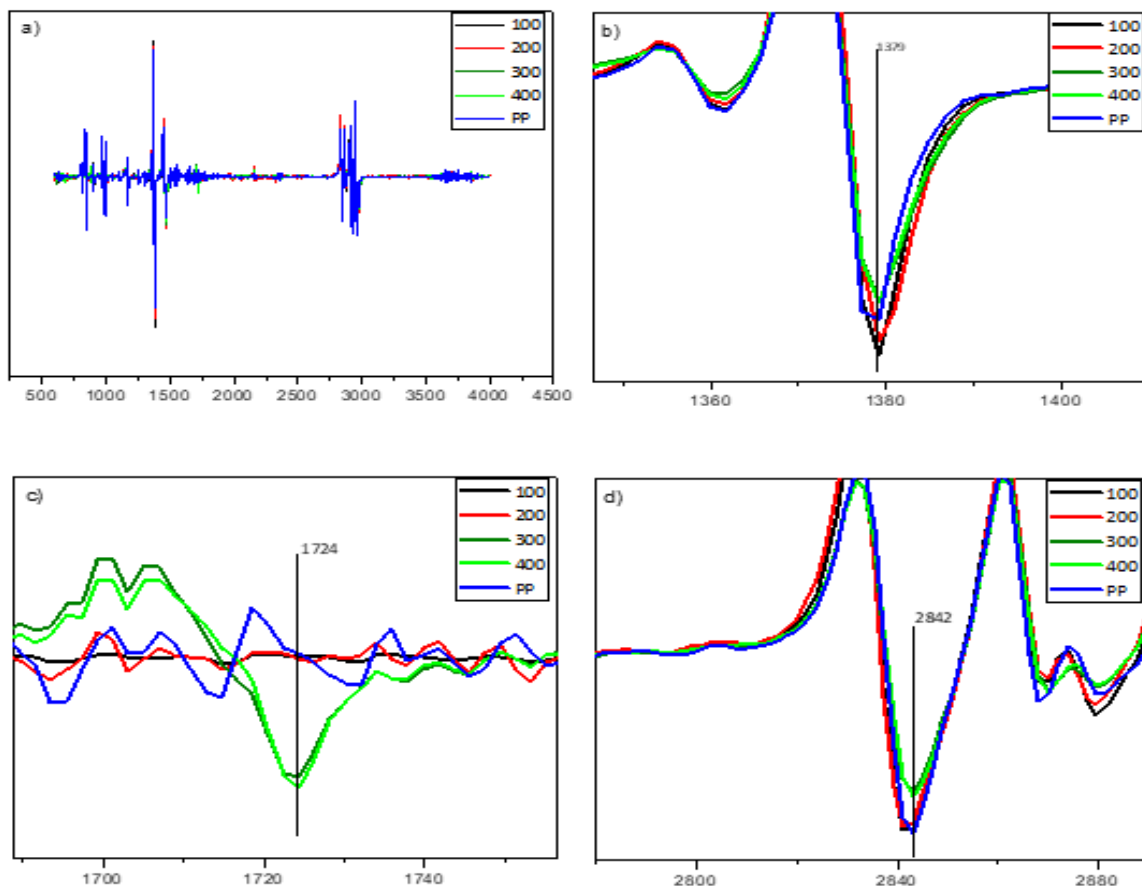
Figura 17: Espectro FT-IR-ATR de los plásticos a atmosfera autógena Polipropileno (PP)



Fuente: Autor (2019)

Para entender mejor los cambios en la distribución de grupos funcionales al someter los materiales a calentamiento bajo presión autógena, se realizó un análisis de los infrarrojos del polipropileno (PP), empleando los máximos de las bandas representativas para la descomposición que se presentan en la figura 18. Los cambios notorios sólo se distinguen a las temperaturas de 300 y 400°C, donde la banda de 1379cm^{-1} disminuyo su intensidad implicando la baja presencia de grupos metileno (figura 18b), la intensidad de banda a 1724cm^{-1} aumento para la formación de grupos carbonilos de aldehído, los cuales se denotan por la presencia de hidrógeno (1769cm^{-1}) y la banda de 2842cm^{-1} que disminuyo su intensidad para la reducción de grupos carbonilos cetónicos (figura 18 (c) y (d)).

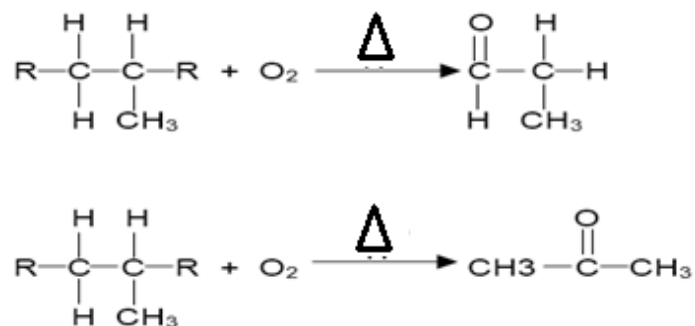
Figura 18: Espectro FTIR-ATR de residuos plásticos de polipropileno (PP) en atmósfera oxidante (a) Derivada del espectro FTIR, (b) Grupos de metilos (c) y (d) Grupos carbonilo



Fuente: Autor (2019)

Lo anterior permite establecer que la descomposición del polipropileno (PP), inicia por la despolimerización y posterior funcionalización a aldehídos, el mecanismo de la reacción se da por rupturas hemolíticas y reacciones radicalarias, tal como se muestra en la Figura 19, lo cual permite un seguimiento por la intensidad de elongación de la primera derivada de los espectros IR, a mayor intensidad en la derivada, mayor concentración del grupo funcional en la muestra, es importante aclarar que este parámetro es cualitativo.

Figura 19: Ruta de descomposición del PP.

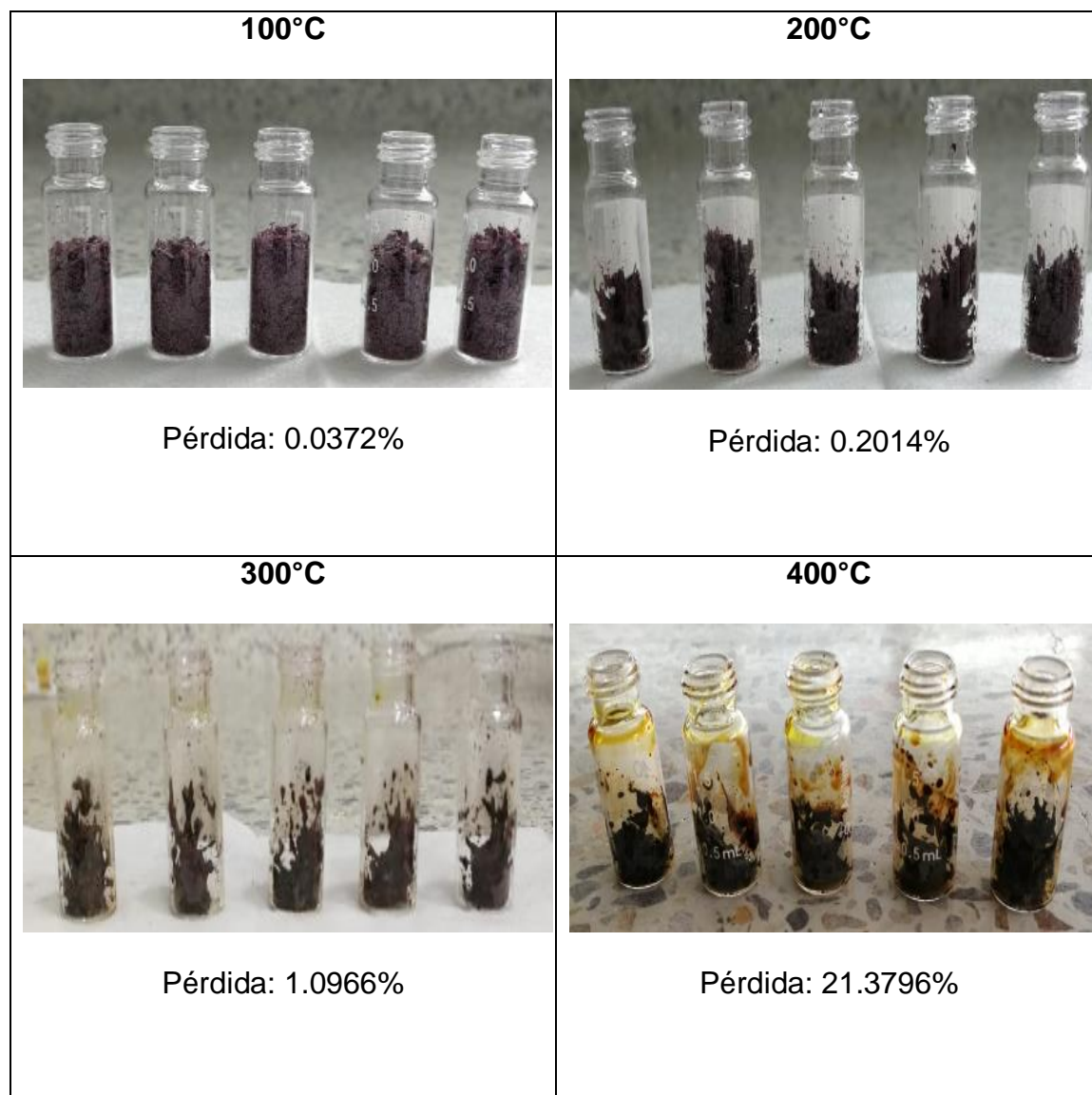


Fuente: Autor (2019)

5.1.1.2 Degradación de residuos plásticos de poliestireno (PS).

Al aplicar el modelo de tratamiento térmico bajo presión autógena para el poliestireno (PS), se logró evidenciar que el material es estable a los 100°C; mientras que, a los 200°C, el material se funde parcialmente, y al enfriarlo pierde su estructura física original. Para los 300°C las muestras no evidencian una descomposición, mientras que, para los 400°C, se observa la formación de una fase aceitoso en la parte superior del vial, la cual indica la generación de derivados de pirolisis, esto se refleja con la pérdida del 21% en masa de la muestra, ver Figura 20.

Figura 20: Descomposición del poliestireno.

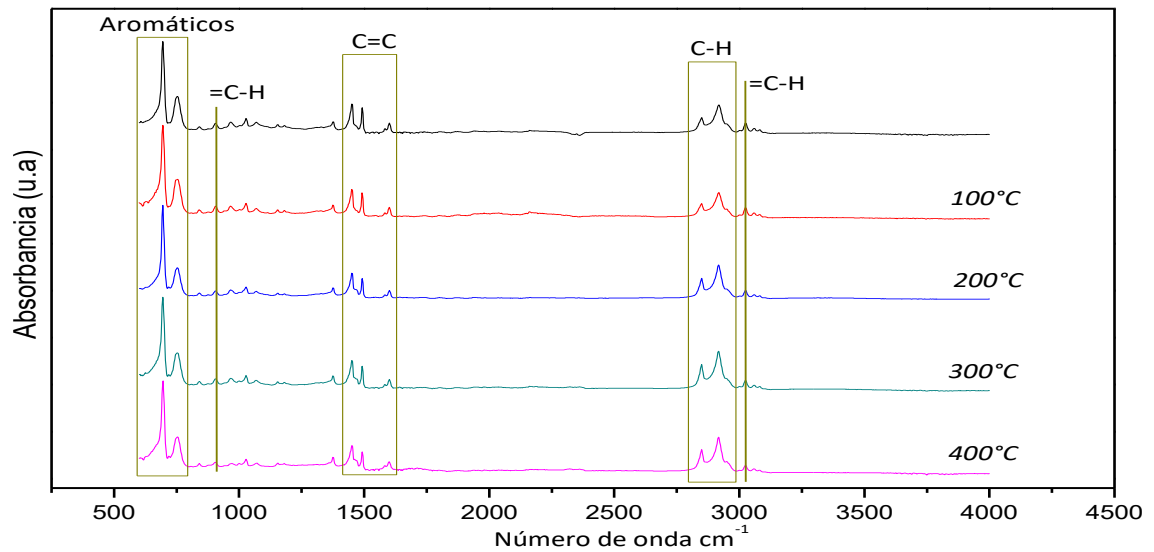


Fuente: Autor (2019)

A partir de los residuos de los viales mostrados en la figura 20, se realizó el análisis de los grupos funcionales presentes por FT-IR-ATR, para cada temperatura a la que fue expuesto el poliestireno (PS), estableciendo, que el

material no presenta descomposición oxidativa en la fracción pesada bajo las condiciones a las que se sometió y que los demás oxidados que se hayan generado, son volátiles a los 400°C, ver Figura 21.

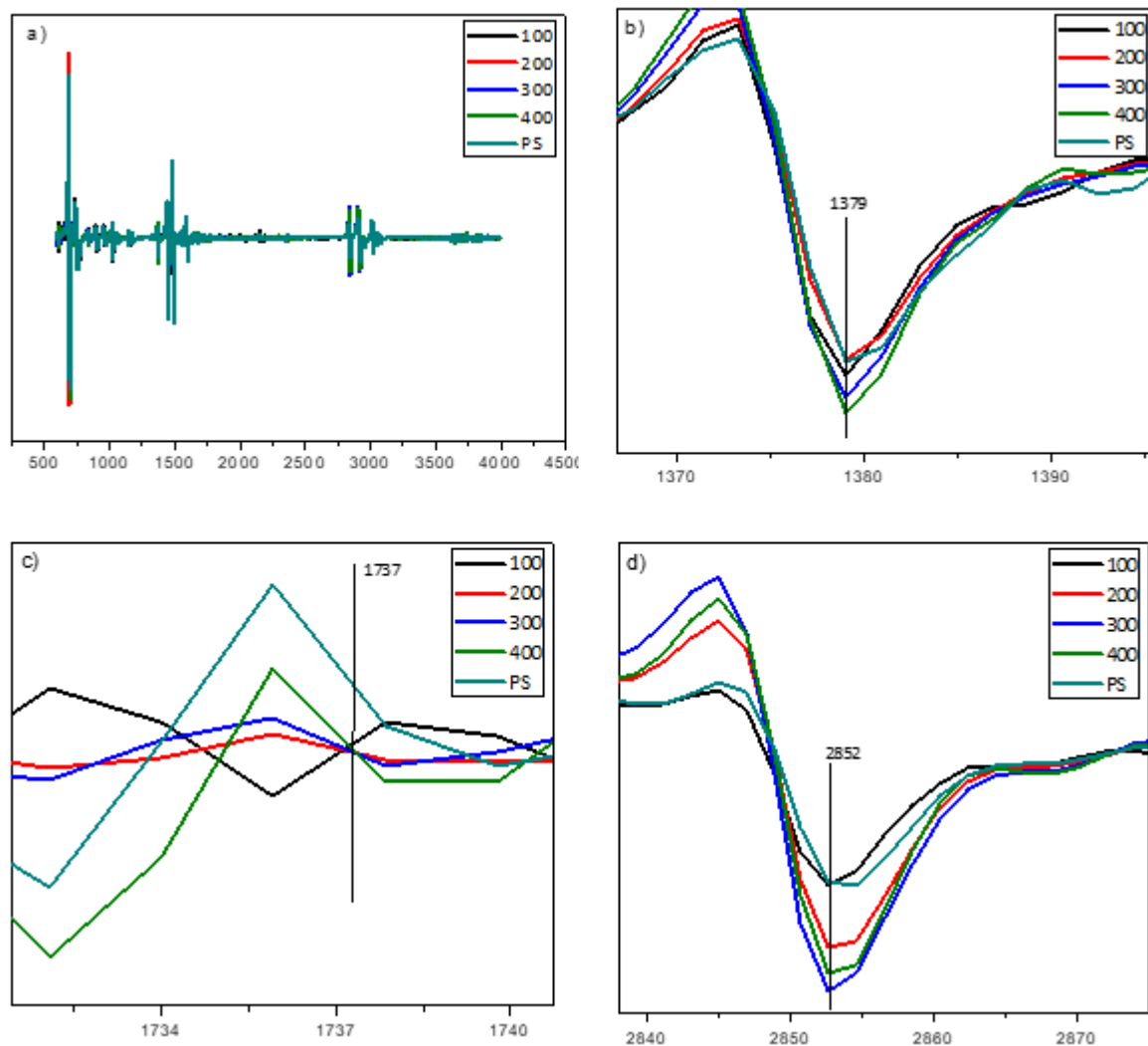
Figura 21: Espectro FT-IR-ATR de los plásticos a atmósfera autógena Poliestireno (PS)



Fuente: Autor (2019)

Con el fin de establecer la presencia de una tendencia o no, en la distribución de los grupos funcionales del PS para cada temperatura, se normalizo y derivo cada espectro IR, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 22.

Figura 22: Espectro FTIR-ATR de residuos plásticos de poliestireno (PS) en atmósfera oxidante (a) Derivada del espectro FTIR, (b) Grupos de metilos (c) y (d) Grupos carbonilo.



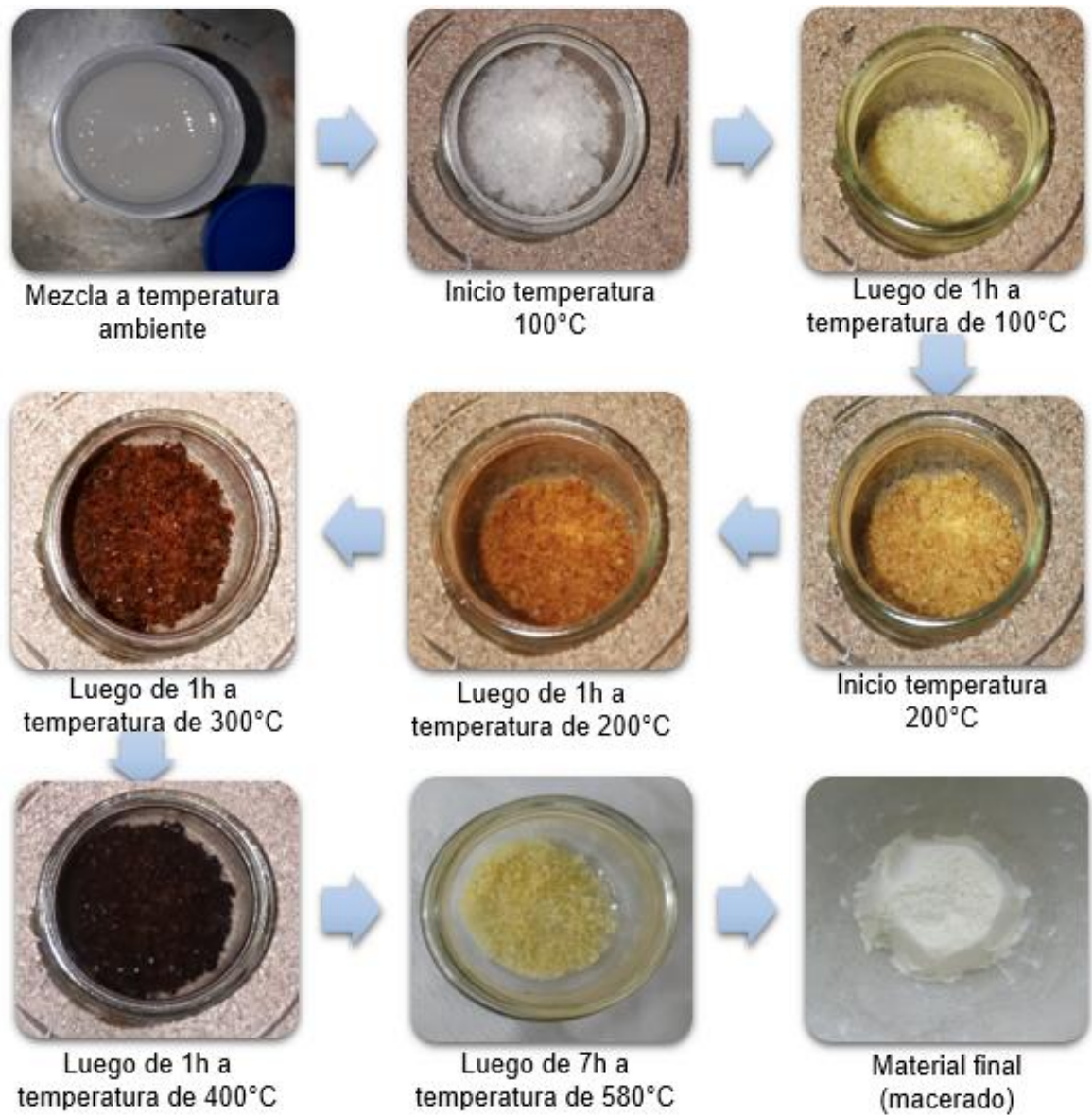
Fuente: Autor (2019)

En las gráficas expuestas en la Figura 22, se puede observar que presenta variaciones muy pequeñas en la banda de 1379 cm^{-1} (figura 22b), lo cual indica que permaneció constante la presencia de metilos. A pesar de ser una descomposición en atmósfera oxidante se puede ver que en la figura 22(c) no hay una formación aparente de grupos carbonilos de aldehído, la pequeña variación que se logra observar en la figura 22(d) se debe a la formación de grupos carbonilos cetónicos. Con lo anterior se puede deducir que en el tratamiento térmico del poliestireno no hay despolimerización, no hay descomposición oxidativa del polímero, y que las fases aceitosas y la pérdida de masa observadas en el seguimiento con la mufla se debe a los aditivos.

5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA HZSM-5

En la síntesis de la zeolita HZSM-5 se ha variado la composición Si/Al (66, 63, 60, 57 y 54) del sol gel. En la figura 23 se observa el cambio que sufrió este material a través de la variación de temperatura debido a la carbonización del agente estructurante (TPAOH), es decir, durante el proceso de calcinado se busca la eliminación estructural de agente director, con el objeto de desocupar lo poros y dejar el armazón estructural del tipo tectosilicato. De acuerdo a lo evidenciado en la Figura 23, el material se calcino de manera secuencial y la oxidación se completó de manera apropiada.

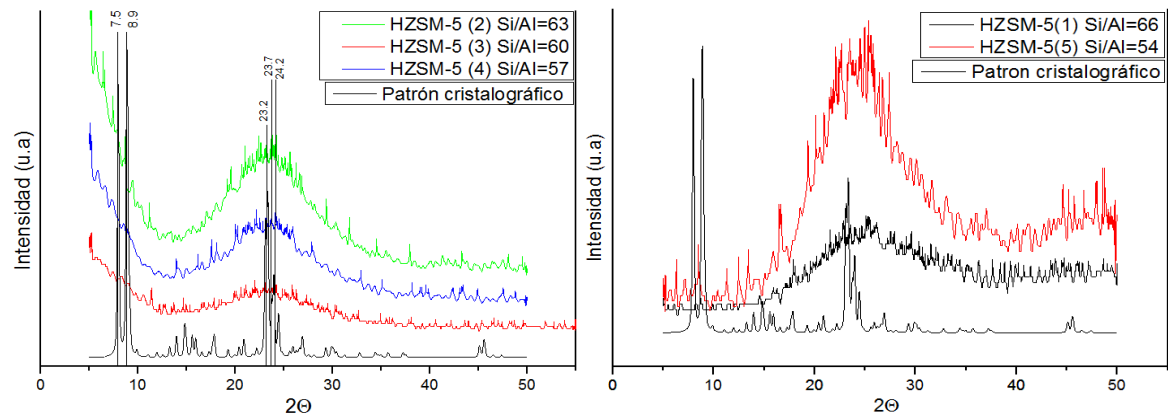
Figura 23: Transformación del material catalítico HZSM-5



Fuente: Autor (2019)

Los cinco sólidos obtenidos después de la calcinación oxidativa del agente director se caracterizó por Difracción de Rayos-X de Muestras Policristalinas, los cuales se muestran en la figura 24.

Figura 24: Difractogramas de rayos X las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4), HZSM-5 (5) y patrón cristalográfico.

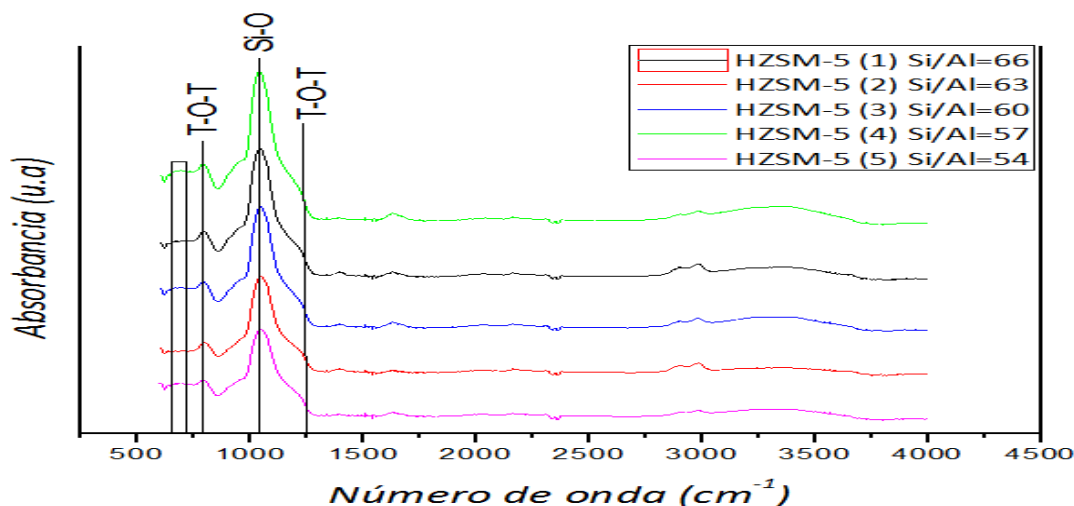


Fuente: Autor (2019)

A partir de los datos de DRX, se puede afirmar que las zeolitas sintetizadas presentan una distribución de grano bajo de características amorfa, con un domo centrado alrededor de 23,7° a 24,2° 2theta, los cuales al ser comparado con el perfil cristalino con tarjeta ICSD 201183 (PDF 01-084-0385) (The International Centre for simulate Diffraction, por sus siglas en inglés), para la zeolita HZSM-5, se corrobora que el material amorfo es del tipo HZSM-5. Lo anterior, se confirma para las zeolitas con relación molar Si/Al de 63 (HZSM-5(2)), 60 (HZSM-5(3)) y 57 (HZSM-5(4)). Para el caso de las zeolitas con relación molar 66 (HZSM-5(1)) y 53 (HZSM-5(5)), se evidenció la formación de una segunda fase estructural amorfa, correspondiente a MCM-41 (otra fase de la síntesis),[91] la cual no era objeto de estudio de la presente investigación.

Continuando con la caracterización de las zeolitas, se realizó un análisis de FT-IR-ATR, para cada sólido, los cuales se muestran en la figura 25.

Figura 25: Espectros FTIR-ATR de las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4) y HZSM-5 (5)

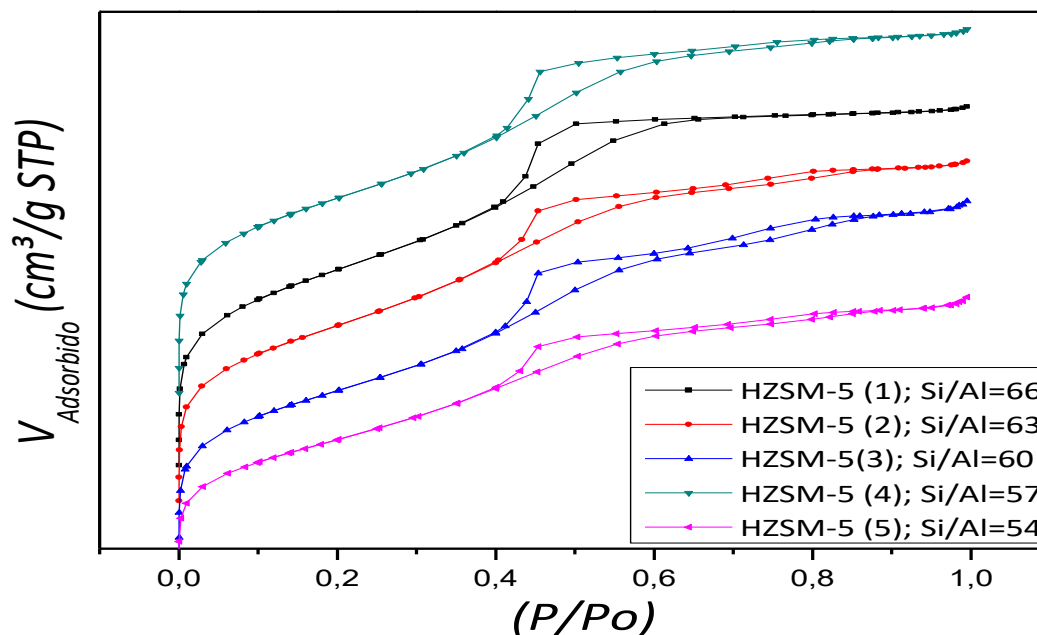


Fuente: Autor (2019)

En la Figura 25 se muestra una banda intensa en 1040 cm^{-1} y un hombro poco pronunciado en 1230 cm^{-1} , que corresponde al modo de estiramiento asimétrico T-O-T (donde T es Si o Al). La banda menos fuerte ubicada en 800 cm^{-1} se debió al estiramiento simétrico T-O-T. El rango de banda de $700\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ son señales débiles con características de una zeolita tipo MFI. Estos picos característicos indican que las zeolitas sintetizadas pertenecen a estructuras HZSM-5.[90, 92, 93]

Para el estudio de las propiedades texturales de las cinco muestras zeolíticas sintetizadas se analizaron las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K que se presentan en la figura 26.

Figura 26: *Isotermas de adsorción- desorción de N₂ a 77 K de las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4) y HZSM-5 (5)*



Fuente: Autor (2019)

De la figura 26, se logró establecer que las isotermas tienen la forma típica correspondiente a un material mesoporoso, las cuales muestran una tendencia de isoterma tipo IV según lo establecido por la IUPAC. Es decir, su condensación ocurre a presiones relativas bajas, siendo las únicas que muestran histéresis durante la desorción. Además los cinco tipos de zeolita muestran histéresis tipo H2 (clasificación IUPAC) que es característica de los materiales mesoporosos ($2\text{nm} < D < 50\text{nm}$). Este tipo de histéresis se encuentra en sólidos con mesoporosidad compleja, presentándose en la mayoría de óxidos inorgánicos, en este caso en materiales con presencia de sílice gel.[94]

Así mismo, en la tabla 1 se muestran las propiedades texturales de los materiales mesoporosos sintetizados, aquí se presentan el área superficial obtenida por el método de BET, el volumen de microporos calculado a través del método de t-Plot y el diámetro de poro obtenido por el método de BJH para cada material.

Tabla 1: Propiedades texturales de las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4) y HZSM-5 (5)

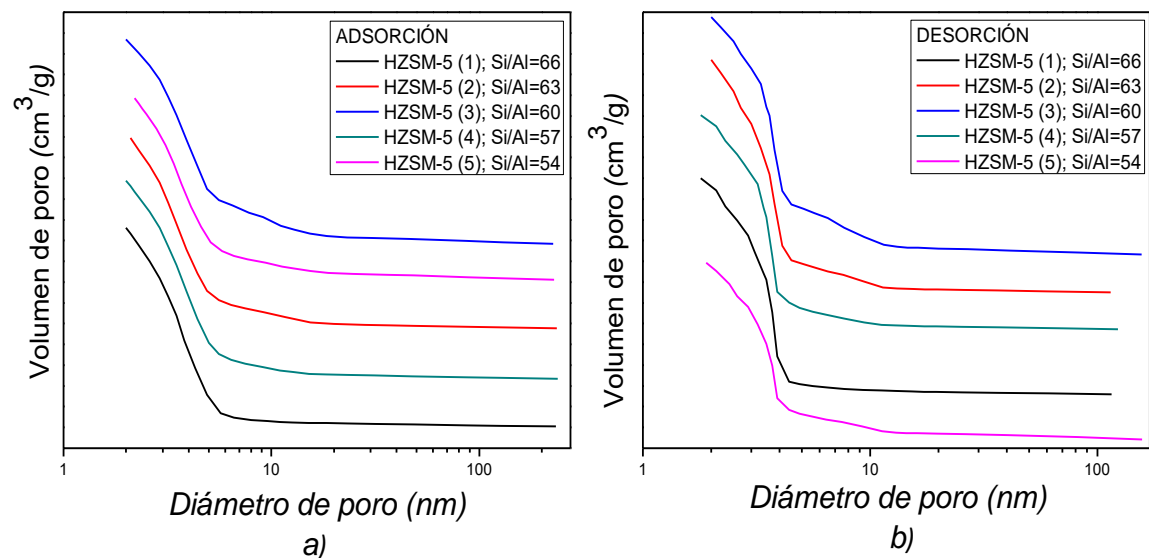
Materiales zeolíticos	Área Superficial BET m^2/g	Relación Molar Si/Al	Volumen de microporos cm^3/g	Diámetro de poro	
				Adsorción nm	Desorción nm
HZSM-5 (1)	680.8422	66	0.042829	3.0776	3.0709
HZSM-5 (2)	622.6775	63	0.024870	3.1817	3.1732
HZSM-5 (3)	588.4507	60	0.035516	3.5032	3.4812
HZSM-5 (4)	666.3939	57	0.050070	3.1589	3.1496
HZSM-5 (5)	458.1600	54	-0.002131	3.3727	3.3443

Fuente: Autor (2019)

Centrándose en el área superficial BET de las tres muestras que presentaron tipo HZSM-5, las cuales fueron las muestras (HZSM-5(2), HZSM-5(3) Y HZSM-5(4)), se observa que con respecto a la variación de Si/Al que las áreas se encuentran dentro de en un rango de 588.45-666.40 m^2/g que son bastante altas y acordes para el trabajo catalítico a desarrollar.

La distribución de poro de cada una de las zeolitas obtenidas se puede observar en la figura 27. En esta distribución se presentan los gráficos de adsorción y desorción donde se puede observar y ratificar en la tabla 1 que los valores se encuentran dentro del límite (rango) propuesto por la IUPAC para materiales mesoporosos (entre 2-50nm).[95]

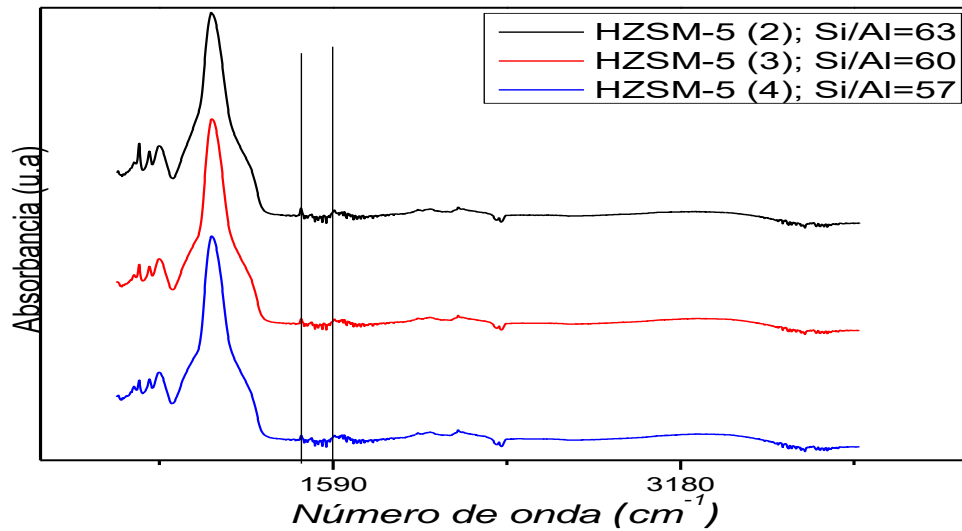
Figura 27: Distribución de poros de las muestras HZSM-5(1), HZSM-5(2), HZSM-5(3), HZSM-5 (4) y HZSM-5 (5) a) Adsorción, b) Desorción.



Fuente: Autor (2019)

Una vez comprobada la característica mesoporosa y la buena distribución de área superficial, se procedió a determinar de manera cualitativa la presencia de sitios ácidos en la estructura zeolítica, para ello, se empleó el proceso de adsorción de piridina y luego se caracterizaron los sólidos por FT-IR-ATR, ver Figura 28.

Figura 28: Espectros FTIR-ATR-Piridina de las muestras HZSM-5(2), HZSM-5(3) y HZSM-5 (4)



Fuente: Autor (2019)

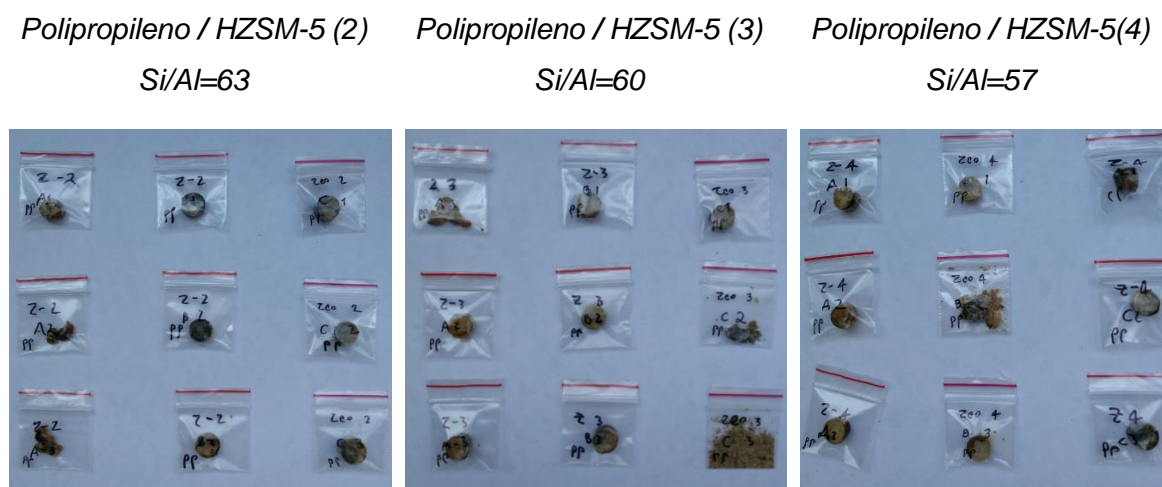
A partir de los datos de la figura 28 se observaron modos vibracionales característicos de la quimisorción de la piridina. Las bandas de 1449cm^{-1} , 1499cm^{-1} y 1550cm^{-1} representan la formación de sales de amonio en cada uno de los sitios ácidos, de acuerdo con resultados reportados,[96, 97] adicionalmente, se observa que los espectros de IR, no presentan banda alrededor de los 3300cm^{-1} , indicativo de la sustitución estructural del agua por la piridina.

5.3 ESTUDIO DE PIRÓLISIS CATALÍTICA

5.3.1 Pirólisis catalítica bajo presión autógena

Durante el proceso de pirólisis bajo presión autógena, aplicadas por triplicado, se obtuvieron las muestras mostradas en la figura 29 y 30. Recalcando que sólo se tuvieron en cuenta las zeolitas HZSM-5(2), HZSM-5(3) y HZSM-5(4) porque cumplen con la tendencia del material zeolítico propuesto.

Figura 29: Matriz de descomposición de polipropileno en presencia de zeolita

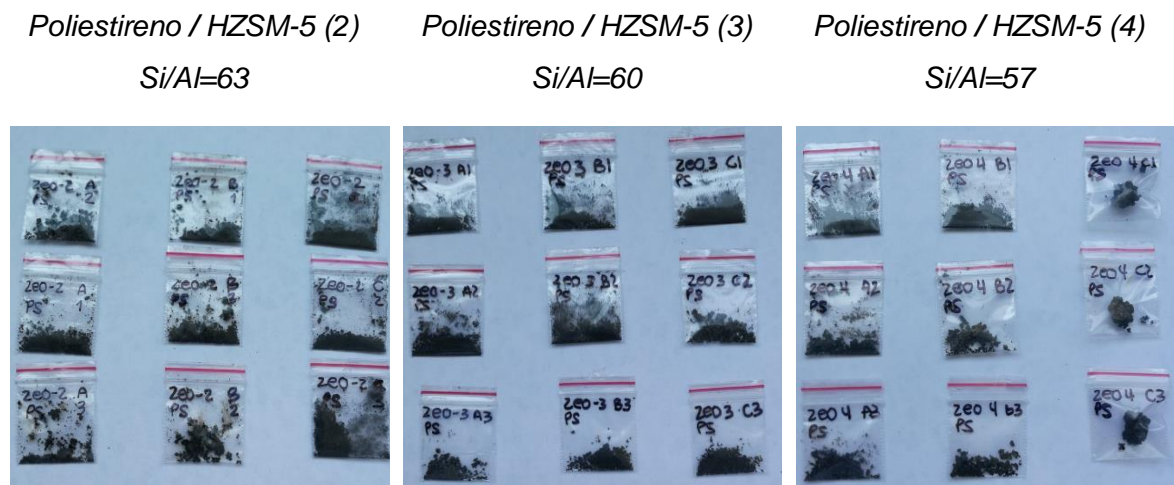


Fuente: Autor (2019)

A partir de los datos de la figura 29, se evidencio, que el catalizador interactúa de manera uniforme con el polipropileno, generando un residuo pastoso de color marrón, la uniformidad de fase, implica una interacción directa y homogénea del catalizador con el material polimérico.

Para el caso del poliestireno, se observó la formación de sólidos disgregados con distribución homogénea (ver figura 30), lo anterior implica, que el polímero está sufriendo descomposición, por una posible ruta de despolimerización, cuando es afectado por el catalizador.

Figura 30: Matriz de descomposición de poliestireno en presencia de zeolita



Fuente: Autor (2019)

Para analizar el efecto de la concentración del catalizador en la pérdida de masa, por descomposición bajo presión autógena, se registraron la masa inicial y final para cada ensayo, en la tabla 2, se muestra los promedios de masa perdida para cada concentración.

Tabla 2: Porcentaje de pérdida de residuos plásticos en presencia de catalizadores con diferente concentración.

Plásticos/ catalizador	HZSM-5 (2)			HZSM-5 (3)			HZSM-5 (4)		
	Si/Al=63			Si/Al=60			Si/Al=57		
	2%	5%	10%	2%	5%	10%	2%	5%	10%
PP	17,72	20,00	9,06	14,83	9,17	24,69	10,83	11,07	12,82
PS	57,67	67,08	80,49	80,35	84,25	67,00	79,89	48,48	27,26

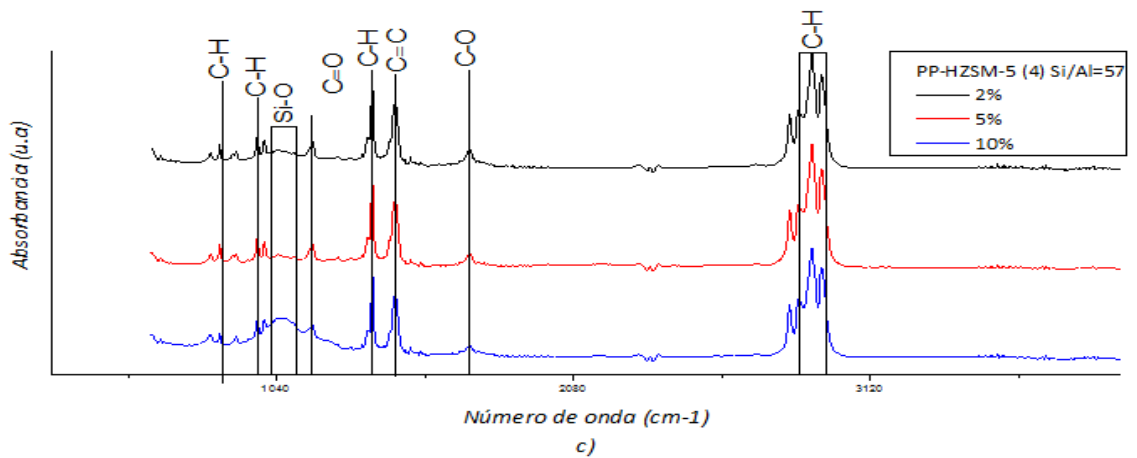
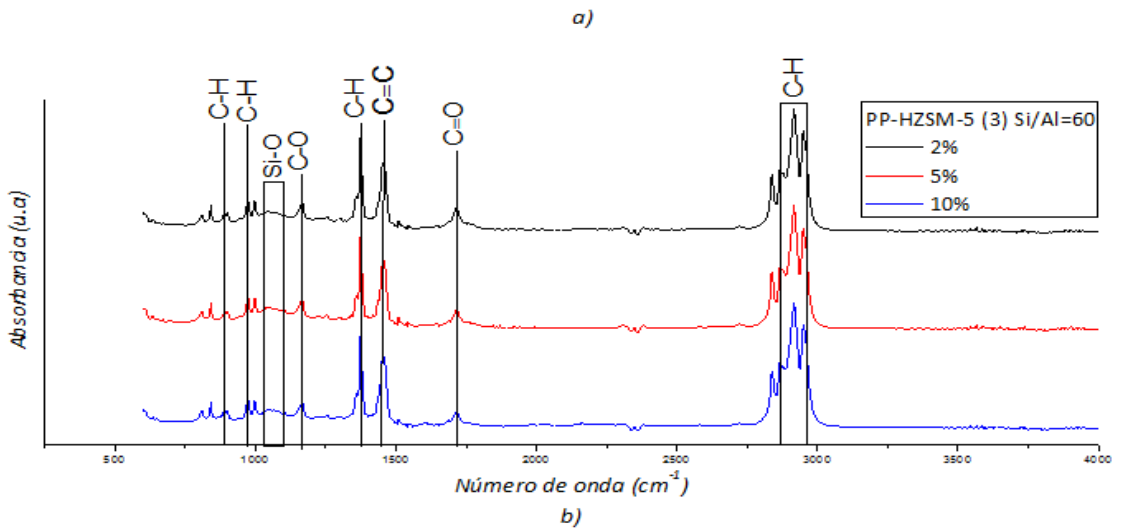
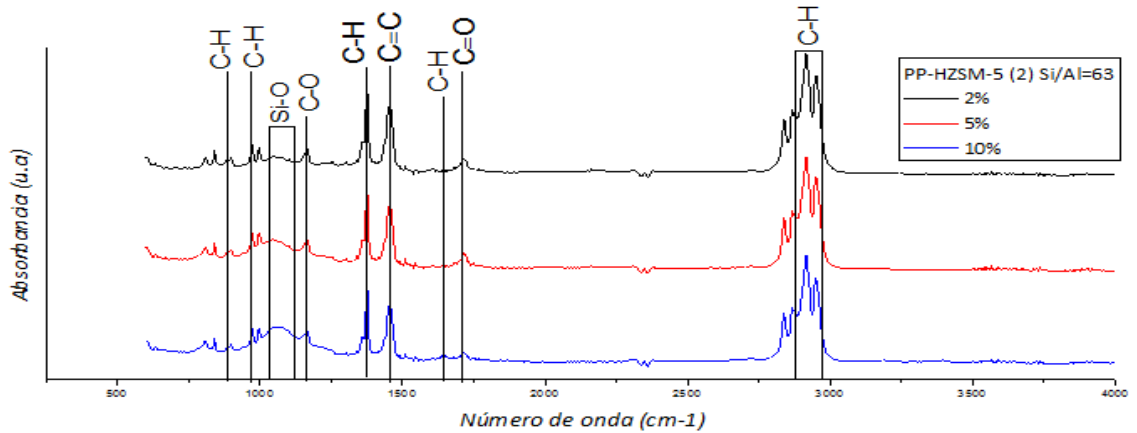
Fuente: Autor (2019)

Luego de observar el comportamiento de cada catalizador y los datos expuestos en la tabla 2, se pudo establecer que el catalizador HZSM-5 (2) a una concentración de 5% favorece en mayor parte la despolimerización y descomposición del polipropileno (PP), mientras que el catalizador HZSM-5(3) al 2% promueve la descomposición en mayor porcentaje para el poliestireno (PS).

Con el objeto de entender los cambios en los grupos funcionales que se presentan, durante el proceso de descomposición en presencia del catalizador, se registraron los datos por FT-IT-ATR.

Para el polipropileno se obtuvieron los espectros IR mostrados en la figura 31, en la pirolisis oxidativa del polipropileno con la zeolita HZSM-5(2) con Figura 31(a), se puede observar la disminución de grupos carbonilo de aldehído de banda 1724cm^{-1} con el aumento de la cantidad de catalizador y formación de una nuevo pico intenso a una banda de 1028cm^{-1} para la formación del doble enlace carbono hidrogeno(O=C-H), apreciando la formación de alquenos, este mismo comportamiento se registró para el polipropileno y zeolita HZSM-5(4).

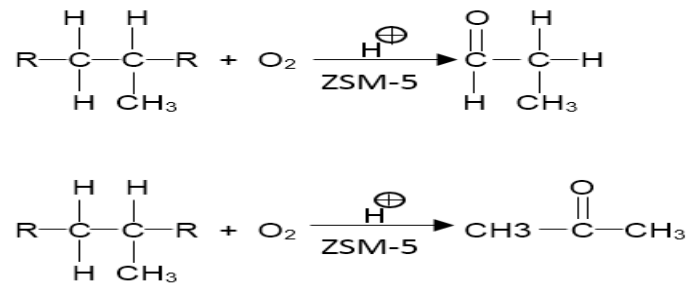
Figura 31: Espectros FTIR-ATR de residuos plásticos de polipropileno(PP) en presencia de a) HZSM-5(2), b) HZSM-5 (3), HZSM-5 (4)



Fuente: Autor (2019)

El polipropileno con la zeolita HZSM-5(3) se comportó de forma invariable, cabe resaltar que el único cambio apreciable fue la disminución de la banda de 1724cm^{-1} para carbonilos de aldehídos (con pico de 1769cm^{-1} de presencia de hidrógeno). El mecanismo más aceptable para la formación de carbonilos de aldehído y cetónicos se muestra en la figura 32.

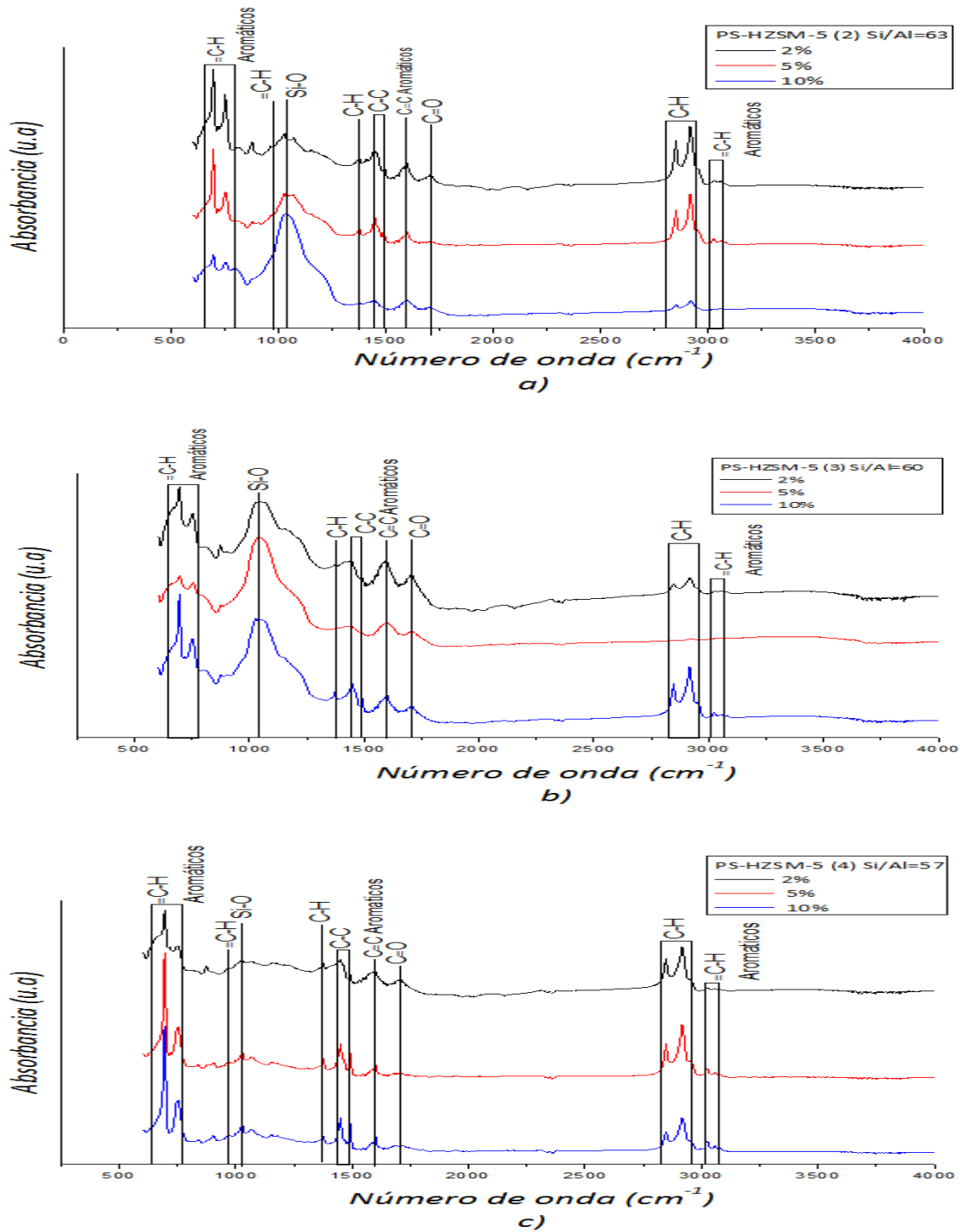
Figura 32 Mecanismo de reacción de descomposición del polipropileno en presencia de oxígeno



Fuente: Autor (2019)

Para el caso de los espectros de las conversiones de la degradación catalítica en atmósfera oxidativa del poliestireno (PS) a 400°C con diferentes relaciones de masa de plástico/catalizador se muestran en la figura 33.

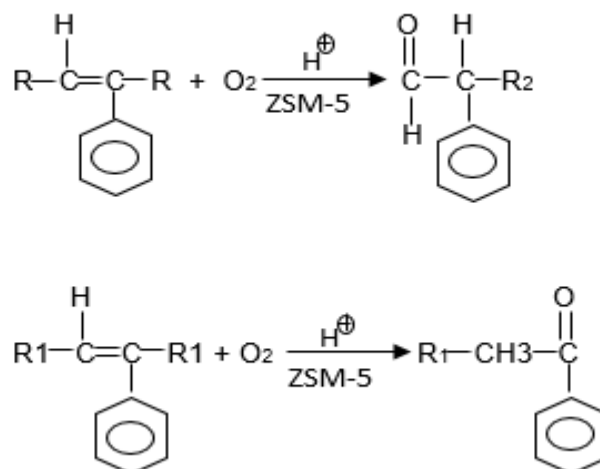
Figura 33: Espectros FTIR-ATR de residuos plásticos de poliestireno (PS) en presencia de a) HZSM-5(2), b) HZSM-5 (3), c) HZSM-5 (4)



Fuente: Autor (2019)

Partiendo de los resultados descritos en las figuras 33a y 33b se presenta la relación PS/HZSM-5(2) y PS/HZSM-5(3) respectivamente y a diferentes concentraciones de catalizador (2, 5 y 10%) con respecto a la cantidad de plástico. Se observó que en la banda de interés ($757-694\text{ cm}^{-1}$) hay variación considerable para la concentración del 2 y 10% para PS/HZSM-5(2) y en 2, 5 y 10% para PS/HZSM-5(3) lo cual indica que el plástico sufre despolimerización al someterse a 400°C dando lugar a la formación del estireno, así mismo, se observó una disminución en la intensidad de los grupos aromáticos presentes y un aumento en las bandas pertenecientes a los alcanos. Adicionalmente se presenta una banda en 1040cm^{-1} que aumenta a medida que se concentra más el catalizador, esta banda según literatura pertenece a las vibraciones de estiramiento asimétrico de Si-O que se deben a la presencia de catalizador en el fondo del vial. Además, en las bandas de 1716 y 2850 cm^{-1} se observa la aparición de pequeños picos los cuales dan lugar a la presencia de grupos carbonilos aldehídos (banda característica 1769cm^{-1} para formación de hidrógeno) y cetónicos respectivamente. En cambio, la relación PS/HZSM-5(4) sólo presenta variación de las bandas pertenecientes al estireno ($757-694\text{cm}^{-1}$) con una concentración del 2%, con las otras dos concentraciones (5 y 10%) se mantiene estable, la banda que se presenciaba en 1040cm^{-1} en las anteriores relaciones aquí sobresale muy poco para la concentración del 2%, en 5 y 10% no se presenta, esto se puede deber a la actividad que genero el catalizador HZSM-5 (4) sobre la muestra plástica. El mecanismo para la formación de carbonilos de aldehído y cetónicos se muestra en la figura 34.

Figura 34. Mecanismo de reacción de descomposición del poliestireno en presencia de oxígeno



Fuente: Autor (2019)

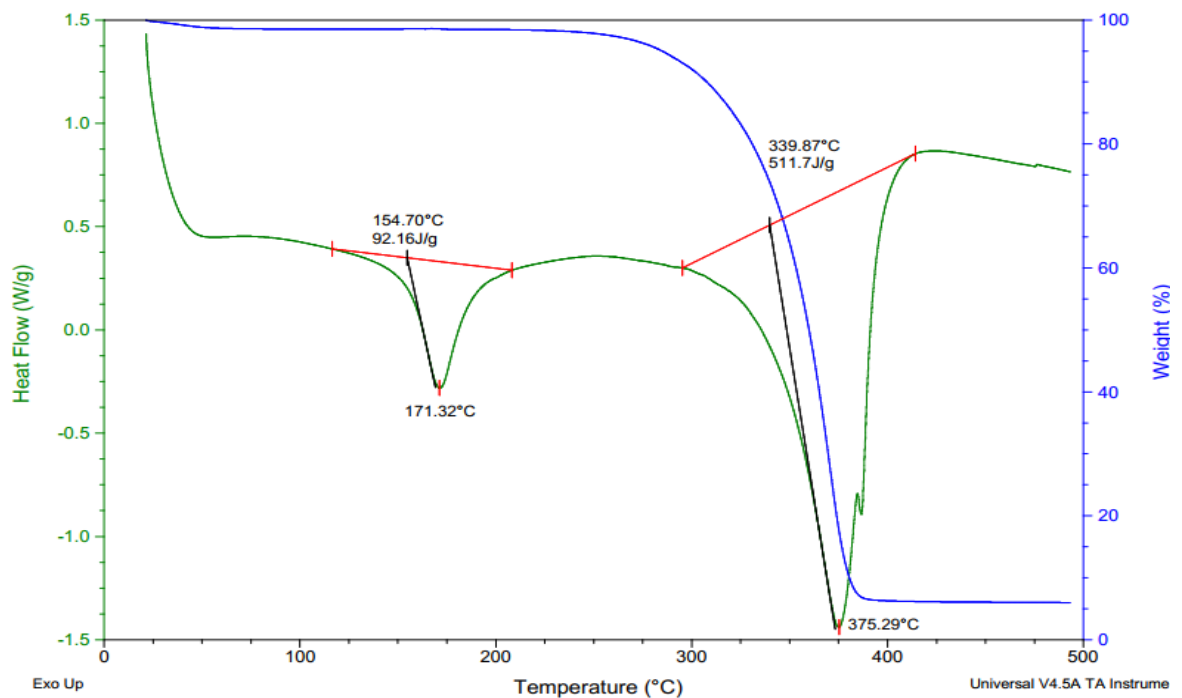
5.3.2 Caracterización de residuos plásticos en presencia de zeolita mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Partiendo de las relaciones de peso, con mayor porcentaje de descomposición en masa, para el polipropileno y poliestireno, se realizó por TGA-DSC.

Para la mezcla de polipropileno (PP) con HZSM-5(2) a una carga porcentual de peso en relación a la cantidad de plástico del 5% se obtuvo el diagrama térmico mostrado en la figura 35, en las que se identifican el punto de transición vítrea en una temperatura de 154..70°C y las temperaturas de degradación a un rango de 339.87-369.93°C con catalizador relación Si/Al=63, que en comparación al polímero sin catalizador logró disminuir la temperatura 101°C como también los calores específicos de degradación con valores de 92,16/g y 511.7J/g. Marcilla et(2006) en estudios de la influencia de la acidez de diferentes tipos zeolitas con diferentes

plásticos, determinó que la disminución de temperatura está directamente relacionada con la alta reactividad del polímero debidamente por el aumento de carbonos terciarios, esto indica la formación de hidrocarburos de cadena larga por efecto catalítico.[98]

Figura 35: Descomposición catalítica de polipropileno (PP) TGA- DSC

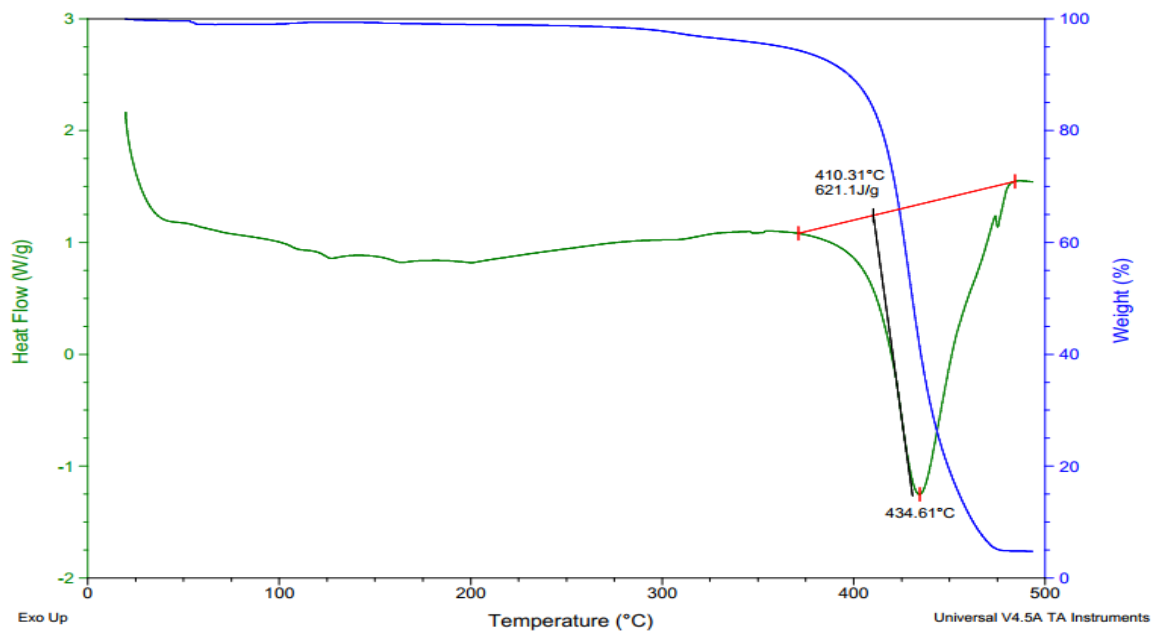


Fuente: Autor (2019)

El comportamiento de degradación y las entalpías de reacción del poliestireno se muestra en la figura 36. En el que la presencia del catalizador HZSM-5(3) con concentración 2% (relación a la cantidad de plástico) presenta transición vítrea a una temperatura de 121°C, una temperatura de inicio de degradación de 410.31°C y una temperatura máxima de degradación de 430.21°C, mostrando que no hay una disminución de temperatura considerable con respecto a la pirólisis térmica. Lo anterior se debe a que este polímero es una macromolécula con impedimentos

esféricos que bloquean el potencial catalítico del sólido mesoporoso lo cual influye sobre la actividad catalítica de los sitios ácidos de la zeolita haciendo que solo se presente una ligera disminución en la temperatura de degradación. Además de ello se aprecia con el análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) el calor específico de descomposición a rangos de temperatura de 410,31-434,61°C con un valor de 621,1J/g notándose una disminución de este calor por efecto catalítico.

Figura 36: Descomposición catalítica de poliestireno (PS), TGA-DSC



Fuente: Autor (2019)

6 CONCLUSIONES

Empleando reactores de polipropileno se logró sintetizar zeolitas tipo HZSM-5 amorfas, mesoporosas, con isothermas tipo IV, histéresis H2 y área superficial de 580 a 680m²/g, de acuerdo a la relación molar Si/Al, lo cual, las habilita para su uso como catalizadores ácidos.

Se estableció que la zeolita HZSM-5 con relación molar Si/Al de 63, en un 5% en masa, permite la descomposición del polipropileno en atmosfera oxidativa (con un 20% de perdida en masa) y bajo atmosfera inerte (con una pérdida del 87%), disminuyendo la temperatura de descomposición del polímero y su calor específico comparado con el material sin catalizador.

Para la descomposición del poliestireno se comprobó que la zeolita HZSM-5 con relación molar Si/Al de 60, en un 2%, promueve una descomposición del polímero bajo atmosfera oxidante (con pérdida de masa del 80%) a 400°C, mientras que para atmosfera inerte se presenta una perdida en masa del 95%, con una pequeña disminución de la temperatura de descomposición y calor específico. Lo anterior atribuido a los impedimentos estéricos de la cadena polimérica.

7 RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar estudios por cromatografía de gases, para estudiar mejor, los mecanismos de descomposición, que permitan, aprovechar cada uno de los derivados sintéticos.

Continuar con la línea de investigación, con el objeto de diseñar una propuesta que se enfoque en una salida ambiental integra, sin afectar la industria de los plásticos.

Realizar ensayos de mezcla de estos dos residuos plásticos en presencia de catalizador para observar su comportamiento.

8 BIBLIOGRAFÍA

1. Arabiourrutia, M., et al., *Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **94**: p. 230-237.
2. Kaminsky, W., M. Predel, and A. Sadiki, *Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **85**(3): p. 1045-1050.
3. Kaminsky, W., H. Schmidt, and C.M. Simon, *Recycling of mixed plastics by pyrolysis in a fluidised bed*. Vol. 152. 2000. 191-199.
4. Witkowski, A., A.A. Stec, and T.R. Hull, *Thermal Decomposition of Polymeric Materials*, in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, M.J. Hurley, et al., Editors. 2016, Springer New York: New York, NY. p. 167-254.
5. Williams, E.A. and P.T. Williams, *Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997. **40-41**: p. 347-363.
6. Beltrame, P.L., et al., *Hydrous pyrolysis of polystyrene*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997. **40-41**: p. 451-461.
7. Uddin, M.A., et al., *Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **56**(1): p. 37-44.
8. Jakab, E., G. Várhegyi, and O. Faix, *Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000. **56**(2): p. 273-285.
9. Mordi, R.C., R. Fields, and J. Dwyer, *Thermolysis of low density polyethylene catalysed by zeolites*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1994. **29**(1): p. 45-55.
10. Hwang, E.-Y., et al., *Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. **62**(2): p. 351-364.
11. Manos, G., A. Garforth, and J. Dwyer, *Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene over Different Zeolitic Structures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **39**(5): p. 1198-1202.
12. Fernandes, G.J.T., V.J. Fernandes, and A.S. Araujo, *Catalytic degradation of polyethylene over SAPO-37 molecular sieve*. Catalysis Today, 2002. **75**(1): p. 233-238.
13. Zhou, Q., et al., *Modifications of ZSM-5 zeolites and their applications in catalytic degradation of LDPE*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**(1): p. 23-30.

14. Kim, J.R., et al., *Catalytic degradation of polypropylene: effect of dealumination of clinoptilolite catalyst*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **75**(2): p. 287-294.
15. Gobin, K. and G. Manos, *Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004. **83**(2): p. 267-279.
16. C. Córdoba, J.M., J. Rodríguez, D.M. Hernández. , *Empleo de residuos plásticos reciclados para la fabricación de productos sostenibles ambientalmente*. *Investigium IRE* 2010. **1**: p. 60-69.
17. Maldonado., A.T., *La complejidad de la problemática ambiental de los residuos plásticos: una aproximación al análisis narrativo de política pública en Bogotá*. 2012, Universidad Nacional de Colombia.: Bogotá.
18. J.M. Arandes, J.B., D. López-Valerio. , *Reciclado de residuos plásticos*, *Revista Iberoamericana De Polímeros*. 2004. **5**: p. 10-11.
19. A. López a, I.d.M., B.M. Caballeroa, M.F. Laresgoiti , A. Adrados , A. Aranzabal., *Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud*. *elsevier*, 2011. **104**: p. 211–219
20. Jong-Ryeol Kim, J.-H.Y., Dae-Won Park. , *Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **76**: p.,61–67.
21. Kokotailo, G.T., et al., *Structure of synthetic zeolite ZSM-5*. *Nature*, 1978. **272**(5652): p. 437-438.
22. Kokotailo, G.T., et al., *Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11*. *Nature*, 1978. **275**(5676): p. 119-120.
23. Ding, W., J. Liang, and L.L. Anderson, *Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica–Alumina-Supported Ni and Ni–Mo Sulfides*. *Energy & Fuels*, 1997. **11**(6): p. 1219-1224.
24. Hakki Metecan, I., et al., *Naphtha derived from polyolefins*. *Fuel*, 2005. **84**(5): p. 619-628.
25. Ding, W., J. Liang, and L.L. Anderson, *Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste*. *Fuel Processing Technology*, 1997. **51**(1): p. 47-62.
26. Robert j, A., Kensington, Md and George R *CRISTALLINE ZEOLITE ZSM-5 AND METHOD OF PREPARING THE SAME*, M.O. Corporation, Editor. 1972: U.S. p. 9.
27. Katada, N., H. Igi, and J.-H. Kim, *Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(31): p. 5969-5977.
28. Berteau, P., *Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH3 TPD*. Vol. 5. 1989. 121-137.
29. Bibby, D.M. and C.G. Pope, *Sorption studies of coke deposited on ZSM-5*. *Journal of Catalysis*, 1989. **116**(2): p. 407-414.

30. Warren, B.E., *XRay Diffraction Methods*. Journal of Applied Physics 1941. **12**: p. 375-386.
31. Flory, P.J., *PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY* C. University, Editor. 1953. p. 649.
32. Anaip, *los plásticos materiales de nuestro tempo*. 1991, confederación española de fabricantes de plástico.
33. H., A.D.G., *Plásticos para arquitectos y constructores*. 1972. 160.
34. Velandia, J., *Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja*. Vol. 5. 2018.
35. J. M. Arandes, J.B., D. López., *Reciclado de residuos plásticos*. Revista Iberoamericana de Polímeros., 2004. **5**: p. 5 -28.
36. Blair Crawford, C.Q., Brian., *Microplastic Pollutants*. 2016: Elsevier Science.
37. Mitchell, G.R., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001: p. 3209-3215.
38. Fisher, M., *Plastics recycling.*, in *In Plastics and the environmen.*, Andrady, Editor. 2003. p. 563 –627.
39. Hopewell, J., R. Dvorak, and E. Kosior, *Plastics recycling: challenges and opportunities*. Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences, 2009. **364**(1526): p. 2115-2126.
40. Rich, V., *The international scrap and recycling industry handbook*. 2001, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
41. P. Aznar, M., et al., *Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant*. Vol. 87. 2006. 409–420.
42. Kirim, O.S.a.Y., *Comprehensive Energy Systems*. Vol. 2. 2018, Siirt University. 1020.
43. Sadat-Shojai, M. and G.-R. Bakhshandeh, *Recycling of PVC wastes*. Vol. 96. 2011. 404-415.
44. Al-Salem, S.M., P. Lettieri, and J. Baeyens, *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. Waste Management, 2009. **29**(10): p. 2625-2643.
45. Loeffe, C.V., *Conservation and Recycling of Resources: New Research*. 2006: Nova Science Publishers.
46. Zaccariello, L. and M. Mastellone, *Fluidized-Bed Gasification of Plastic Waste, Wood, and Their Blends with Coal*. Vol. 2015. 2015. 8052-8068.
47. Guanghan, S., et al., *Recycling and Disposal Technology for Non-metallic Materials from Waste Printed Circuit Boards(WPCBs) in China*. Procedia Environmental Sciences, 2016. **31**: p. 935-940.
48. Pickering, S.J., *Recycling Technologies for Thermoset Composite Materials—Current Status*, in *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006. p. 1206-1215.
49. Jamradloedluk, J. and C. Lertsatitthanakorn, *Characterization and Utilization of Char Derived from Fast Pyrolysis of Plastic Wastes*. Vol. 69. 2014. 1437-1442.

50. Cullis, C.F. and M. Hirschler, *Char formation from polyolefins. Correlations with low-temperature oxygen uptake and with flammability in the presence of metal halogen systems*. Vol. 20. 1984. 53-60.
51. John Scheirs, W.K., *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. 2006.
52. Obeid F., Z.J., Al-Muhtaseb A.H., Bouhadir K., *Thermo-catalytic pyrolysis of waste polyethylene bottles in a packed bed reactor with different bed materials and catalysts*. *Energy Conversion and Management*, 2014. **785**: p. 1-6.
53. Wallis, M. and S. Bhatia, *Kinetic study of the thermal degradation of high density polyethylene*. Vol. 91. 2006. 1476-1483.
54. Panagiotis, G., et al., *Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels*. Vol. 88. 2009. 195-205.
55. Khedri, S. and S. Elyasi, *Kinetic analysis for thermal cracking of HDPE: A new isoconversional approach*. Vol. 129. 2016.
56. Ruren Xu, W.P., Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiesheng Chen *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. 2007.
57. Davis, M.E., *Ordered porous materials for emerging applications*. *Nature*, 2002. **417**: p. 813.
58. Smith, J.V., *Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry*. *Chemical Reviews*, 1988. **88**(1): p. 149-182.
59. Meier, C.B.D.H.O.W.M., *Atlas of Zeolite Framework Types (formerly: Atlas of Zeolite Structure Types)*. 1 ed. 2001. 308.
60. Schwarz, J.A., C. Contescu, and A. Contescu, *Methods for Preparation of Catalytic Materials*. *Chemical Reviews*, 1995. **95**(3): p. 477-510.
61. Corma, A., *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*. *Chemical Reviews*, 1997. **97**(6): p. 2373-2420.
62. Schmidt, F., *New catalyst preparation technologies—observed from an industrial viewpoint*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. **221**(1): p. 15-21.
63. Suib, S.L., *Zeolitic and layered materials*. *Chemical Reviews*, 1993. **93**(2): p. 803-826.
64. Patarin, J., H. Kessler, and J.L. Guth, *Iron distribution in iron MFI-type zeolite samples synthesized in fluoride medium: Influence of the synthesis procedure*. *Zeolites*, 1990. **10**(7): p. 674-679.
65. van Koningsveld, H., J.C. Jansen, and H. van Bekkum, *The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5*. *Zeolites*, 1990. **10**(4): p. 235-242.
66. van Koningsveld, H., H. Bekkum, and J. C. Jansen, *On the Location and Disorder of the Tetrapropylammonium (TPA) Ion in Zeolite ZSM-5 with Improved Framework Accuracy*. Vol. 43. 1987. 127-132.
67. Awate, S.V., et al., *Synthesis and characterization of gallosilicate pentasil (MFI) framework zeolites*. *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, 1992. **13**(3): p. 207-218.
68. Olson, D.H., et al., *Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981. **85**(15): p. 2238-2243.

69. Zones, S.I., *Synthesis of pentasil zeolites from sodium silicate solutions in the presence of quaternary imidazole compounds*. *Zeolites*, 1989. **9**(6): p. 458-467.
70. Van Grieken, R., et al., *Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000. **39**(1): p. 135-147.
71. Kustova, M., et al., *Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-5 core-shell particles for improved catalytic properties*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Gédéon, P. Massiani, and F. Babonneau, Editors. 2008, Elsevier. p. 117-122.
72. Verduijn, J.P., WO 1997.
73. J, M.S., *Oligomerization of liquid olefin over a nickelcontaining siliceous crystalline molecular sieve*. 1985 p. 9.
74. Öhman, L.O., et al., *Catalyst preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi- and CuPd-ZSM-5*. *Materials Chemistry and Physics*, 2002. **73**(2): p. 263-267.
75. Charles J. Plank, W.E.J.R., Pedricktown; Edwin N. Givens, Pitmani, all of N.J., *Converting low molecular weight olefins over zeolites*. 1977: US. p. 7.
76. van den Berg, J.P., et al., *Low-temperature oligomerization of small olefins on zeolite H-ZSM-5. An investigation with high-resolution solid-state ¹³C-NMR*. *Journal of Catalysis*, 1983. **80**(1): p. 130-138.
77. de Klerk, A., *Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. **44**(11): p. 3887-3893.
78. Y Franco, E.H., O Gutiérrez, *Effect of acidity on the catalytic activity of HZSM-5 zeolites for its application in chemical recycling of polypropylene plastic wastes*. *Actas de Ingeniería*, 2016. **2**: p. 8.
79. Marcilla, A., et al., *Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003. **68-69**: p. 467-480.
80. Tarach, K.A., et al., *Acidity and accessibility studies of desilicated ZSM-5 zeolites in terms of their effectiveness as catalysts in acid-catalyzed cracking processes*. *Catalysis Science & Technology*, 2017. **7**(4): p. 858-873.
81. Xiao, W., F. Wang, and G. Xiao, *Performance of hierarchical HZSM-5 zeolites prepared by NaOH treatments in the aromatization of glycerol*. *RSC Advances*, 2015. **5**(78): p. 63697-63704.
82. Wang, J., et al., *Single-template synthesis of zeolite ZSM-5 composites with tunable mesoporosity*. *Chemical Communications*, 2007(44): p. 4653-4655.
83. Neimark, A.V., *Foreword*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004. **241**(1): p. 1-2.
84. Ni, Y., et al., *Preparation of hierarchical mesoporous Zn/HZSM-5 catalyst and its application in MTG reaction*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011. **20**(3): p. 237-242.

85. Li, Y., et al., *Thermal and hydrothermal stabilities of the alkali-treated HZSM-5 zeolites*. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008. **17**(1): p. 69-74.
86. Sandoval-Díaz, L.-E., J.-A. González-Amaya, and C.-A. Trujillo, *General aspects of zeolite acidity characterization*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **215**: p. 229-243.
87. Segawa, K., M. Sakaguchi, and Y. Kurusu, *Investigation of Acidic Properties of H-Zeolites as a Function of Si/Al Ratio*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, D.M. Bibby, et al., Editors. 1988, Elsevier. p. 579-588.
88. Topsøe, N.-Y., K. Pedersen, and E.G. Derouane, *Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites*. Journal of Catalysis, 1981. **70**(1): p. 41-52.
89. Eisenreich, N. and T. Rohe, *Infrared spectroscopy in analysis of plastics recycling*. *En encyclopedia of analytical chemistry: Applications, theory and instrumentation*. . Hoboken, NJ:, ed. J.W. Sons. 2006.
90. Coudurier, G., C. Naccache, and J.C. Vedrine, *Uses of i.r. spectroscopy in identifying ZSM zeolite structure*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1982(24): p. 1413-1415.
91. Huang, L., et al., *Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(13): p. 2817-2823.
92. Dutta, P.K., K.M. Rao, and J.Y. Park, *Correlation of Raman spectra of zeolites with framework architecture*. The Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(17): p. 6654-6656.
93. Sang, Y., et al., *HZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves for the catalytic cracking of endothermic hydrocarbon fuels: nano-ZSM-5 zeolites as the source*. Journal of Nanoparticle Research, 2014. **16**(12): p. 2755.
94. Al-Dughaiter, A.S. and H. de Lasa, *HZSM-5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios. Characterization and NH₃ Desorption Kinetics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(40): p. 15303-15316.
95. Louis, B., et al., *Hierarchical pore ZSM-5 zeolite structures: From micro- to macro-engineering of structured catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2010. **161**(3): p. 397-402.
96. Sad, M., *Síntesis catalítica de intermediarios de química fina mediante alquilación para-selectiva.*, in *Facultad de ingeniería química*. 2007, Universidad Nacional del Litoral. : Barranquilla-Atlantico. . p. 479.
97. A.L., *Estudio de la acidez de zeolitas en la reacción de isomerización del α -pineno*. Researchgate, 2016: p. 11.
98. al, A.M.e., *Study of the influence of the characteristics of different acid solids in the catalytic pyrolysis of different polymers*. Applied Catalysis A: General 2006. **301**: p. 222–231