

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADA CON
Fe Y Ti**

JESSYKA MARIA PADILLA REYES

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADA CON
Fe Y Ti**

JESSYKA MARIA PADILLA REYES

Trabajo de grado para optar al título de Química

Directora

VERÓNICA GARCIA ROJAS

Doctora en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2014

Cada paso que he dado en la vida, mis caídas y mis victorias, he estado acompañada de mi hermosa familia. Son ellos a quienes dedico esta meta cumplida: Papi, Mami, Janeth, Caro, Jorge, Yoyo, Jeana y JuanDi.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a la profe Vero por brindarme su apoyo y dedicación incondicional, darme la oportunidad de desarrollar este proyecto, guiarme de la mejor manera y sobre todo tirarme las orejas de vez en cuando. Sin sus consejos, conocimiento y amistad, nada hubiese sido posible.

Asimismo, a la Universidad Industrial de Santander y al Grupo de Investigación en Química Estructural por permitir mi desempeño en el área investigativa.

Igualmente, hago extensivos agradecimientos a mis compañeros Jerffersson y Liliana, por su apoyo. A mis queridos amigos que me han acompañado en cada parte de este proceso, Michael, Anguly, César, Yanes, Fede y Wendy.

De igual manera, quiero mencionar a Jose, Jhon y Edy del Laboratorio de Difracción de Rayos X y a Claudia Tavera, quienes siempre respondieron a mis constantes inquietudes. Al Laboratorio de Microscopía electrónica por las imágenes FESEM.

Debo expresar también, mi inmensa gratitud a Andrés por acompañarme y apoyarme incondicionalmente.

Una vez más, a mi Padre, mi Madre Luz Alba que desde el cielo ha sabido guiar mi camino, mi segunda madre Janeth y a mis amados hermanos, Carolina, Jorge Mario, Jonathan, Jeana y Juan, todos han sido y serán la motivación para seguir adelante día a día.

Indudablemente, ¡Gracias a Dios!

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	19
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
1.2. JUSTIFICACIÓN	
1.3. HIPÓTESIS	
2. OBJETIVOS	22
2.1. OBJETIVO GENERAL	
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	
3. MARCO TEÓRICO	23
3.1. ZEOLITAS	
3.1.1. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS	
3.1.2. ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS	
3.1.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS	
3.1.4. ZEOLITA ZSM-5	
3.1.5. ZEOLITAS MODIFICADAS CON METALES DE TRANSICIÓN	
3.1.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS	
3.2. PIRÓLISIS	
3.2.1. PIRÓLISIS DE LLANTAS	
3.3. ANTECEDENTES	
4. METODOLOGÍA	45

4.1.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
4.1.1.	PRIMERA ETAPA: Síntesis de las zeolitas	
4.1.1.1.	Zeolita ZSM-5	
4.1.1.2.	Zeolitas ZSM-5 modificadas con Fe y Ti	
4.1.2.	SEGUNDA ETAPA: Caracterización de las zeolitas	
4.1.2.1.	Difracción de Rayos X (XRD)	
4.1.2.2.	Fluorescencia de Rayos X (XRF)	
4.1.2.3.	Espectroscopia Infrarroja (IR)	
4.1.2.4.	Adsorción de N ₂	
4.1.2.5.	Desorción Térmica Programada de Amoniacó (TPD-NH ₃)	
4.1.2.6.	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)	
4.1.2.7.	Reducción a Temperatura Programada de H ₂ (TPR-H ₂)	
4.1.2.8.	Espectroscopia de Reflectancia Difusa en el UV-Vis (DRS)	
4.1.3.	TERCERA ETAPA: Evaluación de la actividad catalítica en la pirólisis de llantas.	
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1.	SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS	
5.2.	CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS	
5.3.	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	
6.	CONCLUSIONES	78
7.	RECOMENDACIONES	81
8.	DIVULGACIÓN DE RESULTADOS Y TRABAJOS COMPLEMENTARIOS	82

BIBLIOGRAFÍA	83
ANEXOS	91

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de las subunidades de construcción secundaria de las zeolitas y sus símbolos	26
Figura 2. Proceso de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias tetraédricas TO_4	27
Figura 3. Representación esquemática del proceso de síntesis de una zeolita	29
Figura 4. (a) Diagrama del esqueleto de la cara (100) de ZSM-5. (b) Sistemas de canales de la ZSM-5	31
Figura 5. Representación esquemática de diferentes especies de Fe identificadas en [Fe]ZSM-5	34
Figura 6. Representación esquemática de la incorporación de Ti en la [Ti]ZSM-5	35
Figura 7. Esquema general de la preparación de las zeolitas obtenidas	46
Figura 8. Esquema general del montaje empleado para la pirólisis de llantas	50
Figura 9. Programa de temperatura empleado en la cromatografía de gases	52
Figura 10. Perfiles de difracción de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas después de calcinar, silicalita y aluminosilicato tetrapropilamonio	56
Figura 11. Perfiles de difracción de las zeolitas ZSM-5 modificadas con Fe, Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y Magnetita (Fe_2O_4)	57
Figura 12. Perfiles de difracción de la zeolita [Ti]ZSM-5 calcinada, TS-1, Anatasa (TiO_2) y Rutilo (TiO_2)	58
Figura 13. Espectros IR de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas después de calcinar	61
Figura 14. (a) Sitio ácido de Brønsted, y (b) formación de un sitio ácido de Lewis en una zeolita	64
Figura 15. Gráfica TPD- NH_3 de la zeolita [Ti]ZSM-5N calcinada	65
Figura 16. Imágenes FESEM de las zeolitas calcinadas a diferentes	67

grados de magnificación: 5000X y 20000X. (a) ZSM-5N; (b) ZSM-5I; (c) [Fe]ZSM-5N₁; (d) [Fe]ZSM-5N₂; (e) [Fe]ZSM-5N₃; (f) [Ti]ZSM-5N.

Figura 17. TPR-H ₂ de las zeolitas ZSM-5N, [Fe]ZSM-5N ₂ y [Ti]ZSM-5N, después de la calcinación.	68
Figura 18. Espectros de reflectancia difusa de las zeolitas calcinadas	70
Figura 19. Transiciones electrónicas del Fe ³⁺ en un campo tetraédrico débil.	71
Figura 20. Aceites pirolíticos obtenidos (a) Fracción superior y (b) Fracción inferior para cada prueba	75
Figura 21. Aceites obtenidos después de diluir en hexano.	76
Figura 22. Cromatograma obtenido por GC-MS de la fase superior del aceite obtenido en la prueba 1 al 20 % disuelto en hexano	91
Figura 23. Cromatograma obtenido por GC-MS de la fase inferior del aceite obtenido en la prueba 1 al 20 % disuelto en acetona	100
Figura 24. Cromatograma GC-FID de la fase superior obtenido en la prueba 1.	104
Figura 25. Cromatograma GC-FID de la fase superior obtenido en la prueba 2.	104
Figura 26. Cromatograma GC-FID de la fase superior obtenido en la prueba 3.	105
Figura 27. Cromatograma GC-FID de la fase superior obtenido en la prueba 4.	105

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Reacciones químicas generadas a partir del aumento de la temperatura en la pirólisis	39
Tabla 2. Parámetros de síntesis, cristalinidad y rendimiento de las zeolitas obtenidas	54
Tabla 3. Resultados del análisis elemental por XRF de las muestras calcinadas	58
Tabla 4. Bandas principales de vibración de los espectros IR experimentales	60
Tabla 5. Área específica BET y volumen de poro de las muestras obtenidas	62
Tabla 6. Resultado de los análisis elementales realizados a la llanta	73
Tabla 7. Rendimientos de reacción de la pirólisis de llantas usadas	74
Tabla 8. Resultados del análisis elemental por XRF y densidad de las fases superiores de los aceites obtenidos.	75
Tabla 9. Cantidad de Benceno y Tolueno presentes en la fase superior de los aceites pirolíticos	77
Tabla 10. Compuestos presentes en la fase superior del aceite obtenido en la prueba 1.	92
Tabla 11. Compuestos presentes en la fase inferior del aceite obtenido en la prueba 1.	101

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Resultados cualitativos del análisis GC-MS realizado a la fase superior aceite obtenido en la prueba 1 (Pirólisis térmica de llanta a 600 °C, sin catalizador)	91
Anexo B. Resultados cualitativos del análisis GC-MS realizado a la fracción inferior del aceite obtenido en la prueba 1 (Pirólisis térmica de llanta a 600 °C, sin catalizador)	100
Anexo C. Cromatogramas GC-FID de las fracciones superiores de los aceites obtenidos en las diferentes pruebas, disueltos al 20 % en hexano.	104

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5 MODIFICADA CON Fe Y Ti*

AUTOR: JESSYKA MARIA PADILLA REYES**

PALABRAS CLAVE: ZEOLITAS, SÍNTESIS HIDROTÉRMICA, [Fe-Ti]ZSM-5.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo, las zeolitas ZSM-5 fueron sintetizadas empleando TPA como agente director de estructura, nitrato de aluminio e IPA como precursores de aluminio y condiciones suaves de reacción, 90 °C y presión atmosférica. Adicionalmente, los metales de transición Fe y Ti fueron introducidos en la estructura zeolítica a partir de nitrato de hierro y el complejo Ti-acac, llevando a cabo la cristalización de estos materiales en un autoclave a 170 °C y presión autógena. Por último, los sólidos obtenidos fueron lavados, secados y calcinados a 550 °C. La caracterización de los materiales se realizó utilizando las técnicas XRD, XRF, espectroscopia IR, adsorción de N₂, TPD-NH₃, FESEM, TPR-H₂ y DRS; para determinar la cristalinidad, composición elemental, área específica BET, acidez, morfología, reducibilidad y la naturaleza de las especies activas presentes.

Los resultados indican que el empleo de IPA como precursor y la incorporación de metales disminuyen la cristalinidad de los materiales, a condiciones suaves de síntesis. Se observó que las muestras presentan una morfología cúbica, que no es alterada por la presencia de metales. Además, las zeolitas obtenidas poseen sitios ácidos débiles de Brönsted y Lewis, los cuales son modulados por la presencia de metales de transición. Para estos materiales, no se identificaron fases correspondientes a óxidos de Fe y Ti para los materiales modificados por DRX. Sin embargo, por DRS se observaron señales que podrían corresponder a especies extra-red que migran de la estructura durante la calcinación.

Finalmente, se realizó un estudio preliminar de la actividad catalítica de algunas muestras para la reacción de pirólisis de llantas usadas, encontrando que el uso de estos materiales, cambia la composición química del aceite pirolítico.

*Trabajo de grado

**Facultad de ciencias básicas. Escuela de Química. Directora: Verónica García Rojas, Doctora en ciencias Químicas

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE ZSM-5 ZEOLITES MODIFIED WITH Fe AND Ti*

AUTHOR: JESSYKA MARIA PADILLA REYES**

KEYWORDS: ZEOLITES, HYDROTHERMAL SYNTHESIS, [Fe-Ti]ZSM-5.

DESCRIPTION:

In the present work, the ZSM-5 zeolites were synthesized employing TPA as structure director agent, aluminum nitrate and AIP as aluminum sources, behind soft reaction conditions, 90°C and atmospheric pressure. In addition, the transition metals Fe and Ti were incorporated in the zeolitic structure from iron nitrate and Ti-acac complex, carrying out the crystallization of these materials at 170°C and autogen pressure. The obtained solids were rinsed, dried and calcined at 550°C. The characterization of the materials was performed by XRD, XRF, IR spectroscopy, N₂ adsorption, TPD-NH₃, FESEM, TPR-H₂ and DRS, to determine the crystallinity, the elemental composition, BET surface área, acidity and the nature of the present active species.

The use of AIP and the metal incorporation decrease the crystallinity of the materials, at soft synthesis conditions. It was observed that the samples exhibit a cubic morphology, which is not affected by the presence of metals. Furthermore, the zeolites obtained show low acidic Brønsted and Lewis sites. Corresponding phases of iron and titanium oxides were not identified by XRD into the modified materials. However, signals were observed by DRS, which could be associated to extra-framework species that migrate from the structure during the calcination. Finally, a preliminary study about the catalytic activity of the some samples for the waste tyres pyrolysis was performed.

*Bachelor Thesis

**Facultad de ciencias básicas. Escuela de Química. Directora: Verónica García Rojas, Doctora en ciencias Química.

INTRODUCCIÓN

El caucho proveniente de las llantas usadas constituye una fuente interesante para obtener energía, debido al alto contenido en carbono de la goma de neumático. Esto le confiere un elevado poder calorífico (33 MJ/kg) superior al de los combustibles fósiles tradicionales como el carbón (aprox. 24 MJ/kg) [98]. En la búsqueda de una tecnología que impulse la valorización energética de los neumáticos usados, que estimule la disminución del consumo de combustibles fósiles y que a su vez sea amable con el ambiente, se han estudiado diferentes procesos de conversión, empleando tratamientos térmicos, tales como: la incineración, la gasificación y la pirólisis. Esta última alternativa, consiste en la descomposición térmica de macromoléculas entre 400-800 °C bajo una atmósfera inerte, para la obtención de tres fracciones distintas: líquida, sólida y gaseosa. Los productos de reacción, pueden ser aprovechados como combustible o empleados como materias primas en otros procesos. Adicionalmente es una tecnología amigable con el ambiente, ya que se reduce la emisión de contaminantes por formación de subproductos tóxicos comparada con las otras técnicas termolíticas [89].

La composición de los productos de la pirólisis puede variar de acuerdo a las condiciones de reacción. Generalmente, los rendimientos (en masa) de los productos se encuentran alrededor de 20% gas, 35% líquido, 33% negro de humo y 12% residuo metálico. Los gases (compuestos por olefinas C2-C4, parafinas C1-C4, H₂, CO, CO₂ y H₂S, entre otros) son valorizados energéticamente para aportar el calor al pirolizador [90]. La fracción ligera del líquido puede ser adecuada como combustible para motores de combustión interna y una fracción pesada, bien puede utilizarse como combustible, plastificante en la producción de cauchos, o incorporada a asfaltos [4,6]. La viabilidad de la pirólisis exige mejorar la calidad de estos productos, lo cual implica ajustar sus composiciones adecuándolas a los requerimientos de los mercados mediante el uso de catalizadores.

Teniendo en cuenta que las llantas se encuentran compuestas por largas cadenas poliméricas de baja conductividad térmica, su degradación se convierte en un proceso endotérmico que requiere de considerables cantidades de energía [67]. Así, la pirólisis catalítica presenta indudables ventajas representadas en el ahorro energético, ya que permite desarrollar el proceso a temperaturas más bajas (casi 50 °C menos) y posibilita la modificación de la composición de cada fracción [57]. Los catalizadores ácidos han sido los más utilizados en los procesos de degradación de este tipo de materiales, ya que los centros ácidos permiten llevar a cabo la ruptura de los enlaces carbono-carbono mediante reacciones de transferencia de hidrógeno. Entre este tipo de catalizadores, se destacan las zeolitas, ya que son materiales con una acidez considerable y presentan un sistema de poros, que dan mayor selectividad frente hacia ciertos productos de interés (efecto estérico).

Durante los últimos años las zeolitas han atraído gran atención ya que poseen una elevada área superficial, alta capacidad de adsorción, estabilidad térmica e hidrotérmica y una estructura abierta ordenada que permite la formación de sitios activos, por lo cual han sido empleadas como catalizadores en diversas reacciones a nivel industrial. La zeolita ZSM-5 ha sido utilizada ampliamente en la industria petrolera durante el cracking catalítico, en reacciones de reformado, hidrocrackeo, alquilación, entre otras [62,86]. Este material exhibe una estructura tipo MFI, cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$ y presenta una distribución única de poros formados por 10 tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- , con un diámetro entre 5-6 Å y una relación $Si/Al \geq 10$. Todas estas características determinan sus propiedades ácido-base y su selectividad en ciertas reacciones, hacia compuestos aromáticos sencillos [96].

La zeolita ZSM-5 es preparada por síntesis hidrotérmica, en presencia de un agente director de estructura orgánico, comúnmente TPA^+ , que juega un rol importante en la compensación de carga cuando el ión sustituyente es trivalente (o menos) [74]. De esta manera, la celda unidad contendrá cuatro cationes TPA^+ los

cuales se ubican para cerrar las inserciones de los canales zeolíticos tridimensionales perfectamente.

La incorporación de metales de transición, tales como V, Ti, Fe, Cr, Co y Sn, en la estructura de la zeolita, puede influir de manera importante en sus propiedades ácido-base y redox. Por tanto como catalizadores sólidos heterogéneos, se modifica su actividad en reacciones que requieren además de sitios ácidos, centros metálicos activos con acidez Lewis, potencializando la capacidad oxidativa e induciendo una sinergia favorable, según la aplicación de los materiales [10, 13,14,15].

1. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los neumáticos son fabricados a partir de cauchos sintéticos, naturales o mezclas de ellos. Estas largas cadenas poliméricas se logran unir en el proceso llamado vulcanización, para formar estructuras tridimensionales mediante la creación de nuevos enlaces entre átomos de azufre y carbono, que se entrecruzan estableciendo un puente entre dichos polímeros. Los neumáticos son de innegable utilidad en la vida diaria, pero tienen un tiempo de vida determinado que una vez finalizado son desechados en cantidades desmesuradas. Esto ocasiona un impacto ambiental negativo, incluso un problema de salud pública, debido a que son acumulados en lotes y rellenos sanitarios o empleados como combustible en calderas que emiten contaminantes carcinogénicos y mutagénicos, tales como los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).

La generación de neumáticos usados superó en el año 2005 los 2.5 MM (miles de millones) de Tm (toneladas) en Norteamérica, 2.5 MM de Tm en Europa y 0.5-1.0 MM de Tm en Japón, lo que corresponde a 6 kg (el peso medio aproximado de un neumático) por habitante [39,64]. Para el año 2012 se superaron los 17 MM de Tm anuales (aproximadamente 1400 MM de neumáticos), con una tasa de crecimiento anual del 12% en los países en desarrollo [101]. En Colombia, para el año 2008 se consideró un consumo de 4.493.092 llantas discriminadas así: 1.067.072 llantas de camiones y busetas, y 3.426.020 llantas de automóviles y camionetas. Considerando un promedio de recambio de llantas de 18 meses y unos pesos promedio para carcasas usadas de 7 kg por llanta para automóvil; de 15 kg para camioneta y de 50 kg para camión, la generación de residuos de estas llantas se estima en 61.000 toneladas al año [68].

En Colombia gran parte de las llantas usadas, son almacenadas en depósitos clandestinos, techos o patios de casas de vivienda y en espacios públicos (lagos,

ríos, calles y parques) con graves consecuencias en términos ambientales, económicos y sanitarios [19,23]. Estas llantas se convierten en el hábitat ideal para animales como las ratas y mosquitos, que transmiten enfermedades como el dengue, la fiebre amarilla y la encefalitis equina. Cuando las llantas se disponen en botaderos a cielo abierto, contaminan el suelo, los recursos naturales renovables y afectan el paisaje. Adicionalmente, generan dificultades en la operación en los rellenos sanitarios. Algunos subsectores utilizan las llantas usadas como combustible en sus procesos productivos en forma inadecuada. Mientras grupos informales que forman parte de la cadena de llantas usadas, las queman a cielo abierto para extraer el acero, generando problemas de contaminación atmosférica.

1.2. JUSTIFICACIÓN

La pirólisis catalítica de llantas usadas, utilizando zeolitas ZSM-5 *in situ*, permite modificar la distribución de los productos sólidos, líquidos y gaseosos, así como la composición y propiedades fisicoquímicas de cada una de estas fracciones. Particularmente, hay predilección por la fase líquida, ya que esta constituye un potencial combustible para motores de combustión interna.

En este sentido, se busca aprovechar la naturaleza ácida de las zeolitas, reconocidos catalizadores de craqueo, puesto que este tipo de procesos catalíticos presentan interesantes ventajas. Las zeolitas son sólidos ácidos que exhiben centros ácidos tanto Brønsted como Lewis, los cuales promueven una transferencia rápida de protones favoreciendo la reacción de craqueo y reduciendo el tiempo para completar el proceso de degradación. Adicionalmente, son materiales selectivos a ciertos tamaños de moléculas, debido al sistema de poros altamente organizado [67]. De acuerdo con el pequeño tamaño de poro de la zeolita ZSM-5 podrán entrar compuestos lineales o monoramificados. Esta selectividad de las zeolitas en función del tamaño de las moléculas, puede resultar

de gran importancia, en favor de ciertos productos aromáticos formados en la pirólisis de las llantas.

En algunas aplicaciones catalíticas, es deseable incorporar cationes metálicos de transición en la zeolita para modificar el número y la naturaleza de los sitios ácidos, ya que al tener orbitales *d*, permiten el intercambio de cargas eléctricas que favorecen reacciones de oxidación y así mejorar la difusión de los reactivos y productos.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el empleo de zeolitas en la pirólisis de llantas usadas podría ayudar a optimizar el proceso de obtención de los productos de interés (líquidos y gases), y/o reducir la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso [6,7].

1.3. HIPÓTESIS

Las propiedades ácido-base y redox de la zeolita ZSM-5 pueden ser modificadas, incorporando metales de transición como Fe y Ti, potencializando su aplicación en la pirólisis catalítica de llantas usadas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar la zeolita ZSM-5 modificada con metales de transición como Fe^{3+} y Ti^{4+} .

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 2.2.1. Sintetizar las zeolitas ZSM-5 con diferentes tamaños de cristal (del orden de micras y nanómetros).
- 2.2.2. Preparar las zeolitas ZSM-5 con metales de transición (Fe y Ti).
- 2.2.3. Caracterizar estructural y fisicoquímicamente los materiales sintetizados.
- 2.2.4. Evaluar la actividad catalítica de los materiales obtenidos en la pirólisis de llantas usadas (estudio preliminar).

3. MARCO TEÓRICO

3.1. ZEOLITAS

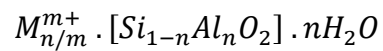
3.1.1. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos micro y mesoporosos, que pueden encontrarse libremente en la naturaleza o prepararse a nivel de laboratorio. Tienen gran aplicabilidad en catálisis heterogénea debido a su elevada pureza y cristalinidad. Dependiendo de su composición química, las zeolitas pueden actuar como catalizadores ácidos, básicos o redox, siendo sus aplicaciones en catálisis ácida las de mayor importancia industrial, debido a la conjugación de sitios tipo Brönsted y Lewis. La funcionalidad redox se adquiere cuando se incorporan especies de metales de transición bien mezclados, dispersos y altamente accesibles a los reaccionantes. La combinación en la zeolita de una función ácida, y una función de hidrogenación/deshidrogenación, mediante la incorporación de metales de transición, tales como Ti, V, Fe, Cr, etc, en sustitución parcial o total de los átomos de aluminio, hace que estos materiales puedan emplearse como catalizadores bifuncionales en procesos de hidrocraqueo, hidroisomerización, o deshidroalquilación.

Las zeolitas poseen una estructura de redes unidas tridimensionalmente compuesta por tetraedros de fórmula general TO_4 donde T es el metal coordinante ($T=Si, Al$) y los átomos de oxígeno en las esquinas compartidas entre un tetraedro y otro, para formar el armazón característico de estos materiales. La incorporación del Al^{3+} en el marco de la sílice genera una carga negativa que requiere de cationes inorgánicos y orgánicos, M^{m+} , que la neutralicen [43]. De esta manera la presencia de un metal trivalente como el aluminio, u otro metal M^{3+} , produce sitios activos ácidos, los cuales pueden ser de Brönsted (donación de protones) y/o de Lewis (aceptación de electrones), los cuales pueden ser oportunamente aprovechados en procesos catalíticos. Por lo general, se observa que la actividad

catalítica óptima para una zeolita se alcanza en un alto contenido de aluminio, debido a que se tiene una fuerte correlación entre ésta y la acidez de la zeolita [79].

La composición de la zeolita puede describirse en tres componentes:



Los cationes M^{m+} son iones intercambiables fuera de la red y dan lugar al intercambio iónico de estos materiales. La cantidad de aluminio en la red puede variar en un amplio rango, con Si/Al = 1 a ∞ y la estructura de la red depende de las condiciones de la síntesis. Las moléculas de agua se encuentran adsorbidas, en forma de hidroxilos en la superficie de los cristales o en los defectos de la estructura (huecos internos) [96]. El entramado de estas estructuras está compuesto por n-anillos, donde su tamaño oscila desde 4 a 12 átomos de oxígeno lo que define el tamaño de los poros intracristalinos típicos de la zeolita, de allí deriva su aplicación como tamices moleculares que conducen a la formación de distribuciones estrechas de productos, habitualmente de bajo peso molecular [99].

3.1.2. ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS

El *Atlas of Zeolite Framework Types* más reciente, reporta más de 170 estructuras de zeolita y la forma de distinguir materiales de este tipo, de las cuales hay alrededor de quince mil posibilidades reales de combinación de los tetraedros existentes [8]. De acuerdo con la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolita, estos materiales se identifican mediante un código mnemónico de tres letras, que a menudo deriva del nombre de la zeolita o tipo de material, por ejemplo, FAU del mineral faujasita, LTA Linde de tipo A, y el MFI de ZSM-5 (Zeolita Socony Mobil cinco). Los mejores criterios para distinguir las zeolitas y los materiales tipo zeolita (tectosilicatos porosos), de tectosilicatos más densos es el número de átomos tetraédricamente coordinados por 1000 \AA^3 . Este

número, conocido como la densidad de red, es de menos de 21 átomos T por 1000 \AA^3 para tectosilicatos porosos. El ángulo de los átomos enlazados a T en TO_4 es cercana a la tetraédrica ($\sim 109^\circ$), mientras que los ángulos de enlace T-O-T que conectan los tetraedros pueden variar en un amplio rango de 125° a 180° [96].

En general, las zeolitas presentan dos tipos de estructuras, unas están formadas por cavidades interconectadas por canales de diferentes tamaños, y otras por sistemas de canales uniformes, que pueden estar o no, interconectados entre sí. En las estructuras zeolíticas, las unidades primarias estructurales (los tetraedros de AlO_4 y SiO_4), se ensamblan en unidades secundarias de construcción (SBU), que pueden ser simples poliedros, como cubos o prismas hexagonales, o más complejos, como cubo-octaedros. Estas SBU's fueron definidas asumiendo que cualquier estructura zeolítica completa se puede construir a partir de un único tipo de SBU. La estructura final del material consistirá en el ensamblaje de esas unidades secundarias de construcción [55].

Cabe señalar que las unidades secundarias de construcción son disposiciones no quirales y una celda unidad contiene siempre un número entero de ellas. El número de SBU's observados ha aumentado de 20 en el 2001 a 23 en el 2007 (Figura 1.) [8]. Un gran número de estructuras zeolíticas se pueden construir a partir de una única SBU, como es el caso de la ferrierita, mordenita y ZSM-5, que requieren única y necesariamente la subunidad 5-1. Sin embargo, en ocasiones, se pueden construir a partir de diferentes SBU, como es el caso de la faujasita, que se puede construir indistintamente con las SBU 4, 6, 8 ó 6-6 [55].

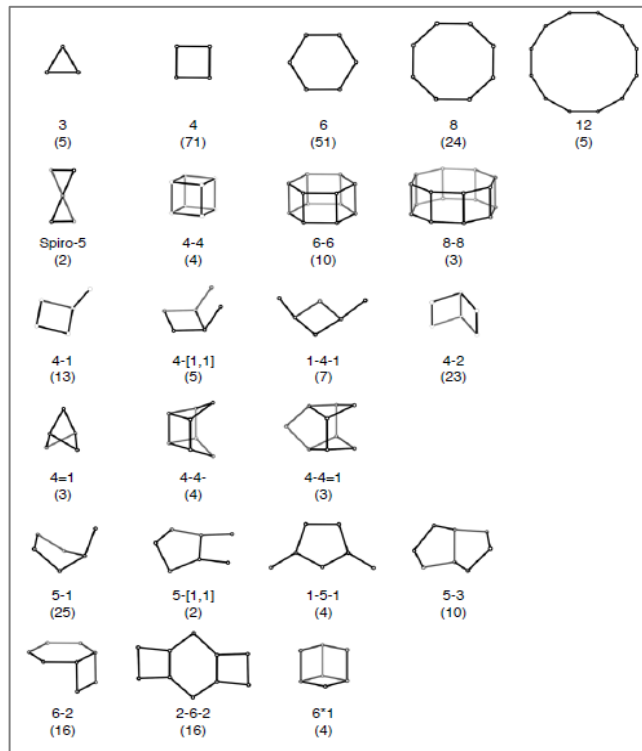


Figura 1. Estructura de las subunidades de construcción secundaria de las zeolitas y sus símbolos [8].

En la Figura 1, el vértice de cada SBU representa la posición que ocupa un átomo tetraédrico T, mientras que los átomos de oxígeno no se muestran, para mayor claridad. El número entre paréntesis indica la frecuencia de aparición en estructuras zeolíticas [55]. Se debe considerar que los SBU son sólo unidades teóricas de construcción topológica y no deben ser comparados con especies que pueden estar en la solución/gel durante la cristalización de un material zeolítico [8]. El proceso de complejidad creciente que lleva desde las unidades primarias de construcción hasta la estructura microporosa final, se representa en la Figura 2. Los canales que conforman las estructuras pueden disponerse en una, dos o en las tres direcciones del espacio dando lugar a sistemas de canales mono, bi, o tri-direccionales. Conjuntamente, es posible que existan interconexiones entre los canales y, por tanto, se incrementa el volumen interno. La forma del canal, aun estando delimitado por el mismo número de tetraedros, puede variar, existiendo

canales circulares, elípticos, con “cavidades o bolsillos” laterales. Además existen estructuras formadas por combinaciones de diferente tamaño, por ejemplo, canales de 10 y 12 tetraedros.

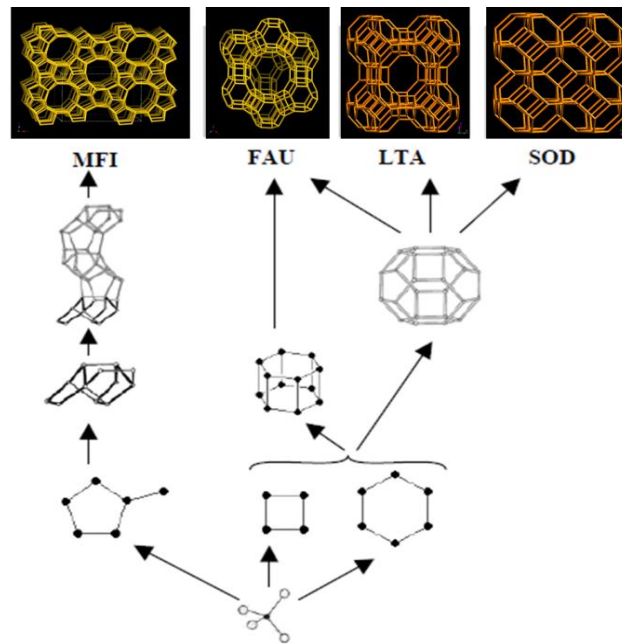


Figura 2. Proceso de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias tetraédricas TO_4 [55].

3.1.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS

La evolución de los materiales en el campo de las zeolitas durante los últimos 50 años, ha seguido un camino de progreso constante, junto con saltos frecuentes que introducen nuevos paradigmas de síntesis, hasta el punto de que hoy en día se conocen más de 10.000 patentes relacionadas con la síntesis de estos materiales.

Estos sólidos son sintetizados a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un dominio de temperatura comprendido entre 25 y 300 °C. Algunos investigadores han propuesto que la cristalización de las zeolitas

se realiza en fase sólida, mientras que otros opinan que ella se realiza en fase líquida. Hay también quienes indican, que ambos mecanismos de cristalización pueden producirse, dependiendo de la naturaleza de los productos de partida. Lo indudable es, que la formación de estos aluminosilicatos cristalinos, generalmente, tienen lugar en un medio bastante complejo el cual contiene de partida al menos una fase sólida y una fase líquida [26].

La obtención de zeolitas se lleva a cabo por síntesis hidrotermal, de forma frecuente, ya que permite una mejor disolución de los componentes del sistema o favorece la reacción de especies muy poco solubles en condiciones habituales. Este proceso se realiza en un recipiente cerrado el cual es calentado por encima del punto de ebullición del agua generando una presión superior a la atmosférica. Durante la preparación se emplea una fuente de silicio, una fuente de aluminio, un agente mineralizante, como OH^- o F^- , y para las zeolitas con relación Si/Al alta (≥ 10) se utilizan moléculas orgánicas como agentes directores de estructura. Un diagrama esquemático del proceso de preparación de una zeolita se muestra en la Figura 3.

El método hidrotermal empleado a nivel de laboratorio es un proceso multifásico, de reacción – cristalización [2,34]. La síntesis hidrotérmica de zeolitas consta de las siguientes etapas:

- a. Los precursores de silicio y aluminio, que finalmente constituirán la estructura microporosa, se introducen en forma de óxidos, que normalmente presentan una naturaleza amorfa, son mezclados con el agente director de la estructura (agente catiónico), a menudo en un medio acuoso básico.
- b. La mezcla inicial se calienta, por encima de los 100 °C, en autoclaves cerrados. Durante la reacción hidrotermal, el agente mineralizante, cataliza la ruptura de enlaces Si–O y Al–O, de los óxidos precursores, para formar enlaces Si–O–Si y Si–O–Al, que finalmente conformarán el producto zeolítico cristalino.

- c. Como el tipo de enlace de los productos es similar al de los reactivos, la energía libre de formación de la reacción es normalmente muy pequeña. Así, después de un tiempo, denominado periodo de inducción, se comienza a detectar el producto zeolítico cristalino.
- d. Finalmente, el material amorfo se va convirtiendo en cristales zeolíticos, que se recuperan de las aguas madres mediante filtración, lavado y secado.

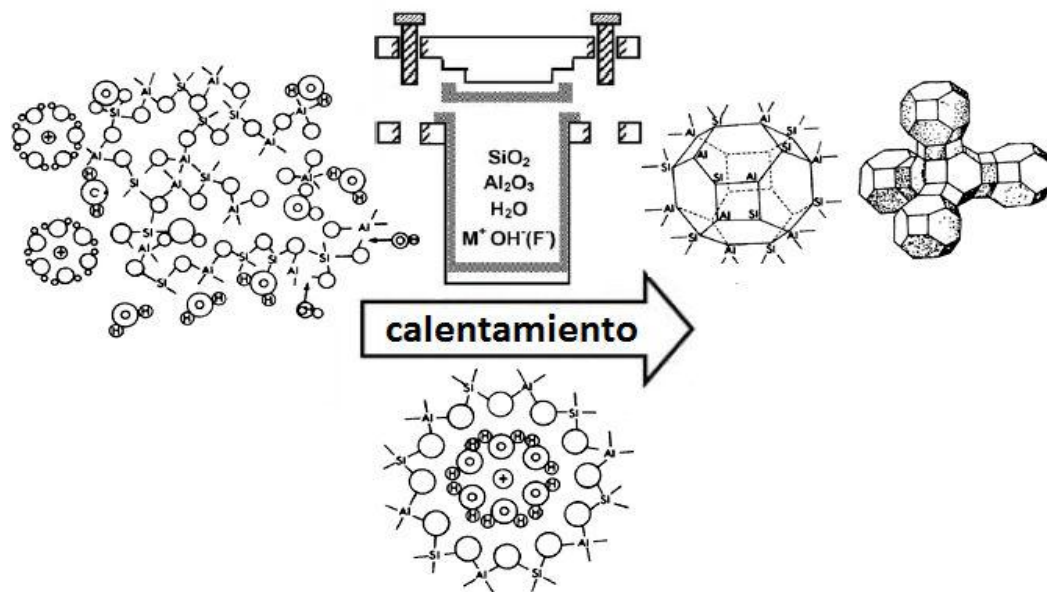


Figura 3. Representación esquemática del proceso de síntesis de una zeolita [10].

La complejidad del proceso, incluyendo la presencia de numerosas especies solubles, una fase amorfa, reacciones de polimerización y despolimerización, hacen de la síntesis, un proceso muy susceptible a efectos fisicoquímicos, tales como: agitación, envejecimiento, orden de adición de los reactivos, pH, temperatura, entre otros. Puede decirse, que varios procesos independientes se producen en el medio, incluyendo la nucleación de diversas estructuras, la cristalización, así como la disolución de fases metaestables. Se observa con frecuencia que la conversión de la composición (gel o solución) a cristales es muy rápida una vez que el proceso de cristalización se inicia. Esto sugiere que la nucleación es el paso limitante de la velocidad, lo cual es consistente con estudios que informan que la siembra de cristales disminuye el tiempo de iniciación [15].

A partir de la forma física de los reactivos y su composición química se pueden determinar las condiciones de síntesis, cada uno de estos parámetros pueden tener una profunda influencia en la cristalización de zeolita resultante. Una forma de estudiar la cristalización de una zeolita es verla como un proceso con múltiples vías. Donde los caminos para un marco específico pueden estar entrelazados con otras rutas que conducen a un entramado de la zeolita diferente. Por lo tanto, las menores perturbaciones pueden conducir a una “ruta de cambio” y la formación de topologías cristalinas imprevistas. Estos múltiples caminos, hacen que sea difícil diseñar rutas específicas para la síntesis de zeolitas. La mayoría de los avances han llegado en este campo, provienen de experimentos del tipo ensayo y error, y el desarrollo de una importante información empírica que ha sido la base de un mayor progreso.

3.1.4. ZEOLITA ZSM-5

La zeolita ZSM-5 posee una topología tipo MFI, de acuerdo con la designación FTC (por sus siglas en inglés, “framework type code”), referida para el material **ZSM-Five** (ZSM-5 **Z**eolite **S**ocony **M**obil con secuencia número 5) que es un material con alto contenido de sílice ($\text{Si/Al} = 10 - \infty$), con unas características hidrofóbicas y generalmente sintetizada usando hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente director de la estructura [90]. La cristalización de ZSM-5 se reportó por primera vez en 1978. Estructuralmente la ZSM-5, cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $Pnma$ con constantes de celda, $a = 20.1$, $b = 19.9$, y $c = 13.4$ Å. La densidad de la estructura de átomos de Si + Al es de 17.9 por cada 1.000 \AA^3 . La Figura 4a. muestra el diagrama del esqueleto de (100) cara de ZSM-5, en donde las aberturas de anillo de 10 miembros son las entradas a los canales sinusoidales. La Figura 4b. presenta la estructura del canal de ZSM-5. Como puede apreciarse en la imagen, hay dos sistemas de canales en ZSM-5: un canal recto paralelo a (010) con aberturas de 10-anillo de 5.4×5.6 Å, y un canal sinusoidal paralelo a la (100) con eje de aberturas de 10-anillo de dimensión $5.1 \times$

5.5 Å. Ambos sistemas de canales se cruzan entre sí, de forma que todas las intersecciones son idénticas en tamaño. Los ángulos de enlace O-T-O varían entre 105° y 113° con un valor promedio de $109^\circ \pm 2^\circ$. Entre los ángulos T-O-T, dos enlaces casi lineales se observan en 176.2° y 178° . El ión de tetrapropilamonio (TPA), se encuentra en la intersección de los dos canales [96].

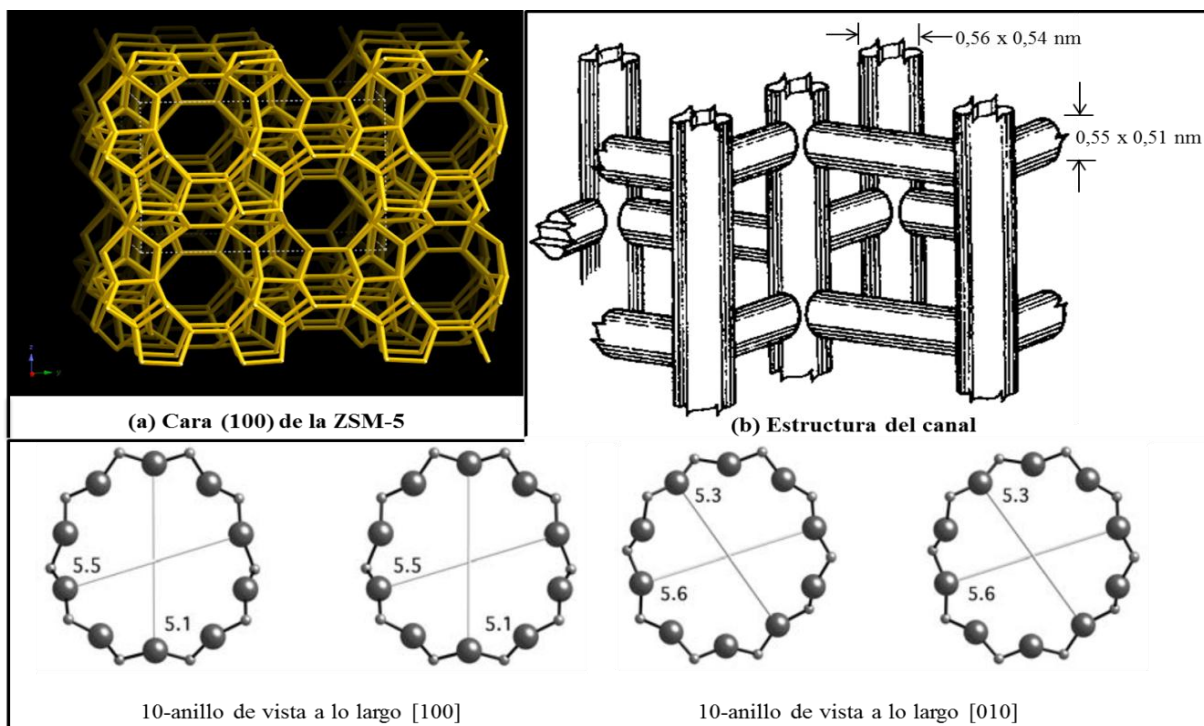


Figura 4. (a) Diagrama del esqueleto de la cara (100) de ZSM-5. (b) Sistemas de canales de la ZSM-5. [Modificada Ref. 30]

De acuerdo con lo discutido anteriormente, la síntesis de zeolitas requiere del control de muchas variables para la obtención de una estructura única. A continuación, se hará énfasis en la dependencia de la composición sobre el crecimiento de los cristales, incluido el rol del precursor de Si, Al, especies orgánicas e inorgánicas, temperatura y OH^- versus F^- , en la preparación de zeolitas ZSM-5.

La presencia de cationes alcalinos como Li^+ , Na^+ y K^+ en la mezcla inicial, permite que éstos se incorporen en los canales de la zeolita durante la primera parte de la cristalización como unidades hidratadas que actúan como contraiones para $(\text{Si-O-Al})^-$ y luego, como contraiones menos hidratados para los grupos Si-O^- defectuosos [47]. Los iones K^+ y el Na^+ promueven mejor la disolución del cuarzo en comparación con el Li^+ , por consiguiente dichos iones K^+/Na^+ son más eficaces en las reacciones de polimerización/despolimerización de los silicatos durante la síntesis [58]. El empleo de cationes orgánicos, como el TPA, favorece la formación de la estructura MFI en una amplia gama de composiciones [47,100]. El número de iones TPA por celda unidad se encuentra entre 3.8 y 4, lo que indica la presencia del catión en todas las intersecciones de cuatro canales [47]. La incorporación del TPA en el entramado de la zeolita, propicia el crecimiento de los cristales, asumiendo el papel de agente estructurante, que está directamente correlacionado con su carga y geometría [93,111].

La morfología, tamaño, composición química y homogeneidad de los cristalitas de ZSM-5 dependerán de la interacción competitiva entre Pr_4N^+ o especies catiónicas alcalinas y aniones aluminosilicato en las primeras etapas del proceso de nucleación. La interacción electrostática entre cationes y especies de aluminosilicato es dependiente de la densidad de carga de los cationes (Z_e/r donde Z_e es la carga y r es el radio iónico) y sigue el orden $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ [25]. Para cada relación de Si/Al, no parece haber una alcalinidad óptima. Sin embargo, la alcalinidad tiene una mayor influencia en la velocidad de nucleación que en el crecimiento de cristales. Además, la adición de una pequeña cantidad de ciertos oxianiones del Grupo VA y VIIA (tales como perclorato, fosfato, arsenato, clorato y bromato) mejora de forma significativa el proceso de nucleación y cristalización de ZSM-5 [82].

El efecto de la temperatura se ha estudiado en el proceso de crecimiento, con el propósito de optimizar los rendimientos y alterar la morfología de las zeolitas. Se ha encontrado así que al aumentar la temperatura, se disminuye el tiempo de

inducción, mientras que hay un aumento en la tasa de cristalización [28,94]. De modo que, la máxima cristalinidad es alcanzada en corto tiempo y elevada temperatura. Sin embargo, a temperaturas más altas habrá formación de pocos cristales [98].

La síntesis de estructuras MFI en presencia de iones fluoruro es similar a la mineralización con OH^- en condiciones alcalinas, pero generalmente resulta en la obtención de cristales más grandes. El rol de F^- no es mediado por el pH, aunque una concentración fija de iones F^- y un aumento en el pH, incrementa la velocidad de cristalización. La relación de la forma del cristal (largo/ancho) para sistemas F^- se encuentra en el rango 2.8-5 y la velocidad de crecimiento del cristal es 0.17-2 $\mu\text{m}/\text{día}$ [3]. A su vez, un alto contenido de F^- en la composición de la solución, involucra energías de activación y nucleación de 10.8 y 9.1-10.6 kcal/mol, respectivamente. Comparado con los valores reportados para condiciones alcalinas, donde la relación de forma puede variar desde 0.9 a 9.4 dependiendo de la composición de los reactantes. La velocidad de crecimiento del largo de los cristales es 1-1.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ y del ancho de cristal 0.1-0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$. Las energías de activación para la nucleación y cristalización en medio básico son reportadas como 4.8 y 10.1 Kcal/mol [84]. Estos datos muestran como el OH^- influye en la nucleación mucho más que F^- .

La morfología de las zeolitas ZSM-5, se encuentra gobernada por las condiciones de síntesis. Se ha encontrado que el uso de diferentes moléculas directoras de estructura y la presencia de iones OH^- , puede alterar significativamente la forma del cristal. Incluso para un ión particular, como el TPA, la cantidad utilizada influye de manera que, los cristallitos tienden a ser más grandes a concentraciones más bajas de la plantilla, presumiblemente por la formación de un menor número de núcleos. Conjuntamente, las zeolitas obtenidas con una dosificación controlada de 0.2 TPA/ Al_2O_3 produce bolas coaguladas tipo coliflor (1-5 μm) de cristallitos con un tamaño entre 0.05-0.2 μm [61]. Otros estudios reportan que para relaciones Si/TPA de 10, se obtienen cristales en forma de comprimidos con bolas en la parte

superior e inferior; para 24 los cristales tienen una forma similar con esquinas afiladas; cuando se emplea una relación de 48 el tamaño y la forma se mantienen igual que en la anterior, pero parece que existiera una fase sólida que crece en la superficie de los cristales [21].

3.1.5. ZEOLITAS MODIFICADAS

Existen diversos métodos para la obtención de zeolitas modificadas con metales de transición. Estos pueden ser clasificados en cuatro grupos: sustitución isomórfica [51,54,75,91,105], intercambio de iones en solución acuosa o en fase sólida [27,29,56,59,81,105], y la sublimación de precursores volátiles sobre la matriz de la zeolita [36-38]. Diferentes formas de hierro se han identificado en [Fe]ZSM-5 (Figura 5). Estas incluyen iones aislados (a) en la estructura (sustituídos isomorfamente) o (b) en posiciones catiónicas dentro de los canales de la zeolita, (c) binuclear y, en general, complejos oligonucleares de hierro fuera de la red, (d) nanopartículas de óxido de hierro FeO_x de tamaño ≤ 2 nm, y (e) partículas grandes de óxido de hierro (Fe_2O_3), con tamaños de hasta 25 nm, localizados en la superficie del cristal de la zeolita [44].

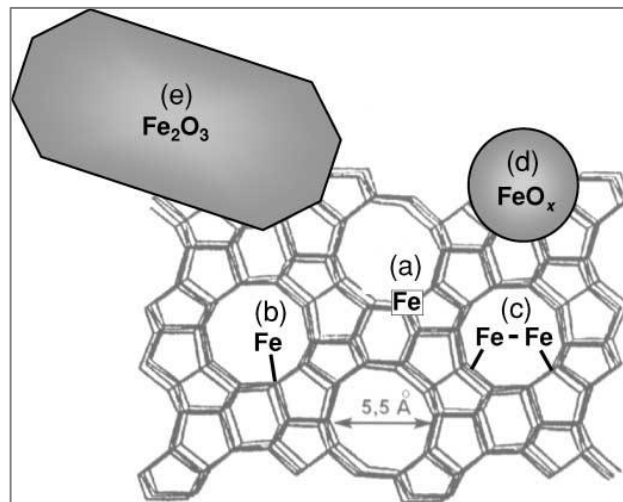


Figura 5. Representación esquemática de diferentes especies de Fe identificadas en [Fe]ZSM-5 [44].

La incorporación de Ti en la zeolita, por ejemplo, ha sido llevada a cabo directamente durante la síntesis hidrotérmica de la zeolita o por medio de un tratamiento de post-síntesis con TiCl_4 [74]. La concentración de átomos de Ti que se pueden introducir en la red corresponde a $\text{Ti/Si} \leq 0.025$, y pueden ubicarse como sustituyentes de átomos de Si en coordinación tetraédrica o con la formación de especies extra-red de coordinación octaédrica [1]. La formación de especies de Ti enlazado a cuatro átomos de oxígeno, que a su vez forman dos pares de enlaces con átomos de Si, ubicados en la red, se ilustra en la Figura 6 [20].

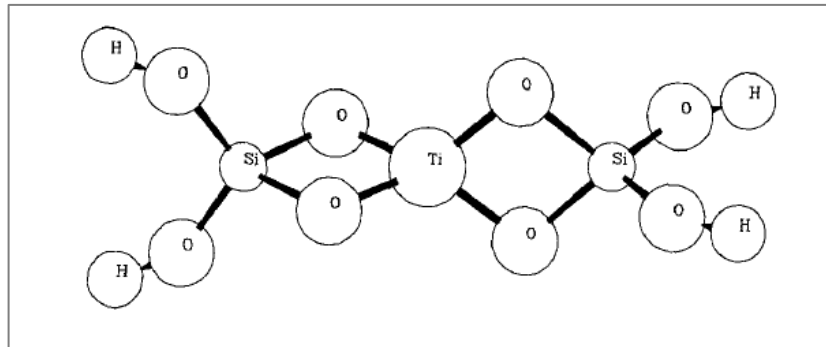


Figura 6. Representación esquemática de la incorporación de Ti en la [Ti]ZSM-5 [20].

3.1.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS

3.1.6.1. *XRD*: La técnica que se considera más importante para la caracterización de las zeolitas es la difracción de Rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés) teniendo en cuenta que dicha herramienta permite identificar fases cristalinas y el grado de cristalinidad de las mismas [22,87].

Es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de átomos, dando lugar al fenómeno de difracción, lo cual hace que se genere un patrón de reflexiones que es característico para

cada material. De esta forma, es considerada como una huella dactilar de las sustancias. Dicho patrón puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg. Esta ley proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde, λ es la longitud de onda de los rayos X, n el orden de reflexión, θ el ángulo de difracción y d la distancia interplanar [80].

3.1.6.2. XRF: La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) permite la detección y cuantificación de los elementos presentes en una muestra, sin importar su naturaleza química, mediante la emisión de rayos X secundarios característicos de cada tipo de átomo.

Para que ocurra el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. Esto sucede cuando un fotón altamente energético, proveniente de una radiación de rayos X, interactúa con la materia. Luego, los átomos absorben esta energía, y un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado.

Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenarán el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X secundarios. Precisamente, este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón emitido tendrá una energía específica igual a la

diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento [12].

3.1.6.3. *IR*: La espectroscopia infrarroja (IR) se fundamenta en la absorción de luz infrarroja por moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz infrarrojo cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional. Por medio de esta técnica es posible ver las flexiones de los enlaces O-Si-O, OH y Si-OH, en el rango de número de onda comprendido entre 400-4800 cm^{-1} [11, 50].

3.1.6.4. *Adsorción de N_2 para determinación de área superficial BET*: Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizan con el objeto de estudiar las propiedades texturales (superficie específica, volumen de poro, superficie externa y distribución de tamaños de poro, entre otros) de los sólidos obtenidos [49,87].

3.1.6.5. *TPD- NH_3* : La determinación de la acidez y distribución de la misma en las zeolitas se hace por Desorción Térmica Programada de Amoniac (TPD- NH_3). El fundamento de la técnica consiste en tratar el catalizador con amoniac que se adsorbe en sus centros ácidos accesibles, y someterlo a continuación a una rampa de calentamiento controlada. La desorción de la base al calentar, se efectúa en función de la fuerza de los centros ácidos presentes en el sólido. La selección de amoniac como molécula sonda, se realiza por sus características fuertemente básicas, que permiten su adsorción en la totalidad de centros ácidos tipo Brönsted presentes. Incluso siendo débiles, debido al reducido tamaño de la molécula, es posible su acceso en el interior de los microporos de las zeolitas [49].

3.1.6.6. *FESEM*: La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés), se utiliza para determinar la morfología de los cristales mediante una imagen magnificada de su superficie para muestras con tamaños de cristal mayores a $1\mu\text{m}$ [49].

La microscopía SEM se fundamenta en la irradiación con un haz de electrones, que interactúan con la superficie de la muestra, produciendo señales ocasionadas por el impacto, las cuales son registradas por un detector. Dicha señal genera electrones secundarios o retrodispersados (SE ó BSE, por sus siglas en inglés). Los SE proveen información de la textura y rugosidad de la muestra ya que provienen directamente de la superficie del material debido a su baja energía (3-5 eV). Los BSE además de poseer información de la topología del material, proveen información acerca de su composición. Las dos clases de electrones generados son captados por los detectores, generando una señal digital para construir una imagen.

3.1.6.7. *TPR-H₂*: Los experimentos de Reducción a Temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) permiten conocer los distintos tipos de sitios reducibles presentes en la superficie del catalizador, de acuerdo a las distintas temperaturas de reducción, y permite estimar la cantidad relativa de cada una de estas especies, de acuerdo al área bajo la curva de consumo de H₂.

3.1.6.8. *DRS*: La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) en el UV-Vis, es empleada para la caracterización estructural de materiales, ya que proporciona información sobre el entorno, coordinación y diferentes estados de oxidación, de las especies metálicas en superficie. Esto se da siempre y cuando, los sitios metálicos presenten transiciones electrónicas entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible.

3.2. PIRÓLISIS

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno u otros agentes gasificantes, generando cantidades variables de gas (CO y H₂, entre otros), líquido (aceites y alquitranes) y residuo carbonoso o “char”. El rango de temperaturas empleado, oscila entre 150-900 °C, donde a medida que ésta aumenta, van ocurriendo reacciones químicas específicas (ver

Tabla 1.). Fundamentalmente, este proceso busca la eficiencia energética mediante la generación de compuestos químicos secundarios y calor.

Tabla 1. Reacciones químicas generadas a partir del aumento de la temperatura en la pirólisis.

Temperatura (°C)	Reacción Química
100-120	<i>Deshidratación</i>
250	<i>Desoxigenación y desulfuración.</i> Disociación molecular de agua y dióxido de carbono. Comienza la liberación de sulfuro de hidrógeno.
340	<i>Rotura de enlaces en los compuestos alifáticos.</i> Comienza la liberación de metano y otros compuestos alifáticos ligeros
380	<i>Fase de carbonización.</i> Concentración de carbón en los residuos
400	<i>Rotura de enlaces C-N y C-O.</i>
400-600	<i>Descomposición de los materiales bituminosos.</i> Generación de aceites y alquitranes. Carbonización de baja temperatura.
600	<i>Craqueo de los materiales bituminosos.</i> Generación de hidrocarburos gaseosos de cadena corta e hidrocarburos aromáticos (derivados del benceno).
> 600	<i>Dimerización de las olefinas (etileno) a α-butileno; conversión del etileno a ciclohexano y generación de compuestos aromáticos volátiles.</i>

Mediante la variación de la velocidad de calentamiento en el pirolizador, se puede modificar la relación entre aceite condensable y gas no condensable (a mayor velocidad mayor producción de gas). Actualmente, el aceite condensable es la parte más problemática del proceso de pirólisis, en cuanto a su aplicación. El gas de pirólisis se emplea como combustible para el propio reactor de pirólisis o como sustituto de combustible fósil [24].

3.2.1. PIRÓLISIS DE LLANTAS

Entre las posibles vías de valorización de las llantas de desecho está la pirólisis, en la que las llantas se reducen a unas corrientes gaseosas de aceite condensable, residuo carbonoso y metal. En el proceso de pirólisis se calientan los trozos de neumático a temperatura moderada (400-800 °C) en ausencia de oxígeno o con una cantidad limitada del mismo. La degradación térmica de este material hace que los elementos orgánicos volatilizables (principalmente cadenas de caucho) se descompongan en gases y líquidos, y los elementos inorgánicos (principalmente acero y negro de carbono no volátil) permanecen como residuo sólido. Los gases pirolíticos están compuestos mayoritariamente por metano, butenos y butanos, junto con otros hidrocarburos ligeros, y contienen CO, CO₂, y H₂S en baja proporción. Los gases tienen un aceptable poder calorífico (68-84 MJ/m³) [65]. Mientras los sólidos pirolíticos se desintegran fácilmente en polvo de carbono, cordones de acero y filamentos.

Actualmente en el proceso de pirólisis de llantas, para que la operación resulte rentable es necesario valorar tanto la corriente gaseosa como la fracción líquida, aunque el mayor margen de valorización esté en el negro de carbono pirolítico. Los productos obtenidos mediante pirólisis y sus características dependen de la fuente de alimentación, las condiciones experimentales y de las características específicas del sistema empleado (tamaño y tipo de reactor, eficiencia de la transferencia de calor, tiempo de permanencia). Se ha observado, una relación

inversamente proporcional entre el tamaño de las partículas de neumático y la conversión pirolítica. Así como, la temperatura de degradación máxima del mismo tipo de caucho, bajo idénticas condiciones depende de la composición de la llanta empleada [78,85].

3.3. ANTECEDENTES

La pirólisis ha sido empleada en muchas aplicaciones a nivel industrial para la producción de biocombustibles por ejemplo, debido al crecimiento en la demanda de nuevas fuentes renovables de energía. Guo y col. [106] determinaron que algunos de los productos de pirólisis de bio-combustibles son gases como CO₂, algunos alcoholes como metanol y fenoles. Por su parte, Tsai y col. [104] obtuvieron productos importantes de la pirólisis de la paja de arroz, del bagazo de azúcar y de la cáscara de coco, tales como ácidos carboxílicos, fenoles, éteres, aldehídos y algunas especies aromáticas. Teniendo en cuenta que la variación de importantes parámetros de operación como la temperatura, rampas de calentamiento y tiempo de reacción de pirólisis, determina la distribución de los productos. Mohan y col. [19] pirolizaron residuos de agricultura como cáscaras de nuez, granos de oliva, paja y madera para la producción de biocombustibles. Productos como alcaloides, proteínas, azúcares, resinas, terpenos, glicósidos y aceites esenciales fueron obtenidos, variando parámetros como las rampas de calentamiento, y los tiempos de residencia durante la pirólisis. Xu y col. [109] transformaron ácidos carboxílicos de algunos bio-aceites en alcoholes los cuales pueden esterificarse con algunos ácidos que no fueron transformados para producir ésteres por medio de pirólisis catalítica empleando catalizadores de Mo–Ni/γ-Al₂O₃.

Algunas materias primas que son desechadas al ambiente también son propuestas como alternativas importantes en la producción de fuentes renovables de energía. Cunliffe y col. [5] pirolizaron llantas usadas para la obtención de

aceites con un gran contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos e hidrocarburos aromáticos livianos. Shah y col. [45] obtuvieron hidrocarburos polares y una baja concentración de hidrocarburos alifáticos de la pirólisis catalítica de llantas usadas mediante el empleo de Al_2O_3 y SiO_2 . Laresgoiti y col. [65] obtuvieron mediante pirólisis compuestos líquidos orgánicos de 6 a 20 carbonos, con una gran cantidad de compuestos aromáticos, compuestos nitrogenados y oxigenados. Dichos autores indicaron, que entre los hidrocarburos más abundantes presentes en el aceite, se encuentran el benceno, tolueno, xileno y el limoneno. El empleo de zeolitas ha sido satisfactorio en procesos de pirólisis para obtener productos aromáticos con un alto valor comercial. Hall y col. [103], emplearon la zeolita Y para la pirólisis de guantes de látex obteniendo compuestos aromáticos como xileno, tolueno, etilbenceno, y naftaleno.

Las primeras investigaciones utilizando zeolitas para el craqueo catalítico de plásticos se remontan a finales de la década de los 70 y principios de los 80 [108]. En ellos se empleaba como catalizador la zeolita X, que se venía utilizando en los reactores de FCC desde 1962 permitiendo obtener en el craqueo de polipropileno productos más saturados, que otros sistemas empleando sistemas como la sílice y la alúmina.

P. Fejes y col. [73] estudiaron las sustituciones isomórficas de los átomos de Fe y Ti en las zeolitas ZSM-5 empleando la técnica de sol-gel y las consecuencias estructurales de dichas modificaciones analizadas por Difracción de Rayos-X, ^{29}Si MAS-RMN, XPS y espectroscopia FT-IR. En el año 2000 fue propuesto un método de síntesis hidrotérmica para la zeolita ZSM-5 con tamaños de partícula entre 10-100 nm, libre de cationes alcalinos y empleando como precursores isopropóxido de aluminio, tetraetilortosilicato e hidróxido de tetrapropilamonio como agente director de la estructura, por R. Van Grieken y col. [91]. Por otra parte, J.M. Rodríguez [49] en su tesis de doctorado sintetizó zeolitas ZSM-5 para aplicarlas en el craqueo de poliolefinas. En el manuscrito, se describen diversos métodos de preparación en los que se obtienen zeolitas de elevado tamaño de cristal, así

como materiales nanocristalinos, empleando presión autógena y temperatura elevada, y presión atmosférica a baja temperatura.

B. Shen y col. [7] desarrollaron un estudio con una zeolita tipo Y ultraestable en la pirólisis de llantas usadas, determinando como productos de reacción benceno, tolueno, etilbenceno, limoneno e hidrocarburos poliaromáticos. De acuerdo con sus resultados el uso de este catalizador aumenta el rendimiento de la fracción gaseosa y disminuye la líquida. Adicionalmente, W. Qu y col. [102] sugieren además del uso de la zeolita ZSM-5 como catalizador, mezclarlo con LBO (lubricant base oil) para aumentar los rendimientos del reactor hacia moléculas con $C \leq 12$. Por su parte, Y.J. Zambrano [110] en su tesis de grado, sintetizó una zeolita tipo MFI modificada con Ni por el método de sol gel, encontrando que los sólidos obtenidos con menos cantidad de Ni (0.1 mol) y mayores tiempos de reacción (6-9 días), presentan mayor cristalinidad, mayor área superficial interna y externa, morfología definida (cristales hexagonales alargados) y mayor cantidad de metal en la estructura.

Una nueva forma de sintetizar zeolitas ha sido reportada por Karami y col. [18] donde se propone la síntesis de la zeolita Y, sin necesidad de la formación del gel y la agitación, mediante un procedimiento que mantiene la mezcla estática. M. Arabiourrutia y col. [57] desarrollaron varios ensayos empleando zeolitas HY, HZSM-5 y HBeta como catalizadores en un reactor de lecho fijo, encontrando que estos materiales logran reducir 50 °C la temperatura de la pirólisis catalítica y producen un importante aumento en la producción de gases y aromáticos ligeros. D. Divakar y col. [17] trabajaron en la oxidación catalítica de tricloroetileno (TEC) sobre zeolitas, ZSM-5 y Beta, modificadas con hierro empleando diferentes procedimientos de preparación del catalizador: intercambio iónico en medio acuoso, intercambio iónico en estado sólido e impregnación. Los autores encontraron que la adición de Fe, resultó en un incremento de la actividad de la zeolita, respecto al material no modificado, debido a una mejor distribución de especies de hierro monoméricas las cuales son activas en la oxidación de TEC.

Las zeolitas también han sido modificadas con el fin de aumentar considerablemente sus propiedades catalíticas en otras reacciones. Es así como, Gao y col. [41] modificaron la zeolita B-ZSM-5 (Zeolita H-ZSM-5 átomos de boro) incorporando titanio (zeolita Ti-ZSM-5), para la hidroxilación catalítica de fenol, reportando un alto rendimiento. Xu y col. [11] sintetizaron la zeolita Ti-ZSM-5 a partir de la zeolita H-ZSM-5 para llevar a cabo la epoxidación de estireno con altos porcentajes de conversión (~75%). Metales como Al y Fe han sido incorporados a la zeolita H-ZSM-5 para llevar a cabo la conversión catalítica de etanol a hidrocarburos como eteno y algunos aromáticos, como ha sido reportado por Machado y col. [69]. Por otra parte, Marturano y col. [74], han sintetizado la zeolita modificada con hierro, Fe-ZSM-5, para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno, empleando diferentes métodos de síntesis con agentes reductores y ligandos complejantes tales como ácido ascórbico, hidrazina y ácido cítrico para localizar especies de Fe en los sitios de intercambio de iones. Bitter y col. [48] sintetizaron esta misma zeolita para la reducción catalítica selectiva de NO a través de isobutano, encontrando que algunas especies de Fe como el Fe_2O_3 bloquean microporos de la zeolita H-ZSM-5 para la absorción de hidrocarburos. Pérez y col. [44] sintetizaron la zeolita Fe-ZSM-5 observando diferentes especies de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}). Durante el tratamiento con vapor, observaron la hidrólisis de enlaces Al-OH y Fe-OH, obteniendo una disminución de la fuerza y densidad de sitios ácidos en la zeolita.

4. METODOLOGÍA

4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1.1. PRIMERA ETAPA: Síntesis de las zeolitas

Las zeolitas fueron obtenidas empleando los siguientes reactivos: hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 40%p/p de Merck), Tetraetilortosilicato (TEOS, >99% de Alfa Aesar), Isopropóxido de Aluminio (IPA, Merck), Nitrato de Aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck), Nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck), Tetrabutóxido de Titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, 97% de Sigma-Aldrich), Acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, Sigma-Aldrich), Etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})$, Merck) y agua desionizada Milli-Q.

4.1.1.1. Zeolita ZSM-5

Se preparó un gel de síntesis de composición molar Al_2O_3 : 60 SiO_2 : 11 TPAOH: 1500 H_2O . Para ello se mezclaron 2.11 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5N) o 1.15 g IPA (ZSM-5I) con 15 g de TPAOH y 54 g de agua. Una vez se obtuvo una solución traslúcida se adicionaron 35 g de TEOS.

Después de envejecer por 40 horas, se cristalizó el gel a presión atmosférica bajo reflujo, a una temperatura de 90 °C durante 200 horas [49]. El sólido resultante fue separado por filtración a gravedad, lavado con abundante agua (hasta pH neutro), secado a 110 °C por 12 horas y calcinado a 550 °C durante 8 horas.

4.1.1.2. Zeolitas ZSM-5 modificadas con Fe y Ti.

Las zeolitas [Fe]-ZSM-5 y [Ti]-ZSM-5 fueron preparadas a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como precursor de aluminio y con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y un complejo de $\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$ -acac en soluciones acuosas, como fuentes de aluminio, que fueron mezcladas con TPAOH. Posteriormente, el TEOS se adicionó hasta la obtención de geles con la siguiente composición: 60 SiO_2 : 0.96-0.985 Al_2O_3 : 0.015-0.04 Fe_2O_3 : 11 TPAOH: 1500 H_2O y 30 SiO_2 : 0.97 Al_2O_3 : 0.03 TiO_2 : 11 TPAOH: 1500 H_2O [31]. Se sintetizaron tres zeolitas con diferentes cantidades totales de hierro, siendo 0.19,

0.11 y 0.06 en porcentaje másico, denominadas [Fe]ZSM-5N₁, [Fe]ZSM-5N₂ y [Fe]ZSM-5N₃, respectivamente.

Después de envejecer, se pre-cristalizó a presión atmosférica en un balón de fondo redondo y reflujo, a una temperatura de 90 °C durante 200 horas y se cristalizó bajo condiciones más fuertes, en una cápsula de teflón dentro de un autoclave de acero inoxidable a presión autógena y 170 °C durante 40 horas. El sólido resultante fue separado por filtración, lavado, secado a 110 °C por 12 horas y calcinado a 550 °C durante 8 horas.

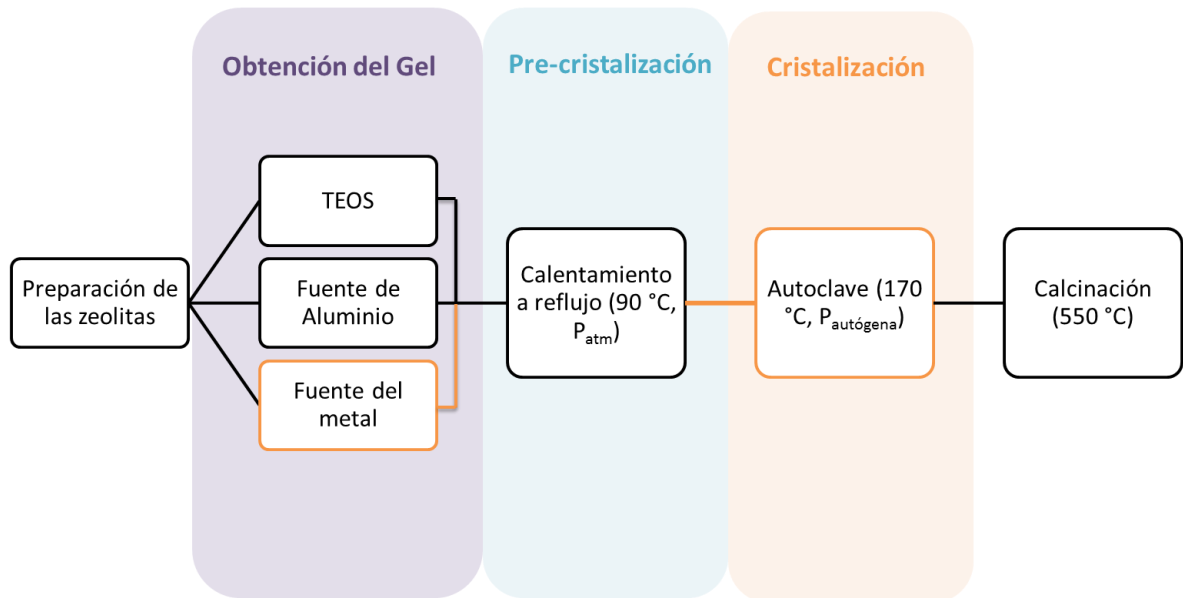


Figura 7. Esquema general de la preparación de las zeolitas obtenidas.

El cálculo de los rendimientos de síntesis para todas las zeolitas obtenidas fue realizado con la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{m_z}{m_{SiO_2} + m_{Al_2O_3}} * 100 \quad (1)$$

Donde, m_z es la masa de final de la zeolita después de la calcinación, m_{SiO_2} y $m_{Al_2O_3}$ las masas de sílice y alúmina adicionadas durante la preparación de los gels de síntesis.

4.1.2. SEGUNDA ETAPA: Caracterización de las zeolitas

Los sólidos obtenidos fueron analizados empleando las diferentes técnicas, que serán enumeradas a continuación, con el propósito de determinar características tales como: Identificación estructural, pureza, morfología, tamaño de partícula, área superficial, composición química y propiedades ácidas de los materiales.

4.1.2.1. *XRD*: Las mediciones se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci; ubicado en el laboratorio de difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander (UIS), sede Guatiguará - EDI 104; bajo las siguientes condiciones: Voltaje: 40 kV; Corriente: 30 mA; Rendija de Divergencia: 0.6 mm; Rendijas Soller Primario: 2.5°; Muestreo: 0.01526° 2theta; Rango de Medición: 5-50° 2theta y 10-90° 2theta; Radiación: CuK α 1; Filtro: Níquel; Detector: Lineal LynxEye; Tipo de barrido: A pasos y Tiempo de muestreo: 1 segundo y 0.4 segundos. Para el análisis de los difractogramas se utilizó el programa Search-match.

4.1.2.2. *XRF*: El análisis cuantitativo se realizó empleando curvas de calibración mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4 kW marca BRUKER modelo S8 TIGER, ubicado en el laboratorio de difracción de Rayos X, sede Guatiguará - EDI 104. Con un detector de Centelleo (elementos pesados) y Flujo (elementos livianos), Fuente de rayos-X: Tubo de Rodio (Rh) y un goniómetro de alta precisión para ángulos theta y 2 theta.

4.1.2.3. *IR*: La caracterización del material por espectroscopía IR se llevó a cabo en un espectrofotómetro de infrarrojos NICOLET IS50; del laboratorio de espectroscopia, ubicado en la sede UIS-Guatiguará 203-EDI, empleando Celda Platinum ATR y Software OMNIC.

4.1.2.4. Adsorción de N₂ para determinación de área superficial BET: La determinación de la superficie específica de los catalizadores se desarrolló mediante la aplicación del procedimiento BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938) por el método de 5 puntos, empleando un equipo analizador de área superficial marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 con una presión de vacío de 100 mmHg y empleando una temperatura de 300 °C para la desgasificación de la muestra. Para la determinación del volumen de poro, se utilizó el método t-plot, basado en la adsorción de N₂ a presiones muy bajas. El cálculo del V_p, se realiza a partir de la recta obtenida al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t (espesor que depende de P/P₀, a través de la ecuación de Boer). Las mediciones se realizaron en el grupo de investigación Quirema, Universidad de Antioquia.

4.1.2.5. TPD-NH₃: Las zeolitas, fueron sometidas a un pre-tratamiento de desgasificación a 550 °C en Ar por 30 min, a fin de eliminar las sustancias adsorbidas física y químicamente en su superficie. Tras la desgasificación, se hace pasar una corriente de 5% de NH₃ en He (50 mL/min) sobre el catalizador para la adsorción a 50 °C. Después de 60 min de adsorción de NH₃, un flujo de Ar (50 mL/min) se pasó a través del reactor para eliminar débilmente el NH₃ adsorbido en la superficie. La desorción de NH₃ se llevó a cabo en el intervalo de 50-600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los análisis fueron elaborados en el laboratorio de caracterización de materiales de la Universidad Nacional de Colombia (UNAL), sede Medellín, en un aparato Micromeritics AutoChem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

4.1.2.6. FESEM: La morfología de las zeolitas se analizó en un equipo marca Joel Quanta 650 FEG equipado con un detector de energía dispersiva (EDS). En el laboratorio de Microscopía electrónica de la UIS, sede Guatiguará EDI-102.

4.1.2.7. *TPR-H₂*: El catalizador fue sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor (hidrógeno diluido en un gas inerte) fluye a través de la muestra. Los análisis se llevaron a cabo en el laboratorio de caracterización de materiales de la UNAL, sede Medellín, en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 con un detector TCD.

4.1.2.8. *DRS*: Los espectros de reflectancia difusa fueron colectados en un equipo SHIMADZU UV-2401PC, del laboratorio 315 LL-UIS, en el rango de longitud de onda 200-700 nm y un ancho de rendija de 1 nm, empleando el software UV Probe 2.21 para su análisis.

4.1.3. TERCERA ETAPA: *Evaluación de la actividad catalítica en la pirólisis de llantas*

Los materiales sintetizados fueron probados en la pirólisis catalítica *in situ* de llantas de tractor usadas. Se realizaron varios experimentos, que incluyen un blanco (pirólisis térmica), una prueba con cada catalizador modificado y dos pruebas con la zeolita ZSM-5N variando la masa de catalizador (en relación másica 1/65).

4.1.3.1. *Análisis preliminar de la llanta de tractor usada*

Antes de la evaluación catalítica la llanta fue sometida a una caracterización elemental CHNSO, en un equipo LECO modelo TruSpec Micro mediante el método ASTM D-5373-08 (Universidad de Antioquia, grupo de investigación QUIREMA). Así mismo, se le practicó un análisis semi-cuantitativo por XRF mediante el método QUANT-EXPRESS. La estabilidad térmica de la llanta fue observada mediante un análisis termogravimétrico (TGA), en un equipo TA instruments modelo 2050 (Lab. 302, EDI-UIS).

4.1.3.2. Pirólisis térmica y catalítica:

Las pruebas pirolíticas fueron desarrolladas en un reactor de lecho fijo marca CARS QUÍMICA (esquemático en la Figura 8), con unas condiciones de operación establecidas de 600 °C, 1 bar de presión, 2 horas de reacción y una masa total entre 66.4-66.9 g, empleando N₂ como gas de arrastre.

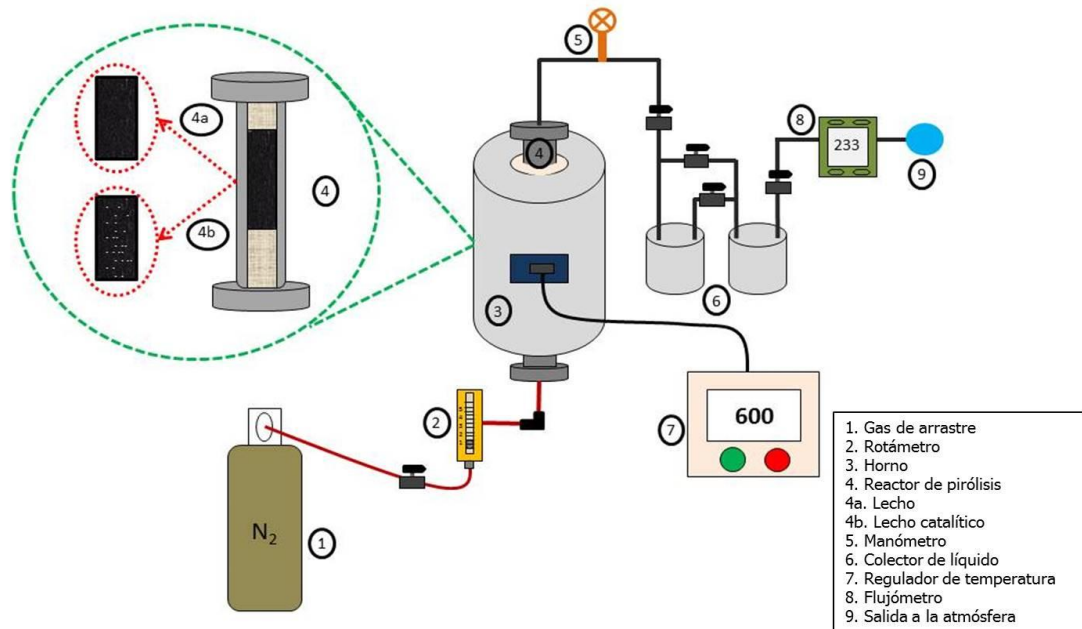


Figura 8. Esquema general del montaje empleado para la pirólisis de llantas.

El lecho fue preparado a partir de caucho de llanta triturada con un tamaño de partícula aproximado de 1 mm (Figura 8-4a.). Para el lecho catalítico, la zeolita fue molturada, cernida a través de un tamiz de 400 mesh y mezclada directamente con el caucho de la llanta (Figura 8-4b.).

La estimación de los rendimientos de reacción para cada fracción fue realizada de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Porcentaje de rendimiento de residuo sólido: } \%R_s = \frac{m_s}{M} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Porcentaje de rendimiento de líquido (aceite): } \%R_l = \frac{m_l}{M} * 100 \quad (3)$$

$$\text{Porcentaje de rendimiento de gases: } \%R_g = 100 - (\%R_s + \%R_l) \quad (4)$$

Donde, M es la masa inicial de caucho de llanta, m_s es la masa de residuo sólido final y m_l es la masa de la fracción líquida.

El aceite pirolítico obtenido presentó dos fases (una pesada y una ligera), que fueron separadas por decantación. Adicionalmente, las muestras líquidas fueron filtradas para eliminar los sólidos suspendidos, previo a la caracterización elemental e identificación de compuestos principales por cromatografía gaseosa.

4.1.3.3. Caracterización del aceite pirolítico

4.1.3.3.1. Fluorescencia de rayos X

El análisis cuantitativo se realizó empleando curvas de calibración mediante el método PETRO-QUANT2, en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4kW marca BRUKER modelo S8 TIGER y un detector de centelleo (elementos pesados) y flujo (elementos livianos).

4.1.3.3.2. Cromatografía de gases

En la identificación y cuantificación de algunos componentes presentes en el aceite pirolítico se emplearon los siguientes reactivos: Benceno (C_6H_6 , Carlo Erba Reagents, 99%), Hexano (C_6H_{14} , Honeywell B&J, 99.7%), Xileno ($C_6H_4(CH_3)_2$, BDH Laboratory reagents, 95%), Etilbenceno anhidro ($C_6H_5(C_2H_5)$, Sigma-Aldrich, 99.8%), n-Pentano (C_5H_{12} , Panreac, 98%), Heptano (C_7H_{16} , Honeywell B&J, 99,6%), Octano (C_8H_{18} , Sigma-Aldrich, 98%) e Iso-octano ($(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$, Merck, 100%).

La cromatografía de gases permite la separación de solutos a partir de una mezcla compleja de compuestos, ideal para el análisis de aceites de pirólisis. La identificación de los compuestos presentes en las dos fases del aceite pirolítico a 600 °C se realizó en un equipo AGILENT TECHNOLOGIES 7890A GC SYSTEM, acoplado a un detector de masas (MS), empleando una columna HP-5 (30 m x

0.32 mm, 1.00 μm). Así mismo, los análisis cualitativos y cuantitativos de aromáticos se llevaron a cabo en un cromatógrafo AGILENT TECNOLOGIES 7890A GC SYSTEM, equipado con un detector FID y una columna HP-5 (30 m x 0.32 mm, 0.25 μm) y un método experimental lento que permite la mejor separación de los picos (ver Figura 9).

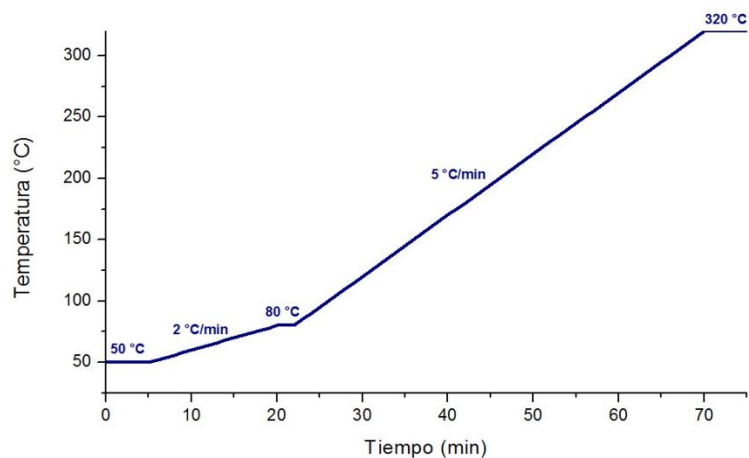


Figura 9. Programa de temperatura empleado en la cromatografía de gases. Durante la preparación de las muestras fue necesaria la filtración de los aceites y la elaboración de soluciones patrón (curva de calibración) para la cuantificación de aromáticos, etilbenceno y BTX (Benceno, Tolueno, Xilenos), presentes.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS

5.1.1. Zeolitas ZSM-5: Efecto de la fuente de aluminio

La naturaleza química de los precursores juega un rol importante en la cristalización de las zeolitas, especialmente bajo condiciones de síntesis suaves, como las empleadas en este trabajo, temperatura 90 °C y presión atmosférica. Se acepta que en general, las temperaturas bajas favorecen la nucleación, debido a que esta etapa presenta una energía de activación menor que la de crecimiento. Es por ello, que la influencia de la fuente de aluminio en las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la zeolita ZSM-5, fue evaluada mediante el empleo de nitrato de aluminio nonahidratado (N) e isopropóxido de aluminio (I). Así mismo, se prepararon tres muestras con una cantidad variable entre 0.17-0.07 % de hierro total, para estudiar el efecto de esta variable en el proceso de cristalización de la zeolita.

La Tabla 2 resume la nomenclatura de las muestras obtenidas, algunos parámetros de síntesis como precursor de aluminio, temperatura de cristalización y el rendimiento. Los resultados aquí tabulados, muestran una importante disminución del rendimiento (aprox. 58%) y la cristalinidad de la zeolita ZSM-5I respecto a la ZSM-5N. Esto se explica por la presencia de los oxianiones NO_3^- , ya que como ha sido reportado por otros autores, estas especies asisten el proceso de cristalización [49,83].

5.1.2. Zeolitas ZSM-5 modificadas con Fe y Ti

La incorporación de metales de transición a la estructura de las zeolitas tipo MFI, disminuye la cinética de formación de los cristales, comparada con los sólidos basados netamente en aluminosilicatos (ZSM-5) [66,77]. Lo que fue corroborado al realizar un ensayo preliminar para la incorporación de hierro a iguales condiciones que las descritas en el apartado anterior, $[\text{Fe}]_{\text{ZSM-5N}_0}$. Por otro lado, es conocido,

que las altas temperaturas de cristalización, aceleran el proceso de zeolitización por el cual las unidades secundarias pseudo-cristalinas se transforman en ZSM-5, mientras que a baja temperatura, cobra mayor importancia el proceso de nucleación o de formación de las unidades primarias [49].

Tabla 2. Parámetros de síntesis, cristalinidad y rendimiento de las zeolitas obtenidas después de la calcinación.

Muestra	Fuente de aluminio	T _c (°C) ^a	t _c (h)	Presión	C (%) ^b	R (%) ^c
ZSM-5N	Al(NO ₃) ₃	90	200	Atmosférica	94.4	95.1
ZSM-5I	IPA	90	200	Atmosférica	80.4	37.0
[Fe]ZSM-5N ₀	Al(NO ₃) ₃	90	200	Atmosférica	67.4	68.4
[Fe]ZSM-5N ₁	Al(NO ₃) ₃	170	40	Autógena	83.1	81.8
[Fe]ZSM-5N ₂	Al(NO ₃) ₃	170	40	Autógena	84.2	75.0
[Fe]ZSM-5N ₃	Al(NO ₃) ₃	170	40	Autógena	79.5	77.6
[Ti]ZSM-5N ₀	Al(NO ₃) ₃	170	40	Autógena	58.3	76.6
[Ti]ZSM-5N	Al(NO ₃) ₃	170	40	Autógena	95.1	82.7

^aTemperatura de cristalización, ^bCristalinidad determinada estimando el área bajo la curva entre 22-25 °2θ empleando el software DIFFRAC. EVA V. 1.4, ^cRendimiento de sólido de acuerdo a la ecuación (1).

Teniendo en cuenta estos hechos, se propuso llevar a cabo una síntesis en dos etapas. La primera consistió en una cristalización a 90 °C y presión atmosférica, seguida por un tratamiento a 170 °C y presión autógena durante 40 horas. En este último paso, se utilizaron cápsulas de PTFE dentro de autoclaves de acero inoxidable (método estático), con el fin de favorecer el rendimiento y la

cristalinidad de los materiales modificados. Adicionalmente, con base en los resultados expuestos en la sección 7.1.1, el nitrato de aluminio fue utilizado como precursor, para promover la cristalización de las zeolitas.

Como se observa en la Tabla II, las zeolitas modificadas con metales de transición (Fe y Ti) y sintetizadas a condiciones drásticas de reacción (170 °C y presión autógena), presentan un grado de cristalinidad cercano al obtenido para las ZSM-5 no modificadas y preparadas a baja temperatura. Esto significa que la implementación del segundo paso, fue válido para superar el inconveniente de la baja cristalinidad de las zeolitas modificadas. Mientras no se aprecia un claro efecto del contenido de hierro en la cristalinidad de las zeolitas, si es destacable la alta cristalinidad de la zeolita modificada con titanio. Esto parece estar relacionado con la prolongación de la etapa de pre-cristalización, ya que existe una notoria diferencia entre la cristalinidad de la muestra [Ti]ZSM-5N₀ que se realizó bajo las mismas condiciones de síntesis de los materiales modificados con Fe y [Ti]ZSM-5N que tuvo un mayor tiempo de pre-cristalización (400 h). No obstante esta hipótesis queda pendiente por verificación.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS

5.2.1. XRD

La naturaleza cristalina de los productos formados se estudió por XRD. Los difractogramas de las zeolitas ZSM-5N y ZSM-5I, calcinadas a 550 °C por 5 horas se muestran en la Figura 10. El perfil XRD de estas muestras es muy similar al de la estructura puramente silíceo (Silicalita-1) y al del aluminosilicato tetrapropilamonio característico de la zeolita ZSM-5 antes de la calcinación, lo cual confirma la obtención de estructuras tipo MFI. El difractograma de la ZSM-5I concuerda con la ZSM-5N, indicando que la fuente de aluminio no tiene un efecto evidente sobre la estructura cristalina de la muestra. Sin embargo, para la muestra ZSM-5I se observa una clara ampliación de las reflexiones y una disminución en la

intensidad de los picos, atribuible a la presencia de cristales de pequeño tamaño y/o a la baja cristalinidad de la muestra (Tabla II).

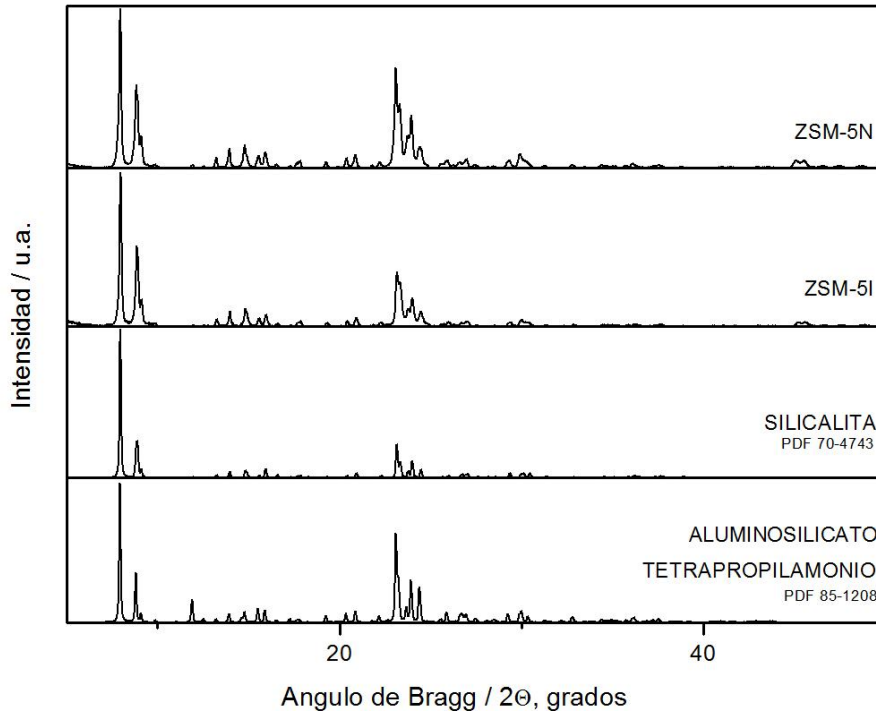


Figura 10. Perfiles de difracción de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas después de calcinar a 550°C, silicalita y aluminosilicato tetrapropilamonio.

Las zeolitas modificadas con Fe y Ti presentan una coloración blanca, incluso después de la calcinación, lo que es el primer indicativo de la inserción del metal en la estructura de la zeolita.

Los perfiles XRD de las muestras con cantidades variables de Fe presentan picos característicos para la estructura MFI, pero con una cristalinidad ligeramente menor comparada con la ZSM-5N (Figura 11). Mientras no se observaron picos correspondientes a algún tipo de óxido de hierro en cualquier forma cristalina, lo cual soporta la idea de la posible incorporación del Fe dentro de la estructura. Sin desestimar el hecho, de que la concentración de hierro en las muestras impide sea

detectada por XRD. No obstante, la presencia de Fe fue confirmada por XRF, como se presentará más adelante.

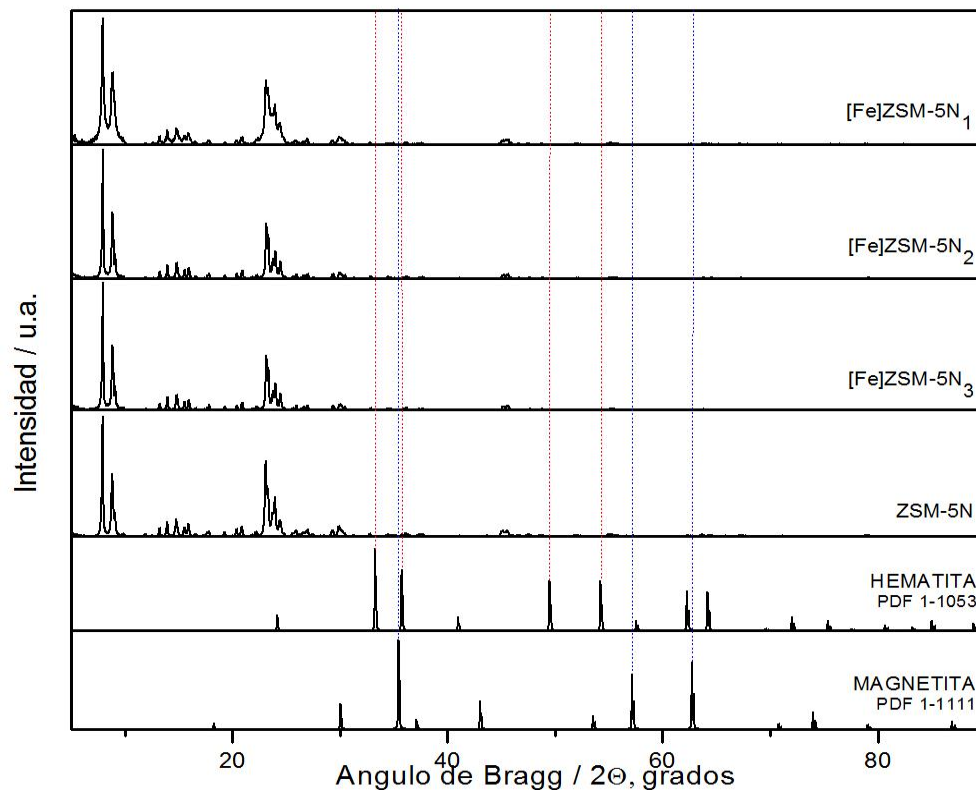


Figura 11. Perfiles de difracción de las zeolitas ZSM-5 modificadas con Fe, Hematita (α -Fe₂O₃) y Magnetita (Fe₂O₄).

Así mismo, en el difractograma de la zeolita [Ti]ZSM-5N no se aprecian reflexiones relacionadas con las fases anatasa y/o rutilo del TiO₂ (Figura 12). El perfil experimental de esta muestra fue comparado con el patrón de la zeolita TS-1 encontrando una buena correlación entre ambos, lo cual igualmente sustenta la posible inserción del Ti en la red zeolítica.

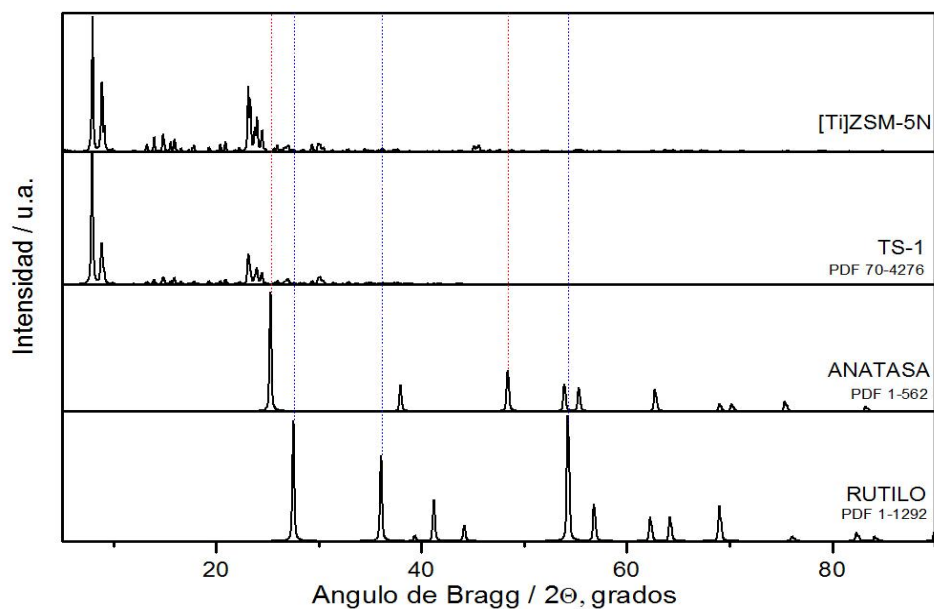


Figura 12. Perfiles de difracción de la zeolita [Ti]ZSM-5 calcinada, TS-1, Anatasa (TiO₂) y Rutilo (TiO₂).

5.2.2. XRF

La composición elemental de los sólidos analizada por XRF, se encuentra expresada en forma porcentual (máscica) y como relación molar en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados del análisis elemental por XRF de las muestras calcinadas

Muestra	Si (%)	Al (%)	M (%)	Si/Al+M ^a	Si/Al+M ^b
ZSM-5N	36.5	1.1	-	32.4	30.0
ZSM-5I	40.7	1.0	-	40.7	30.0
[Fe]ZSM-5N ₁	41.0	1.5	0.17	24.3	24.8
[Fe]ZSM-5N ₂	41.9	1.6	0.11	24.6	29.7
[Fe]ZSM-5N ₃	41.9	1.4	0.07	28.9	29.4
[Ti]ZSM-5N	42.4	1.4	0.14	27.4	29.9

^aRelación molar experimental, ^bValor nominal.

Entre los materiales basados netamente en aluminio y silicio, solo la muestra ZSM-5N exhibe una relación molar (32) cercana a la composición del gel. Dicho valor es ligeramente superior en comparación con el valor nominal, debido probablemente a los diferentes tratamientos (lavado, secado y calcinación). Entre tanto la zeolita ZSM-5I presenta una relación Si/Al mucho mayor, 40.7, lo cual no es justificable en estos términos. Luego, este resultado indica que en ausencia de oxianiones NO_3^- , la incorporación del aluminio en la estructura de la zeolita se dificulta [49]. De forma similar, los resultados de fluorescencia de rayos X, muestran que los materiales modificados con metales de transición presentan una relación molar Si/Al+M menor a la nominal, lo cual sugiere que la incorporación del aluminio para estos materiales es más compleja.

5.2.3. IR

Los espectros de infrarrojo y la asignación de cada una de bandas para las muestras sintetizadas se presentan en la Figura 13 y Tabla 4, respectivamente. Puede apreciarse claramente en todos los espectros, la banda correspondiente a la vibración atómica característica de las unidades pentasil que forman la estructura MFI, la cual aparece a 550 cm^{-1} , junto con la señal alrededor de 1220 cm^{-1} , asociada con el estiramiento asimétrico externo $-\text{Si-O-Si}-$ [38,76]. La presencia de estas bandas, es indicativa de la considerable cristalinidad de las muestras obtenidas, ya que esta no aparece en los espectros de una sílice amorfa. Así mismo, la disminución en la intensidad de dichas señales se asocia con una reducción en el tamaño de los cristales o dominios cristalinos zeolíticos, y por ende con un incremento en la proporción de superficie externa de las partículas sólidas. Un menor tamaño de cristal, o una mayor proporción de superficie externa, implica una menor cantidad de unidades pentasil completas en el interior de la estructura, ya que las situadas en el borde de la partícula estarán incompletas y presentarán defectos, provocando que la banda característica en el espectro IR de la muestra sea menos intensa [2].

Tabla 4. Bandas principales de vibración de los espectros IR experimentales.

Grupo	Doble anillo de 5 miembros	Acoplamiento Si-O-T	Si-O	Doble anillo de 5 miembros	T-O
Vibración	Estiramiento asimétrico externo (V_{as})	Estiramiento asimétrico interno	Estiramiento simétrico externo (V_s)	Estiramiento simétrico externo	Flexión externa del SiO_4 y el AlO_4
Muestra					
ZSM-5N	1220.10	1066.94	796.04	544.59	433.17
ZSM-5I	1220.74	1066.49	798.67	548.29	433.43
[Fe] ZSM-5N ₁	1221.22	1069.30	799.57	548.16	436.64
[Fe] ZSM-5N ₂	1216.63	1069.90	798.73	547.11	436.92
[Fe] ZSM-5N ₃	1218.33	1073.45	800.29	548.18	436.95
[Ti] ZSM-5N	1219.28	1069.35	797.03	541.47	432.98

La presencia de otras bandas en los espectros, además de las anteriormente descritas, son típicas de materiales aluminosilíceos. De manera que, las señales bien definidas en 796 cm^{-1} y las de la región de $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ son características de $v_s(\text{T-O})$ y $v_{as}(\text{T-O})$ [16,97]. La banda bien definida en 1634 cm^{-1} se atribuye a una vibración de flexión del grupo O-H [66,107].

Lo anteriormente descrito indica que todos los materiales sintetizados presentan una estructura organizada tipo MFI. Sin embargo, las muestras ZSM-5I y [Fe]ZSM-5N₃ tienen una menor cristalinidad que se atribuye a una clara disminución en la intensidad de los picos y la poca resolución de la banda a 1220 cm^{-1} . A su vez, la baja intensidad de la banda cerca de 1630 cm^{-1} en todas las muestras, es debido a que éstas no fueron transformadas a su forma ácida.

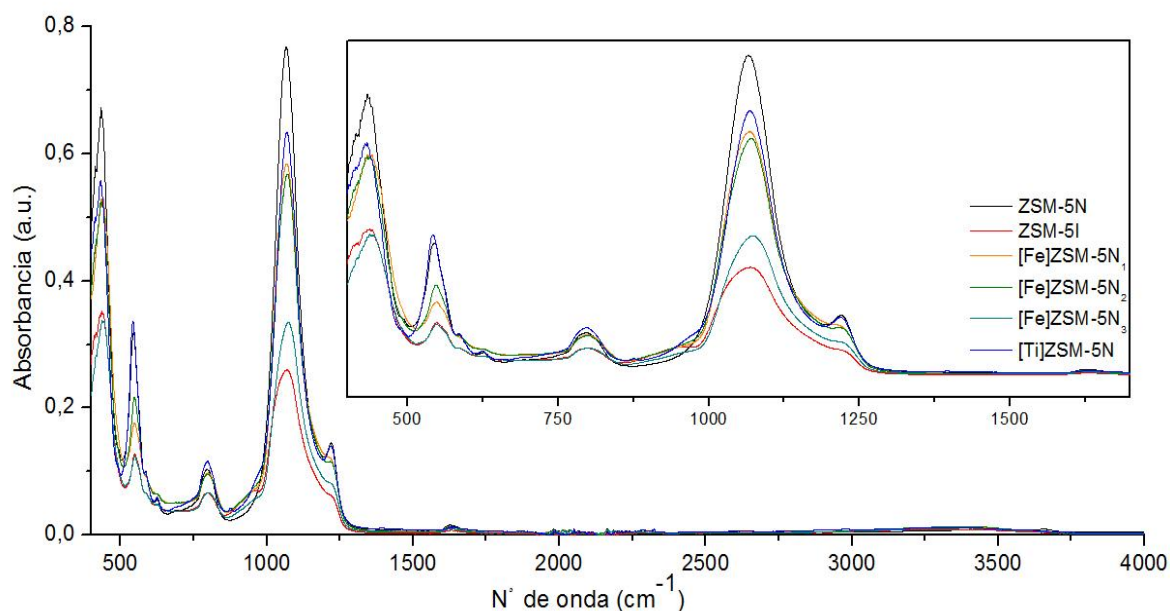


Figura 13. Espectros IR de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas después de calcinar.

5.2.4. Adsorción de N_2 para determinación de área superficial BET

Los resultados de área superficial y volumen de poro son presentados en la Tabla 5. De acuerdo con los patrones XRD (Figuras 9-11) de los materiales sintetizados, algunas muestras de baja cristalinidad (Tabla 2) presentan variaciones importantes en el área BET.

La muestra ZSM-5I, de baja cristalinidad (XRD), presenta un área superficial más alta comparada con la zeolita ZSM-5N. Este resultado es relacionado con un tamaño de partícula menor y/o la presencia de material amorfo. Es conocido, que la sílice amorfa exhibe un área superficial importante, luego en la muestra ZSM-5I podría estar presente este tipo de material, aportando una superficie específica suplementaria a la del material zeolítico. Del mismo modo, la ZSM-5I presenta un incremento importante en el volumen de poro comparado con la zeolita ZSM-5N. La presencia de una cantidad significativa de mesoporos determinados a partir de un volumen de poro de $0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ en ZSM-5I, debe estar relacionado con la

existencia de material no cristalino en la ZSM-5. Teniendo en cuenta que según la literatura, un sólido tipo MFI de alta cristalinidad presenta un volumen de poro aproximado de $\approx 0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$, el valor experimental obtenido para la muestra ZSM-5N ($0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$) está en satisfactorio acuerdo con este tipo de estructura [91].

Tabla 5. Área específica BET y volumen de poro de las muestras obtenidas.

Muestra	Área Superficial (m^2/g) ^a	Volumen de poro (cm^3/g) ^b
ZSM-5N	277.0	0.20
ZSM-5I	521.1	0.33
[Fe] ZSM-5N ₁	378.0	-
[Fe] ZSM-5N ₂	402.8	-
[Fe] ZSM-5N ₃	100.8	-
[Ti] ZSM-5N	-	-

^aMétodo BET; ^bMétodo t-plot.

Vale la pena resaltar que las zeolitas ZSM-5 fueron preparadas a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, y como ha sido mencionado, al disminuir la temperatura de reacción decrece la velocidad de formación de la zeolita. Luego, como la cristalización fue llevada a cabo a dicha temperatura, es posible que en la muestra denominada ZSM-5I, la cual presentó un valor importante de área superficial, las unidades primarias hayan sido obtenidas en forma discreta, sin extender el dominio cristalino. No obstante, es de crucial importancia seleccionar el tiempo de síntesis adecuado, para evitar la obtención de sólidos parcialmente amorfos o con baja superficie externa en las que ya hayan desaparecido las unidades primarias.

Respecto a las zeolitas modificadas con metales de transición, puede decirse que presentan áreas específicas BET que no tienen una tendencia clara atribuible a la cantidad del metal presente en la muestra. De esta forma, un aumento en el área

superficial, respecto a la muestra ZSM-5N puede sugerir la presencia de material amorfo (poroso) como se propuso anteriormente. Por otro lado, la reducción del área superficial en la muestra [Fe]ZSM-5N₃, 100.8 m²/g, puede ser un indicio de la presencia de especies oxidadas del Fe ocupando los poros o las cavidades de la estructura (Figura 5). Aún, se encuentra en estudio el efecto de la incorporación de metales en la red de la zeolita, ya que, es necesario obtener muestras con elevada cristalinidad que permitan hacer afirmaciones al respecto.

5.2.5. TPD-NH₃:

La acidez es una propiedad intrínseca de las zeolitas, que surge de su capacidad para aceptar un par de electrones (Sitios ácidos de Lewis) o donar un protón (sitios ácidos de Brönsted). Esto puede ser explicado con el hecho que la posición del catión tetravalente de la estructura, Si⁴⁺, es reemplazado por un catión de menor carga (Al³⁺, Fe³⁺) y esto genera una carga neta negativa en la red de la zeolita que es neutralizada por un ión positivo. Los sitios ácidos de Brönsted son atribuidos a grupos-OH, mientras que los sitios ácidos de Lewis se producen cuando la zeolita es calentada y son extraídas moléculas de agua de la estructura, como se muestra en la Figura 14 [88].

Las propiedades ácido-base de la zeolita [Ti]ZSM-5N después de la calcinación a 550 °C, fueron estudiadas por medio de la desorción de NH₃ a temperatura programada, monitoreando la evolución del NH₃ con un TCD. Los resultados de dichas pruebas son representados en la Figura 15, y sus perfiles relacionan la acidez de la muestra en términos de la cantidad de amoníaco desorbido. De acuerdo con la gráfica, el material presenta una acidez total de 0.45 mmol NH₃/g, representada fundamentalmente dos bandas de desorción que hacen referencia a la presencia de sitios ácidos de distinta fortaleza [32]. Específicamente una señal más o menos estrecha con un máximo entre 125-150 °C, clasificada como acidez débil y una banda amplia observada entre 250-300 °C de acidez mediana.

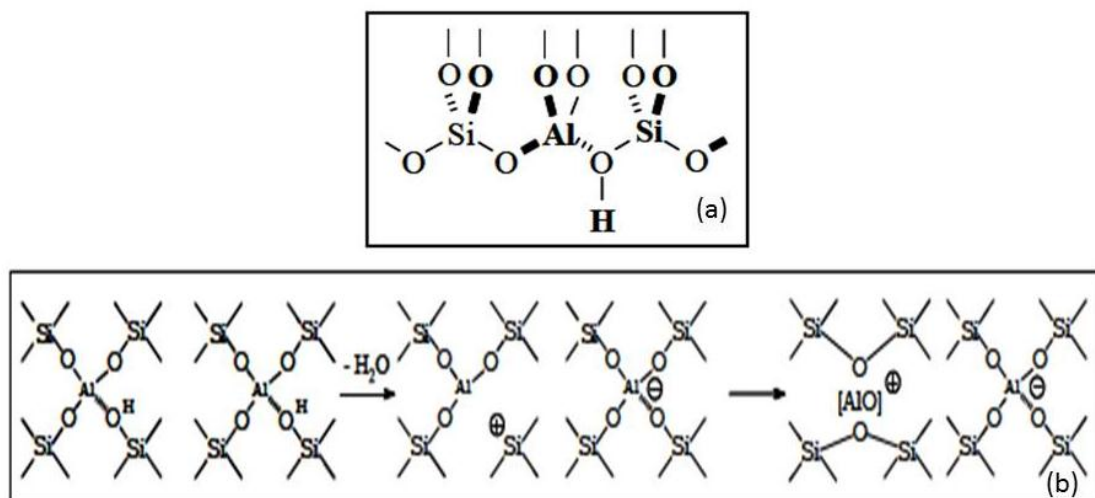


Figura 14. (a) Sitio ácido de Brønsted, y (b) formación de un sitio ácido de Lewis en una zeolita [2].

Generalmente en las curvas TPD-NH₃ de zeolitas ácidas se observan picos en dos regiones de temperatura. Estas regiones se encuentran por debajo y sobre 400 °C y son referidas como regiones de baja temperatura (BT) y alta temperatura (AT), respectivamente [30, 63]. Las bandas a AT pueden ser atribuidos a la desorción de NH₃ desde sitios fuertes de Brønsted o Lewis. Sin embargo, la asignación de picos a BT es controversial, se ha encontrado que la concentración de grupos-OH ácidos de Brønsted es proporcional al pico TPD de AT al igual que al pico de BT, esto sugiere que la aparición de picos a BT es ligado de alguna forma con la presencia de grupos silanol débilmente ácidos como sitios de sorción [14,72]. De igual manera, se ha sugerido que la presencia de especies alúmina Al(OH)₂⁺, Al(OH)²⁺ fuera de la red y algunos sitios dentro de la estructura pueden ser sitios de sorción con características de ácido de Lewis débil, que aparecen a BT [33,70].

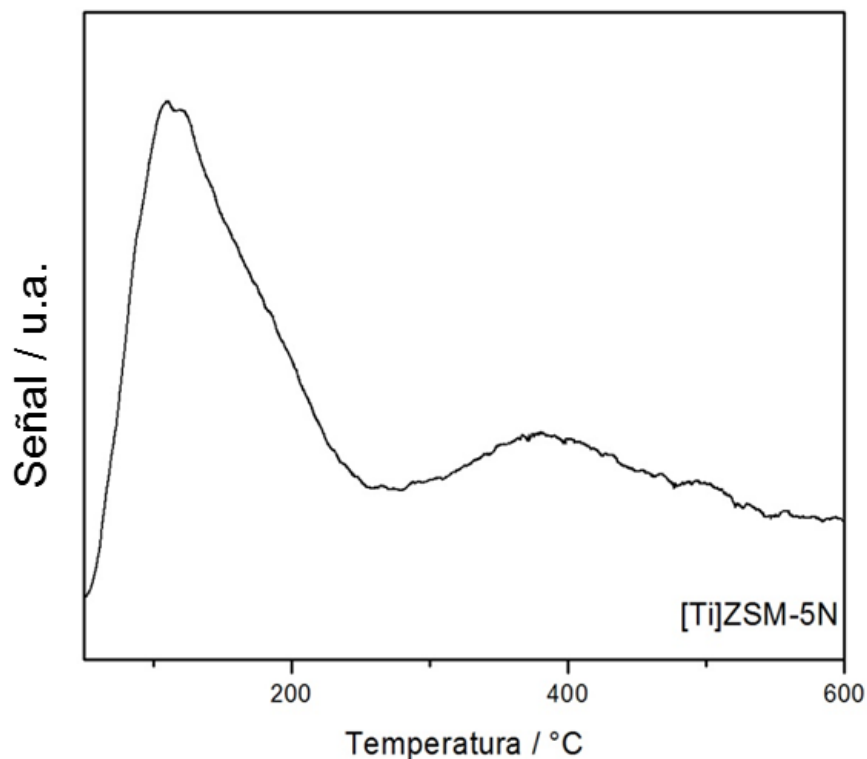


Figura 15. Gráfica TPD-NH₃ de la zeolita [Ti]ZSM-5N calcinada.

5.2.6. FESEM

La morfología cúbica típica de los cristales de ZSM-5 puede ser apreciada en las microfotografías de SEM de la Figura 16(a,b). Para la muestra ZSM-5N, se observa que estas partículas presentan un tamaño uniforme cercano a los 380 nm en promedio. Mientras tanto, en la Figura 16(b) se aprecian las microfotografías correspondientes a la muestra ZSM-5I, la cual consta de partículas pequeñas, que presentan tamaños alrededor de algunos nanómetros (prácticamente no detectables). Estas imágenes también muestran material aglomerado con caras planas, que podría estar relacionado con un componente compacto amorfo. Estos resultados confirman que el tamaño del cristal depende de la fuente de aluminio y la cantidad de aluminio incorporado en la estructura.

Los sólidos modificados con metales de transición tienen apariencias distintas. En las muestras [Fe]ZSM-5N₁ y [Fe]ZSM-5N₃ se aprecia material compacto del que sobresalen pequeños cubos a 5000X. Entre tanto, una mayor magnificación (20000X) permite ver la aglomeración de pequeños cristales (Figura 16(c)-(e)). Las muestras [Fe]ZSM-5N₂ y [Ti]ZSM-5N (Figura 16(d)-(f)), que son de notable cristalinidad, tienen una morfología mucho más homogénea con superficies conformadas por cubos, tal como se apreció en el caso de ZSM-5N.

En conclusión no se aprecia un efecto importante de la presencia de metales de transición en la morfología de las partículas.

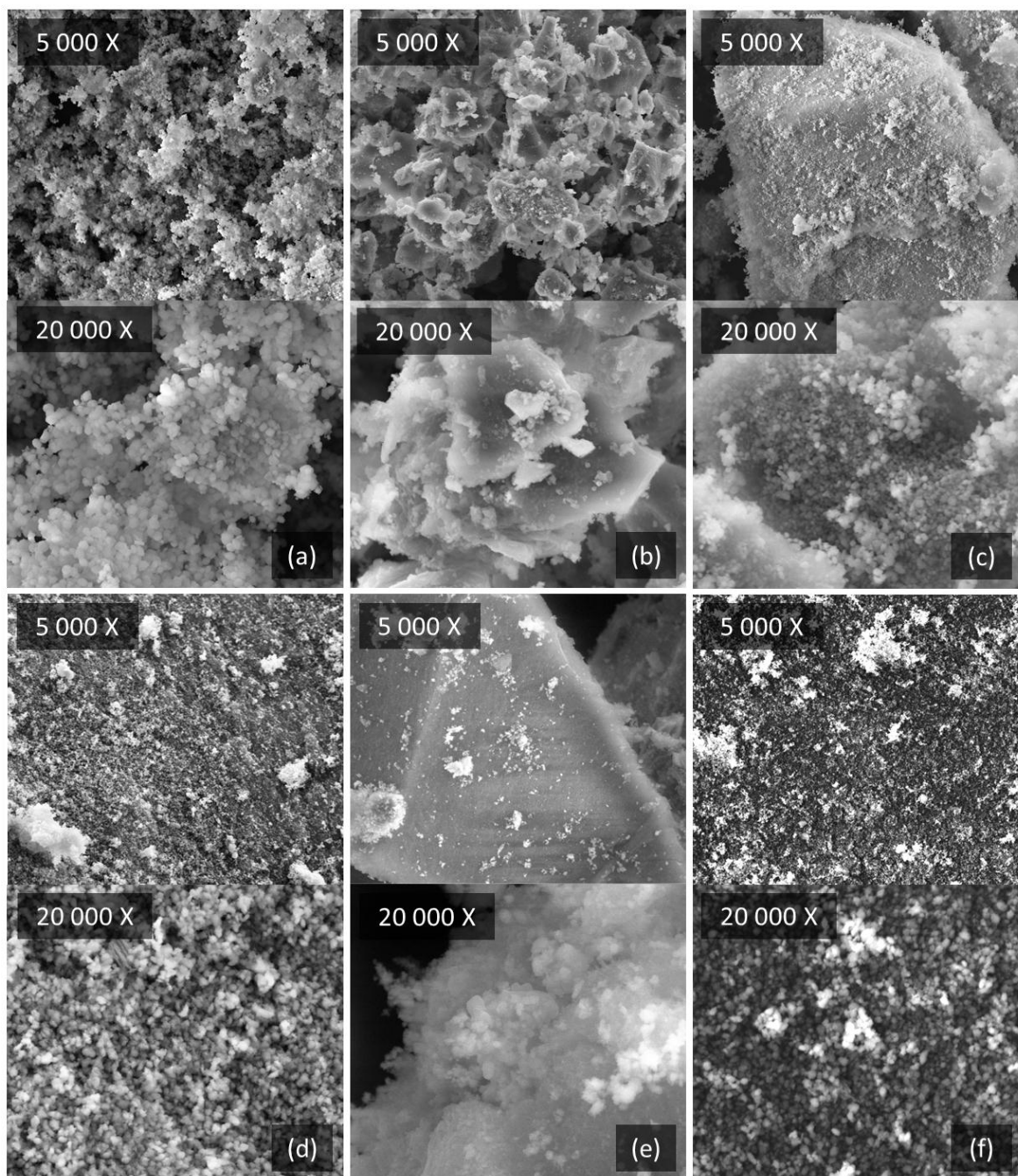


Figura 16. Imágenes FESEM de las zeolitas calcinadas a diferentes grados de magnificación: 5000X y 20000X. (a) ZSM-5N; (b) ZSM-5I; (c) [Fe]ZSM-5N₁; (d) [Fe]ZSM-5N₂; (e) [Fe]ZSM-5N₃; (f) [Ti]ZSM-5N.

5.2.7. TRP-H₂

Los experimentos TPR generalmente muestran picos de consumo de hidrógeno, en correspondencia con las temperaturas de reducción características de las especies reducibles. Donde el área de dichos picos es proporcional a la cantidad de H₂ consumido por el material en la reacción de reducción.

La Figura 17 representa los perfiles de reducción TPR-H₂ para las muestras ZSM-5N, [Fe]ZSM-5N₂ y [Ti]ZSM-5N. De acuerdo con estos resultados, para las muestras obtenidas en este trabajo, no se distingue ninguna señal de consumo de H₂. La muestra sin metal (ZSM-5N) y la [Ti]ZSM-5N, muestran un comportamiento acorde a la literatura. Sin embargo, la zeolita modificada con hierro ([Fe]ZSM-5N₂) no presenta ningún tipo de banda característica para estos materiales, lo que es atribuido a la baja cantidad del metal en el sólido.

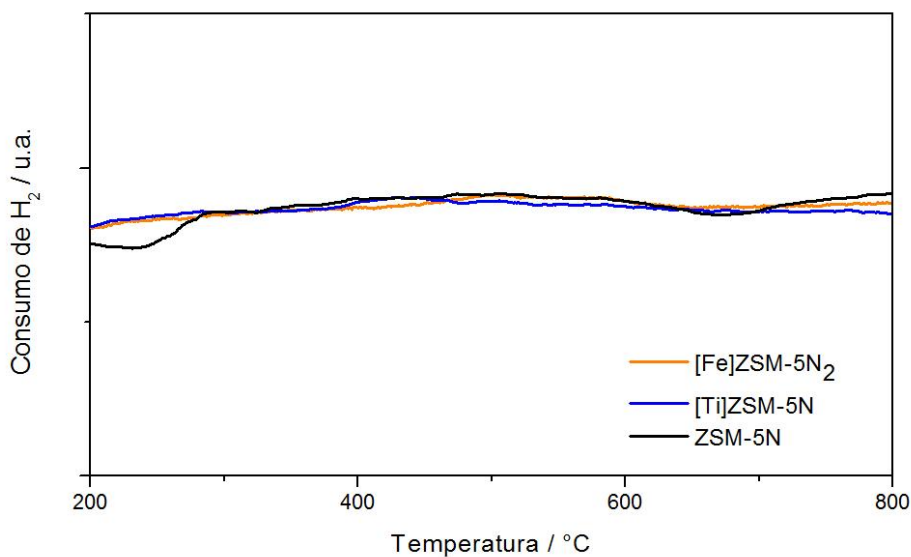


Figura 17. TPR-H₂ de las zeolitas ZSM-5N, [Fe]ZSM-5N₂ y [Ti]ZSM-5N, después de la calcinación.

Al modificar una zeolita con metales de transición, como en el caso de la muestra con Fe^{3+} , la reducción del metal se dificulta ya que el blindaje zeolítico protege a esta especie del ataque con H_2 . En este sentido, se esperaría una señal a temperaturas por encima de los 600 °C. Es asimismo reportado, que al calcinar las zeolitas para la eliminación de la plantilla (TPAOH), parte del hierro puede migrar a posiciones fuera la de red, apareciendo una banda ancha alrededor de 450 °C [35,92]. Luego, los picos del TPR de especies de hierro extra-red son relacionados con la reducción del $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ a 420 °C y $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^0$ a temperaturas mayores a 420 °C [46].

Para el TPR- H_2 del TiO_2 no se espera consumo de H_2 , aún a elevadas temperaturas, debido a que el titanio es un metal de difícil reducción [60,73,95]. De este modo, la presencia de Ti dentro o fuera de la estructura de la zeolita no genera ningún tipo de señal en el experimento TPR.

5.2.8. DRS

Al considerarse a los aluminosilicatos como materiales aislantes, por teoría de bandas, existe una gran separación entre sus bandas de valencia y conducción. Esto quiere decir que, es mínima la probabilidad de inducir transiciones electrónicas debido a la alta energía que se debe suministrar al material y por ende, observar alguna señal representativa en un espectro DRS UV-Vis. Sin embargo, al incorporar átomos de Fe y Ti, se ha estudiado que los orbitales d del metal, disminuyen la distancia energética existente, facilitando la promoción de electrones disponibles en los orbitales 2p del O hacia los orbitales d desocupados del Fe^{3+} o Ti^{4+} [52].

Se puede apreciar en la figura 18 que para la zeolita ZSM-5N no aparecen picos representativos de absorción en comparación con los materiales modificados. Como es de esperarse, los átomos de Si y Al que conforman la estructura zeolítica

no contienen orbitales d, inhibiendo la promoción de electrones desde los orbitales 2p del O.

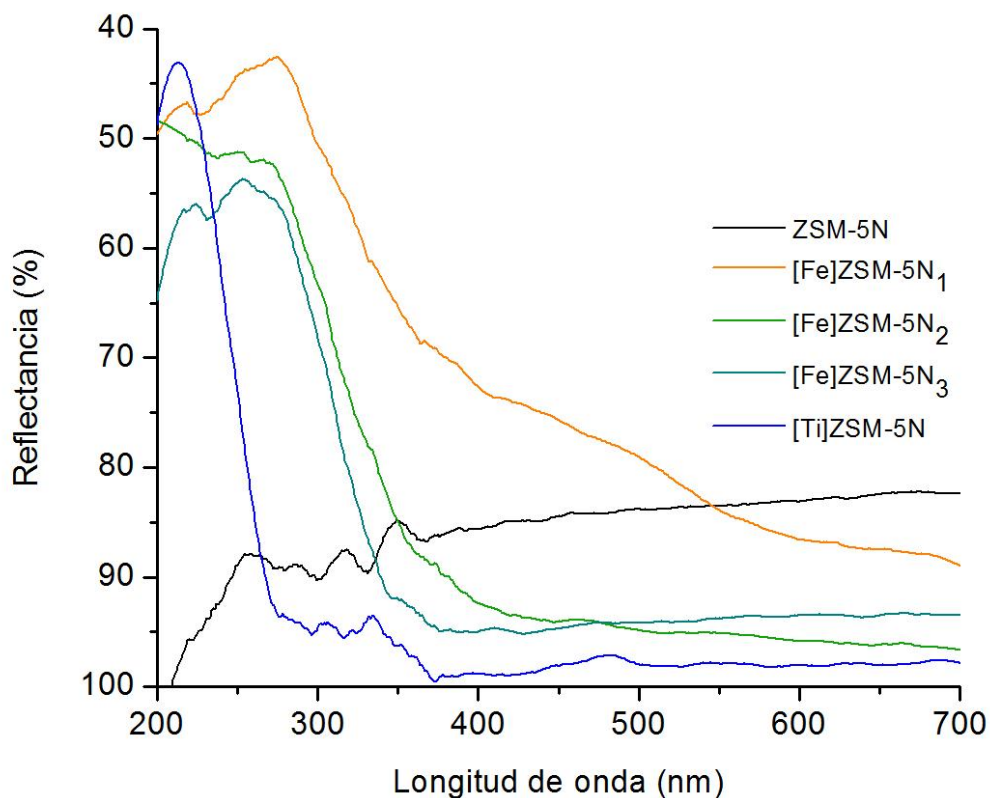


Figura 18. Espectros de reflectancia difusa de las zeolitas calcinadas.

Los espectros DRS de las zeolitas [Fe]ZSM-5N₂ y [Fe]ZSM-5N₃ muestran 2 señales en 220 nm y 255 nm, asociados a las transiciones p-d (transferencia de carga) entre el O²⁻ de la red de la zeolita ZSM-5 y los iones Fe³⁺ en coordinación tetraédrica dentro de la estructura del material [42,111]. Además, se aprecian tres hombros cerca de 365 nm, 411 nm y 467 nm correspondientes a las transiciones d-d del Fe³⁺ en un ambiente tetraédrico.

Sin embargo, teniendo en cuenta que los materiales fueron sometidos a una calcinación a 550 °C, este proceso puede inducir la migración de los iones Fe³⁺ a

posiciones extra-red de la estructura zeolítica [52]. De modo que, las dos señales representativas observadas a menores longitudes de onda pueden también, ser atribuidas a procesos de transferencia de carga correspondientes a Fe^{3+} en posiciones tetraédricas fuera de la red de la zeolita [92]. Al incrementar el contenido de Fe en el sólido ($[\text{Fe}]\text{ZSM-5N}_1$), se observa la presencia de una nueva señal en 275 nm aproximadamente, la cual es asociada a la presencia de Fe^{3+} en posiciones octaédricas dentro o fuera de la red [53]. Adicionalmente, se observó un hombro en el intervalo de 400 - 550 nm, lo cual puede relacionarse con transiciones simultáneas d-d tanto para el Fe^{3+} coordinado tetraédrica y/o octaédricamente, tanto adentro como afuera del marco.

Teniendo en cuenta que el Fe^{3+} presenta una configuración d^5 en un campo tetraédrico débil, debido al enlace directo con átomos de oxígeno, el nivel fundamental para este ión es ${}^6\text{A}_1$ y los términos de Russell-Saunders son ${}^6\text{S}$, ${}^4\text{G}$ y ${}^4\text{D}$. De manera que, se deberían apreciar 5 bandas débiles en el rango de 360-530 nm correspondientes a transiciones prohibidas ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ y ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$ (Figura 19). Dichas transiciones, no son observables después de la calcinación del material [92].

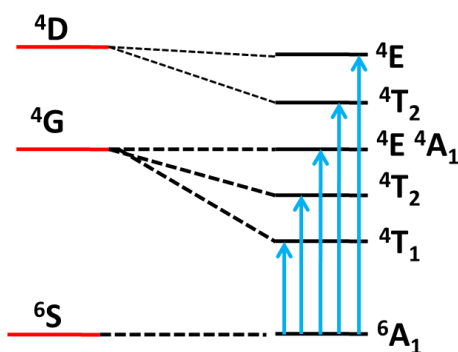


Figura 19. Transiciones electrónicas del Fe^{3+} en un campo tetraédrico débil [92].

Al igual que el Fe^{3+} , el Ti^{4+} puede incorporar orbitales d vacíos promoviendo transiciones electrónicas Ti-O, favoreciendo la absorción de radiación. Al

incorporar átomos de Ti a la estructura de la zeolita ZSM-5, se pudo evidenciar un pico representativo en 213 nm atribuido a los iones Ti^{4+} en posiciones tetraédricas dentro de la red zeolítica y una señal en 334 nm la cual fue asociada a iones Ti^{4+} ocupando posiciones octaédricas [9]. No se presentaron señales provenientes de agregados tipo hematita o anatasa durante las mediciones, confirmando los resultados de DRX.

5.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Las zeolitas preparadas se emplearon como catalizadores de craqueo en la pirólisis de llantas de tractor. Los resultados que se presentan constituyen un estudio preliminar que permitiera conocer el efecto de la presencia de estos catalizadores y sus propiedades (acidez, selectividad y presencia de sitios metálicos) en los productos de reacción.

5.3.1. Análisis preliminar de la llanta de tractor usada

Los resultados del análisis elemental realizado a la llanta empleada, por XRF y CHNSO se resumen en la Tabla 6. Se resalta la presencia de zinc, observable por XRF, así como las altas cantidades de azufre, evidente por ambos métodos. La cantidad de azufre es diferente en ambas técnicas, debido a que por XRF se hace un análisis semi-cuantitativo. Así que el análisis elemental CHNSO proporciona datos más confiables para el azufre, ya que la llanta es descompuesta completamente.

No obstante, los resultados XRF permitieron tener una idea de los demás elementos presentes en la llanta, como por ejemplo el Zn, que proviene del óxido de zinc que se emplea como acelerador y activador durante la vulcanización del caucho.

Tabla 6. Resultado de los análisis elementales realizados a la llanta.

CHNSO		XRF*	
C (%)	86.0	Matriz CH ₂ (%)	97.2
H (%)	7.55	Zn (%)	1.09
N (%)	1.68	S (%)	0.73
S (%)	1.60	Si (%)	0.66
O (%)	3.15	Al (%)	0.13
		Ca (%)	0.09
		Cl (%)	0.02

*Elementos presentes más representativos en la muestra.

5.3.2. Pirólisis térmica y catalítica

Los rendimientos de sólido, líquido y gases obtenidos en la pirólisis térmica y catalítica de las llantas a 600 °C se presentan la Tabla 7. Puede apreciarse que la fracción líquida (aceite pirolítico) es la más abundante en todos los casos. De acuerdo con Laresgoiti y col. entre 500-700 °C y a tiempos de reacción largos los rendimientos del sólido no disminuyen (Aprox. 41%), por lo cual se puede concluir que la descomposición del neumático se completa [85].

Teniendo en cuenta los rendimientos de la reacción, se aprecia una disminución de la fracción líquida al emplear las zeolitas, en correspondencia con un aumento de los gases, lo cual está en acuerdo con la actividad reportada para este tipo de materiales en reacciones de craqueo [7,62]. Por otro lado, no se observa una diferencia importante en los rendimientos para las pruebas 1 (Blanco) y 4 (empleando [Ti]ZSM-5N). Mientras con el catalizador [Fe]ZSM-5N₁, es apreciable una ligera disminución de la conversión del sólido.

Tabla 7. Rendimientos de reacción de la pirólisis de llanta de tractor.

PRUEBA		PORCENTAJE DE RENDIMIENTO (%)		
		SÓLIDO	LÍQUIDO	GASES
1	Blanco	37.1	45.5	17.4
2	ZSM-5N (1/65)	35.9	39.0	25.1
3	[Fe]ZSM-5N ₁ (1/65)	41.9	39.4	18.7
4	[Ti]ZSM-5N (1/65)	38.6	45.4	16.0

El sólido residual obtenido de la pirólisis, fue tamizado para separar el material carbonoso del caucho de llanta que queda sin reaccionar, encontrándose que aproximadamente un 70% del sólido es caucho.

5.3.3. Caracterización del aceite pirolítico

Los aceites pirolíticos obtenidos durante las pruebas presentaron dos fases, la fracción superior (mayoritaria) y la fracción inferior que representaba cerca del 10 % del volumen total (Figura 20). Se realizó el análisis a la fracción superior, ya que, además de obtenerse en mayor cantidad, es el aceite de interés para su aplicabilidad industrial debido a su composición, lo que fue comprobado por GC-MS.

La fase superior de la fracción líquida fue sometida a una caracterización elemental por XRF, como se muestra en la Tabla 8. Los resultados del análisis muestran que no existe ningún efecto de la presencia de catalizador en la cantidad de azufre obtenida, lo que no es sorprendente ya que éstos no son catalizadores de desulfuración. El análisis elemental por XRF no identifica elementos como C, H, N y O, solo se analizó la cantidad de azufre presente teniendo en cuenta que a futuro se quieren aprovechar los aceites pirolíticos como combustibles para motores de combustión interna.

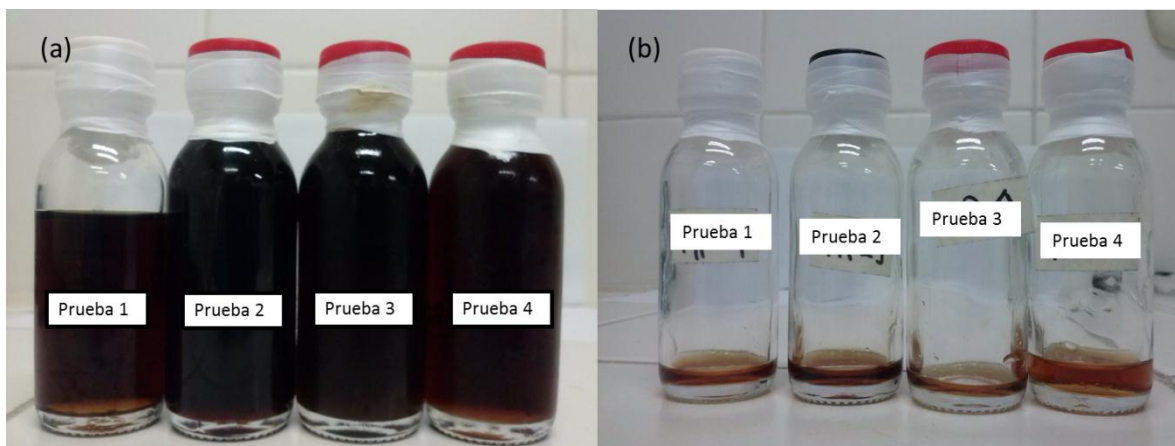


Figura 20. Aceites pirolíticos obtenidos. (a) Fracción superior y (b) Fracción inferior para cada prueba

Además, todos los aceites poseen densidades similares, a diferencia del aceite obtenido en la prueba 4, el cual tiene una densidad de 0.95 g/mL, sugiriendo que la zeolita modificada con Fe tiene un efecto en la composición del aceite.

Tabla 8. Resultados del análisis elemental por XRF y densidad de las fases superiores de los aceites obtenidos.

		XRF	
		S (%)	d (g/mL)
PRUEBA			
1	Blanco	0.63	0.80
2	ZSM-5N (1/65)	0.61	0.78
3	[Fe]ZSM-5N ₁ (1/65)	0.59	0.95
4	[Ti]ZSM-5N (1/65)	0.62	0.77

La composición química de los aceites se encuentra aún en estudio. Sin embargo, en el análisis preliminar por GC-MS del aceite obtenido en la pirolisis térmica (sin

catalizador) a 600 °C, se encontraron grandes diferencias entre las dos fases presentes. La fracción superior es rica en moléculas orgánicas constituidas mayoritariamente por anillos aromáticos alquílicos (anexo A). Mientras que, la fase inferior contiene gran cantidad de compuestos heterocíclicos y oxigenados (anexo B).

Como no se dispone de un análisis por GC-MS completo de todos los aceites, es difícil hacer alguna aseveración acerca del efecto del uso de los catalizadores en la composición. No obstante, la coloración es una primera evidencia acerca de estas diferencias (Figura 21), el aceite de la prueba 1 (Blanco) es muy similar al obtenido en la prueba 4 (empleando [Ti]ZSM-5N) como se mencionó previamente, mientras los líquidos obtenidos empleando la zeolita no modificada y con Fe (prueba 3 y 4) exhiben una coloración más oscura.

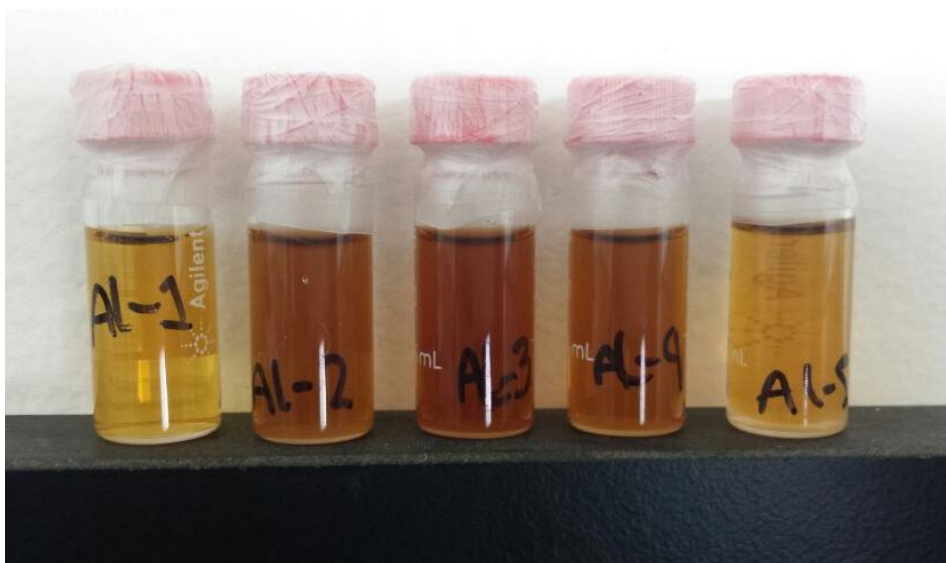


Figura 21. Aceites obtenidos después de diluir en hexano.

De acuerdo con el análisis realizado por GC-FID, fueron identificados los compuestos aromáticos principales BTX (Benceno, Tolueno y Xilenos) y etilbenceno, como se presenta en la Tabla 9. Durante este estudio preliminar, no se encontró que el empleo de los catalizadores ZSM-5, modificara la

concentración de benceno, contrario a lo observado en la cantidad de tolueno que aumenta, especialmente en la prueba 4. Los xilenos totales no pudieron ser cuantificados ya que existe un solapamiento de los picos de etilbenceno, p-xileno y m-xileno, debido a que los tres compuestos exhiben puntos de ebullición similares, 136, 137 y 139.3 °C. De manera que, la columna no alcanza a hacer una buena separación de estos compuestos. Igualmente, la búsqueda de octano, iso-octano y pentano, empleando patrones, indica que estos alcanos no se encuentran presentes en los aceites pirolíticos. Mientras, el heptano si pudo ser identificado, pero en muy bajas concentraciones, lo que hizo muy difícil su cuantificación. Una evidencia adicional sobre la diferente composición de los aceites, se detalla en la aparición de nuevas señales y ausencia de otras en los cromatogramas de cada aceite (Anexo c).

Tabla 9. Cantidad de Benceno y Tolueno presentes en la fase superior de los aceites pirolíticos.

COMPUESTO		BENCENO (%p/p)	TOLUENO (%p/p)
1	Blanco	0.59	0.73
2	ZSM-5N (1/65)	0.64	0.94
3	[Fe]ZSM-5N ₁ (1/65)	0.67	0.76
4	[Ti]ZSM-5N (1/65)	0.66	1.21

Se debe tener en cuenta que, los aceites pirolíticos son mezclas tan complejas que hacen muy difícil el estudio detallado de su composición, por esta razón es necesario basarse en propiedades como viscosidad, octanaje, índice de cetano, poder calorífico, entre otras, para encaminar la futura utilidad de estos aceites como combustibles para motores de combustión interna.

6. CONCLUSIONES

La zeolita ZSM-5 fue exitosamente sintetizada empleando TPA como agente director de estructura y bajo condiciones suaves de temperatura (90 °C) y presión (atmosférica). Se resalta especialmente los buenos rendimientos y la alta cristalinidad del sólido empleando como precursor de aluminio, el nitrato. El estudio del efecto de la fuente de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e IPA), permitió por lo tanto, determinar que la presencia de oxi-aniones NO_3^- favorece la cristalización de las zeolitas, ya que la muestra ZSM-5I, contenía material amorfo, como fue confirmado mediante el análisis por XRD, IR, BET y FESEM. Luego, bajo los parámetros de síntesis establecidos para la preparación de la ZSM-5, no es viable utilizar el IPA, no solo por la baja cristalinidad, sino por los pobres rendimientos de reacción y la dificultad del aluminio para incorporarse a la red, como se comprobó por XRF.

La sustitución isomórfica de Si y Al, por Fe y Ti tetraédricamente coordinados, en pequeñas cantidades (hasta 2-3 %p/p), constituye un atractiva alternativa para la obtención de nuevas zeolitas con propiedades específicas. La incorporación de hetero-átomos en la estructura, se puede hacer de dos formas: por síntesis hidrotérmica directa o mediante tratamiento post-síntesis. No obstante, se ha encontrado que los metales introducidos a través de la primera ruta, son más estables en la estructura zeolítica. Por ello, en este trabajo los metales de transición fueron introducidos en la zeolita a través de precursores tipo sales y alcóxidos, para el Fe y Ti, respectivamente. Luego, la síntesis hidrotérmica directa se desarrolló en dos etapas, una pre-cristalización bajo reflujo y una cristalización en un autoclave a 170 °C y presión autógena. Encontrando buenos rendimientos de reacción y cristalinidad ≥ 80 %.

La caracterización de los materiales modificados se realizó empleando técnicas analíticas como XRD, DRS y TPR-H₂, a efectos de determinar la naturaleza de las especies activas presentes. Los difractogramas de las fases [Fe-Ti]ZSM-5 calcinadas, no mostraron correspondencia con ningún tipo de óxido de hierro o titanio, indicando la ausencia de impurezas cristalinas en el material. Así mismo, el análisis por TPR de la muestra con Fe no evidenció proceso alguno de reducción, lo que es atribuido a la baja concentración del metal (0.11%). Finalmente, el estudio de los sólidos por reflectancia difusa indica una posible migración de especies de Fe y Ti fuera de la red ya que, las bandas más pronunciadas (200-300 nm) corresponden a transiciones de transferencia de carga, mientras que las señales correspondientes a especies dentro de la red (400-500 nm), no son muy relevantes.

La acidez total fue estudiada por TPD-NH₃ para la muestra de titanio. De acuerdo con los resultados, la zeolita calcinada presenta baja y mediana acidez ya que, las bandas de desorción aparecen por debajo de los 400 °C. Estas señales son atribuidas a especies de alúmina fuera de la red, ácidos de Lewis débiles o la presencia de sitios silanoles, los cuales son centros ácidos débiles de Brönsted. Se destaca en este punto que las zeolitas, no fueron pre-tratadas en medio ácido, sino que fueron utilizadas directamente después de calcinación.

Las micrografías SEM indican una morfología cúbica en todos los materiales obtenidos. En la zeolita ZSM-5I se observó material aglomerado de caras planas que se asocia con la amorficidad de la muestra. Adicionalmente, no se evidencia algún efecto de la presencia de metales en la topografía de las zeolitas.

Finalmente, se realizó un estudio preliminar de la actividad catalítica de algunas muestras para la reacción de pirólisis de llantas usadas

En todos los casos, el producto líquido es el más abundante, y consta de dos fases fácilmente diferenciables. El análisis por GC-MS del aceite obtenido sin catalizador, presenta composiciones muy distintas entre ambas fracciones, lo cual sugiere que la presencia de dos fases no es sólo por diferencia de densidad, sino de polaridad. La fase superior, que es la más abundante (90% en volumen) es rica en hidrocarburos aromáticos alquílicos y, la fracción inferior (10%) es constituida por compuestos heterocíclicos y oxigenados. De manera que, la fase superior será de interés para su aplicación como combustible.

El efecto del catalizador, es observado en términos de una mayor conversión hacia gases, utilizando ZSM-5, comparada con el blanco. En las cuatro pruebas realizadas se obtuvieron aceites con diferente coloración, lo que sugiere una composición diferente al utilizar los catalizadores. De igual manera, el aceite obtenido con el catalizador [Fe]ZSM-5N₁, presentó una densidad de 0.95 g/mL, muy superior a los demás aceites.

7. RECOMENDACIONES

Se sugiere para futuros trabajos, extender los tiempos de pre-cristalización y cristalización durante la síntesis de zeolitas, con el fin de mejorar la cristalinidad de los materiales empleando IPA y para los sistemas modificados con metales de transición.

Es recomendable utilizar técnicas espectroscópicas especializadas como la Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) o Espectroscopía Mössbauer, para determinar la naturaleza de las posibles especies metálicas presentes dentro o fuera de la red zeolítica. Adicionalmente, el empleo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos permite analizar el ambiente químico de los átomos presentes en el material.

Teniendo en cuenta que los experimentos TPD-NH₃ no distinguen entre acidez Lewis o Brønsted, sería interesante estudiar la acidez Brønsted por RMN-¹H o TPD-piridina.

8. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS Y TRABAJOS COMPLEMENTARIOS

Algunos apartes de este trabajo fueron presentados en el XXIII International Materials Research Congress, celebrado en Cancún, México del 17 al 21 de Agosto del presente año, en la modalidad de póster con el título: "Synthesis of modified zeolites ZSM-5 with Ti and Fe as catalyst in the pyrolysis of waste tyres".

La zeolita ZSM-5N fue empleada por Natalia Ortíz en su trabajo de grado en Química "Caracterización estructural y fisicoquímica de los materiales Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][Cl] anclado a sílica mesoporosa (SiO₂) y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] soportado sobre zeolita tipo MFI". Dirigido por: Qca. Msc, PhD. Luz Ángela Carreño Díaz.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Jentys, C. Richard, Catal. Lett 22 (1993) 251.
- [2] Á. Peral. “Síntesis de zeolita ZSM-5 con porosidad jerarquizada como catalizador para el craqueo de poliolefinas”. Universidad Rey Juan Carlos, España (2009).
- [3] A. Tavolaro, R. Mostowicz, F. Crea, A. Nastro, R. Aiello, J.B. Nagy, Zeolites 12 (1992) 756.
- [4] A.A.Yousefi, A. Ait-Kadi, C. Roy, Fuel 79-8 (2000) 975.
- [5] A.M. Cunliffe, P.T. Williams, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 44 (1998) 131.
- [6] B. Benallal, Fuel 11-74 (1995) 1589.
- [7] B. Shen, Ch. Wu, R. Wang, B. Guo, C. Liang. J. Hazardous Mat. B 137 (2006) 1065.
- [8] C. Baerlocher, W.M. Meier, D. Holson. Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam (2001).
- [9] C. Xu, T. Jin, S. Jhung, J. Hwang, J. Chang, F. Qiu, S. Park, Korean Chem. Soc. 25-5 (2004) 681.
- [10] C.D. Corrales Ortega. “Estudio del encapsulamiento de metales en zeolita ZSM-5”. Universidad Nacional de Colombia, Medellín-Colombia (2013).
- [11] C.H. Xu, T. Jin, S.H. Jhung, J.S. Hwang, J.S. Chang, F.L. Qiu, and S.E. Park, Bull. Korean Chem. Soc. 25 (2009) 681.
- [12] C.O. Meléndez, A.A. Camacho. “Espectrometría de fluorescencia de rayos X”. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua (2009).
- [13] C.S. Gittleman, A.T. Bell, C.J. Radke, Micropor. Mater. 2 (1994) 145.
- [14] C.V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, Y. Murakami, J. Catal. 85 (1984) 362.
- [15] D. Breck. “Zeolite Molecular Sieves”. New York (1974).
- [16] D. Delmás, P. Muñoz, J. Lizardo, Rev. Per. Quím. Ing. Quím. 12 (2009) 49.
- [17] D. Divakar, M. Romero, B. Pereda, A. Aranzabal, J.A. González, J.R. González, Catal. Today 176 (2011) 357.
- [18] D. Karami and S. Rohani, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 4837.

- [19] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Energ. Fuel.* 20 (2006) 848.
- [20] D. Trong On, A. Bittar, A. Sayari, S. Kaliaguine, L. Bonneviot, *Catal. Lett.* 16 (1992) 85.
- [21] D.P. Serrano, M.A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieken, M. Camacho, *Microporous Mater.* 7 (1996) 309.
- [22] Database of Zeolite Structures. <<http://www.iza-structure.org/databases/>> (23/01/2014)
- [23] Departamento Técnico Administrativo de Medio Ambiente de Santa Fe de Bogotá en unión temporal con: OCADE LTDA, de Colombia, SANIPLAN, de Brasil y AMBIENTAL S.A., contrato No. 9992042, "Diagnóstico ambiental sobre el manejo actual de Llantas y neumáticos usados generados por el parque automotor de Bogotá".
- [24] E. Cano, L. Cerezo, M. Urbina. 2Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso". Fundación para el conocimiento, Madrid (2007).
- [25] E.M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2191.
- [26] E.M. HIDALGO. "Estudio de catalizadores aluminosilicatos zeolíticos preparados con diferentes agentes directores de síntesis y sus actividades catalíticas en reacciones de química". Universidad de Oriente, Venezuela (2012).
- [27] E.M. Malki, R. Van Santen, W.M. Sachtler, *J. Catal.* 196 (2000) 212.
- [28] E.W. Valyocsik, L.D. Rollmann, *Zeolites* 5 (1985) 123.
- [29] F. Heinrich, C. Schmidt, E. Leoffler, W. Greunert, *Catal. Commun.* 2 (2001) 317.
- [30] F. Lónyi, J. Valyon, *Micropor. Mesopor. Mater.* 47 (2001) 293.
- [31] G. Coudurier, C. Naccache, J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1982) 1413.
- [32] G. Ovejero, R. Van Grieken, M.A. Uguina, D.P. Serrano, J.A. Melero, *Catal. Lett* 41 (1996) 69.
- [33] G.L Woolery, G.H. Kuehl, H.C. Timken, A.W. Chester, J.C. Vartuli, *Zeolites* 19 (1997) 288.
- [34] H. Robson. *Verified synthesis of Zeolitic Materials*". Elsevier Science B. V. 2ª Edición, Amsterdam (2001).

- [35] H. Ying, W.M.H. Sachtler, *Catal. Today* 42 (1998) 73.
- [36] H.Y. Chen, T. Voskoboinikov, W.M. Sachtler, *Catal. Today* 54 (1999) 483.
- [37] H.Y. Chen, T. Voskoboinikov, W.M. Sachtler, *J. Catal.* 180 (1998) 171.
- [38] H.Y. Chen, W.M. Sachtler, *Catal. Today* 42 (1998) 73.
- [39] J. Bedia, J. Rodríguez, T. Cordero, *Ingeniería Química* 409 (2004) 210.
- [40] J. Conesa, A. Fullana, R. Font, *Energ. Fuel.* 14 (2000) 409.
- [41] J. Gao, M. Liu, X. Wang and X. Guo, *Ind. Eng. Chem.* 49 (2010) 2194.
- [42] J. Kowalska-Kus, A. Held, K. Nowinska, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 508.
- [43] J. Ozaki, K. Takahashi, M. Sato, A. Oya, *Carbon* 44 (2006) 1243.
- [44] J. Pérez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, A.R. Overweg, A. Doménech, A. Ribera, I.W. Arends, *J. Catal.* 207 (2002) 113.
- [45] J. Shah, M.R. Jan, F. Mabood, *Energ. Convers. Manage.* 50 (2009) 991.
- [46] J. Zielinsky, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszukur, *Appl. Catal. A: Gen.* 381 (2010) 191
- [47] J.B. Nagy, P. Bodart, H. Collette, C. Fernández, Z. Gabelica, A. Nastro, R. Aiello, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* 85 (1989) 2749.
- [48] J.H. Bitter, A.A. Battiston, S.V. Donk, K.P. de Jong, D.C. Koningsberger, *Micropor. Mesopor. Mat.* 64 (2003) 175.
- [49] J.M. Rodríguez. "Nuevos métodos de síntesis de zeolitas nanocristalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas". Universidad Rey Juan Carlos, Madrid (2006).
- [50] K. Byrappa, B.V. Suresh Kumar, *Asian J. Chem.* 19-6 (2007) 4933.
- [51] K. Lazar, G. Lejeune, R.K. Ahedi, S.S. Shevade, A.N. Kotasthane, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4865.
- [52] K. Sun, F. Fan, H. Xia, Z. Feng, W. Li, C. Li, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16036.
- [53] K. Sun, H. Xia, E. Hensen, R. Van Santen, C. Li, *J. Catal.* 238 (2006) 186.
- [54] K.A. Dubkov, V.I. Sobolev, G.I. Panov, *Kinet. Catal.* 39 (1998) 72.

- [55] L. Gomez. "Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos". Universidad Autónoma de Madrid, España (2006).
- [56] L.J. Lobree, I.C. Hwang, J.A. Reimer, A.T. Bell, *J. Catal.* 186 (1999) 242.
- [57] M. Arabiourrutia, G. López, R. Aguado, M. Olazar, *Información Tecnológica* 21-1 (2010) 33.
- [58] M. Helmkamp, M. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 25 (1995) 161.
- [59] M. Keogel, V.H. Sandoval, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Catal. Lett.* 51 (1998) 23.
- [60] M. Marique, C.A. Michelon, C.A. Santos, *Rev. LatinAm. Met. Mat* 22-2 (2002) 52.
- [61] M. Otake, *Zeolites* 14 (1994) 42.
- [62] M. Rangel, A. Valentini, *Quím. Nova* 26-3 (2003) 305.
- [63] M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Zeolites* 10 (1990) 307.
- [64] M.B. Larsen, *Fuel* 85-10 (2006) 1335.
- [65] M.F. Laresgoiti, B.M. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M.A. Cabrero and M.J. Chomón, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 917.
- [66] M.M. Mohamed, F.I. Zidan, M. Thabet, *Micropor. Mesopor. Mat.* 108 (2008) 193.
- [67] M.R. Hernández. "Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados". Universidad de Alicante, España (2007).
- [68] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo territorial. Resolución 1457, Julio 29 de 2010. "Por la cual se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas y se adoptan otras disposiciones".
- [69] N.R. Machado, V. Calsavara, N.G. Castelli, A.M. Netob, M.L. Baesso, *Appl. Catal. A: Gen.* 311 (2006) 193.
- [70] N.R. Meshram, S.G. Hegde, S.B. Kurkarni, *Zeolites* 6 (1986) 434
- [71] N. Topsoe, K. Perderson, E.G. Derouane, *J. Catal* 70 (1981) 41.

- [72] P. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, P.G. Smirniotis, Appl. Catal. B-Environ. 76 (2007) 123.
- [73] P. Fejes, B.N. János, H. János, A. Oszkó, Appl. Catal. A: Gen. 175 (1998) 89.
- [74] P. Marturano, A. Kogelbauer, R. Prins, Stud. Surf. Sci. Catal. 125 (1999) 619.
- [75] P. Ratnasamy, R. Kumar, Catal. Today 9 (1991) 328.
- [76] P.C. Van Geem, K.F. Scholle, G.P. Van der Velden, J. Phys. Chem. 92 (1988) 1585.
- [77] Q. Qian, C.Liu, Y. Hu, Z. Yang, X. Feng, X. Lu, Chin. J. Process Eng. 7 (2007) 1022.
- [78] R. Aguado, M. Olazar, D. Vélez, M. Arabiourrutia, J. Bilbao, J. Anal. Appl. Pyrol. 73 (2005) 290.
- [79] R. Dimitrova, G. Gunduz, L. Dimitrov, T. Tsoncheva, S. Yialmaz, E. Urquieta, J. Mol. Catal. A: Chem. 214 (2004) 265.
- [80] R. Jenkins, R. Snyder. "Introduction to X-ray power diffractometry". John Wiley, New York (1996).
- [81] R. Joyner, M. Stockenhuber, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 5963.
- [82] R. Kumar, P. Mukherjee, R.D. Pandey, P. Rajmohanan, A. Bhaumik, Micropor. Mesopor. Mater. 22 (1998) 23.
- [83] R. Kumar, P. Mukherjee, R.K. Pandey, P. Rajmohanan, A. Bhaumik, Micropor. Mesopor. Mat. 22 (1998) 23.
- [84] R. Mostowicz, F. Crea, J.B. Nagy, Zeolites 13 (1993) 678.
- [85] R. Murillo, E. Aylón, N. Navarro, M. Callén, A. Aranda, A. Mastral, Fuel Process. Technol. 87 (2006) 143.
- [86] R. Roldan, F.J. Romero, Appl. Catal. 206-2 (2004) 203.
- [87] R. Szostak. "Molecular sieves Principles of synthesis and identification". ISBN 0-442-28023-8, Estados Unidos (1989).
- [88] R.Th. Abd Alrubaye. "Generation and Characterisation of Catalytic Films of Zeolite Y and ZSM-5 on FeCrAlloy Metal". Universidad de Manchester, Inglaterra (2013).
- [89] R.C. Miranda, C.C. Segovia, C.A. Sosa, Ingenierías 9-32 (2006) 8.

- [90] R.J Argauer, G.R. Landolt, U.S. Patent 3 (1972) 702.
- [91] R.V. Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menéndez, J.A. Melero, *Micropor. Mesopor. Mat.* 39 (2000) 135.
- [92] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* 158 (1996) 486.
- [93] S. Mintova, V. Valtchev, *Zeolites* 13 (1993) 299.
- [94] S. Mintova, V. Valtchew, I. Kanev, *Zeolites* 13 (1993) 102.
- [95] S. Watanabe, X. Ma, C. Song, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14249.
- [96] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of zeolite science and Technology*. ISBN: 0-8247-4020-3 (2003) cap 1-2.
- [97] T. Naicker, H.B. Friedrich, *J. Porous. Mater.* 20 (2013) 763.
- [98] T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, A. Iwasaki, M. Ito, M. Watanabe, *Micropor. Mater.* 1 (1993) 353.
- [99] T. Tago, T. Masuda. "Zeolite nanocrystals – synthesis and applications". Division of Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University.
- [100] U. Mueller, K.K. Unger, *Zeolites* 8 (1988) 154.
- [101] W. Cao, *Const. Building Mater* 21-5 (2007) 1011.
- [102] W. Qu, Q. Zhou, Y. Wan, J. Zhang, W.W. Lan, Y.H. Wu, J.W. Yang, D.Z. Wang, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 2389.
- [103] W.J. Hall, N. Zakaria, P.T. Williams, *Waste. Manage.* 29 (2009) 797.
- [104] W.T. Tsai, M.K. Lee, Y.M. Chang, *J. Anal. Appl. Pyrol* 76 (2006) 230.
- [105] X. Feng, W.K. Hall, *J. Catal.* 166 (1997) 368.
- [106] X. Guo, S. Wang, Z. Guo, Q. Liu, Z. Luo, K. Cen, *Appl. Energy*, 87 (2010) 2892.
- [107] Y. Ni, A. Sun, X. Wua, G. Hai, J. Hua, T. Li, G. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 143 (2011) 435.
- [108] Y. Uemichi, Y. Kashiwaya, M. Tsukidate, A. Ayame, H. Kanoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2768.

[109] Y. Xu, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, L. Wang, *Biomass Bioenerg.* 33 (2009) 1030.

[110] Y.J. Zambrano. "Síntesis y caracterización de una zeolita tipo MFI con incorporación de Ni por el método de sol-gel para el uso en la reducción catalítica selectiva de NOx". Universidad de Los Andes, Venezuela (2008).

[111] Z. Gabelica, E.G. Derouane, N. Blom, *Appl. Catal.* 5 (1983) 109.

ANEXO A

Resultados cualitativos del análisis GC-MS realizado a la fase superior aceite obtenido en la prueba 1 (Pirólisis térmica de llanta a 600 °C, sin catalizador)

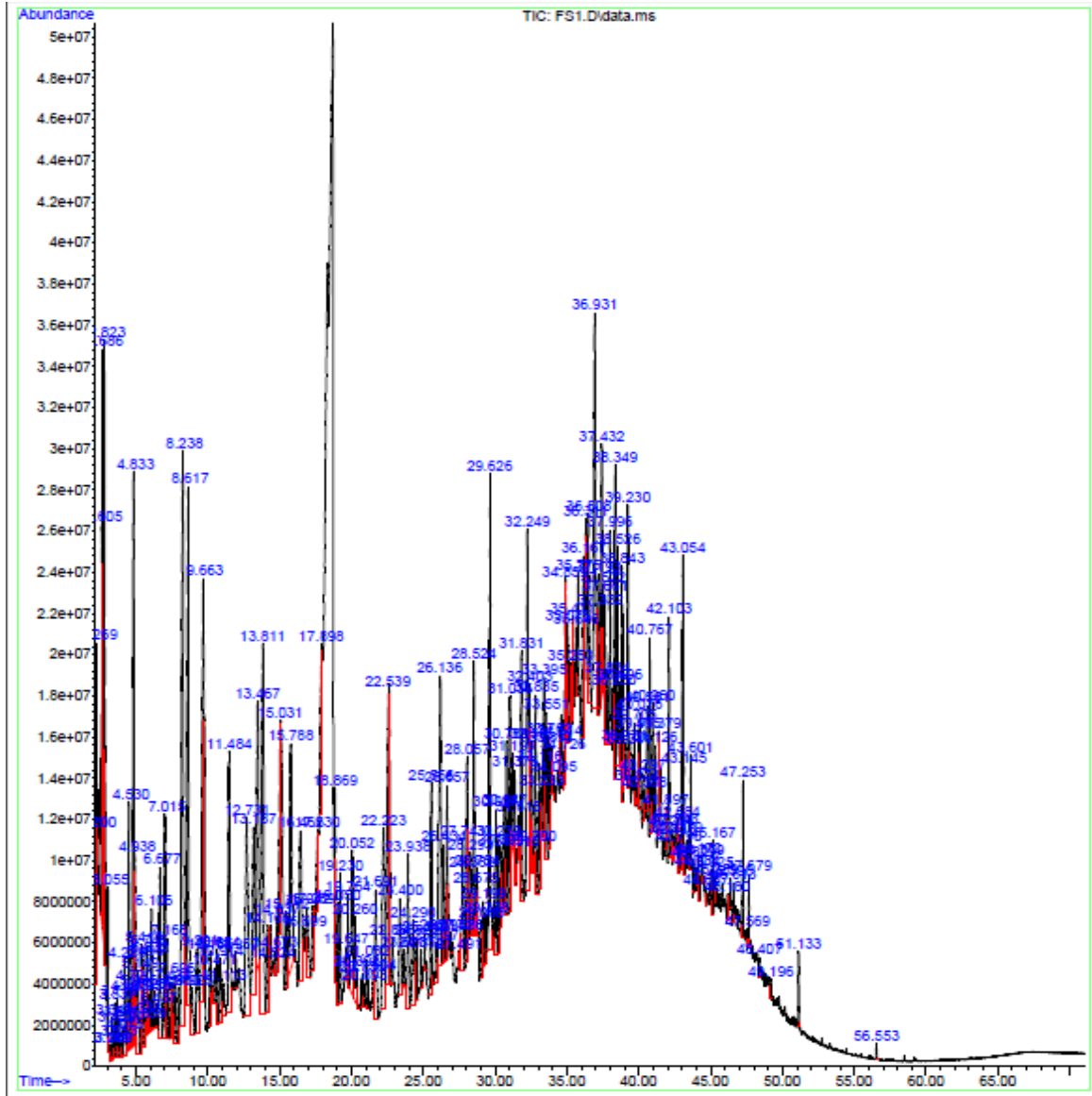


Figura 22. Cromatograma obtenido por GC-MS de la fase superior del aceite obtenido en la prueba 1 al 20 % disuelto en hexano

Tabla 10. Compuestos presentes en la fase superior del aceite obtenido en la prueba 1.

FASE SUPERIOR	
Hexano	Estireno
Pentano	Tricyclo[5.1.0.02.4]octano
2-Metil-pentano	8-metileno-biciclo[5.1.0]Octano
3-Metil-pentano	2-metileno-biciclo [3.2.0] heptano
Tetrahidro-3-metil-furano	1-etil-5,5-dimetil-1,3-ciclopentadieno
Metil-ciclopentano	3,3-dimetil-6-metileno-1-ciclohexeno
Ciclohexano	1-epoxi-2-metil-3-isobutenil-1,4-pentadieno
Benceno	1,4-ciclohexadienilmetanol
Ciclohexeno	2-metil-6-metileno-ciclohexanol
Vinil-ciclobutano	Neo-allo-ocimeno
1-Hepteno	2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno
Isopropil-ciclobutano	1,1-dimetil-4-metileno-ciclohexano
Heptano	2-metil-3-metileno-ciclopentanocarbaldehído
(1-metiletiliden)-ciclobutano	4-nonine
Ciclopropano	Isopropilbenceno (Cumeno)
1,1,2-trimetil-3-metilenciclopropano	1,2,4-trimetilbenceno
2-metil-2-Hexeno	1,3,5-trimetilbenceno
3-metil-2-Hexeno	3-isopropil-6-metiliden-1-ciclohexeno
3-etil-2-penteno	2,2-dimetil-3-metileno-biciclo[2.2.1]heptano
Ciclopenteno	(E,Z)-1,2-dietilidenciclopentano
Ciclobuteno	(3E)-2,5,6-trimetil-1,3,6-heptatrieno
2-metil-2,4-hexadieno	1-isopropenil-2-metil-3-

Metil-ciclohexano	metilenciclopentano
Etil-ciclopentano	Propil-benceno
3-metil-1,3,5-hexatrieno	(S)-4-Isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno (Limoneno)
1,3-cicloheptadieno	1-etil-2-metil-benceno
(1-metil-1,2-propadienilo)-ciclopropano	1-metil-3-(viniloxi)-1-ciclohexeno
3-ciclopropil-1,2-butadieno	3,7,7-trimetil-biciclo[4.1.0]heptano
(E,E)-2,4-hexadienal	1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptano
Metilbenceno (Tolueno)	Anilina
1-metil-ciclohexeno	4-metil-piridina
4-metil-ciclohexeno	Isopropenilbenceno
1,3-cicloheptadieno	3,7,11-trimetil-1,6,10-dodecatrien-3-ol
4-metil-2,3-hexadien-1-ol	3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-3-ol
2-metil-3,5-hexadien-2-ol	1-bromo-2-propanona
2-metil-1-hepteno	2,3,5-trimetil-hexano
2,2-dimetil-1-oxa-espiro [2.3] hexano	Biciclo[6.1.0]non-1-ona
2-etil-4-metil-1-penteno	1-metil-4-(1-metiletil)-1,3- ciclohexadieno
3-metilen-heptano	4-metil-3-(1-metiletilideno)-ciclohexano
2-octeno	1-metil-6-(1-metiletilideno)-biciclo [3.1.0]hexano
2,5-dimetil-2,4.hexadieno	1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexano
1,2,3,4-tetrametil-1-ciclobuteno	3-metil-6-(1-metiletil)-ciclohexeno
1,2-dimetil-ciclohexano	1-metil-4-(1-metiletil)-benceno (p- cimeno)
1-buten-3-ona	1-metil-3-(1-metiletil)-benceno (m- cimeno)
	Ciclopropil-benceno

3-etil-4,5-dihidro-4-metil-1H-pirazol	3-metil-6-(1-metiletetil)-ciclohexeno
2,3,3-trimetil-1,4-pentadieno	5-etilideno-1-metil-ciclohepteno
2-isopropil-furano	7-(1-metiletetilideno)- biciclo[4.1.0]heptano
3-octino	1-propinil-benceno
3,5-dimetil-ciclohexeno	Indeno
1,2-dimetil-3-metilenociclopentano	1,3-dietilbenceno
4-etenil-ciclohexeno	1-metil-3-propil-benceno
5-metil-3-heptino	1-metil-2-propil-benceno
4,4-dimetil-2-hexino	1,2,3,4,4a,8a-hexahidro-naftaleno
3-etil-1,4-hexadieno	1-Butilbenceno
(E,E,E)-2,4,6-Octatrieno	1-etil-3,5-dimetilbenceno
(3E)-3-etiliden-1-metil-1-ciclopenteno	2,5-dimetil-1,6-octadieno
1,3-ciclohexadieno	Sec-butilbenceno
1,4-dimetil-1,3-ciclohexadieno	1-etilideno-octahidro-1-indeno
1,2-dimetil-benceno (o-xileno)	2,2-dimetil-3-metileno-biciclo[2.2.1] heptano
1,3-dimetil-benceno (m-xileno)	1-isopropenil-4-metilciclohexeno
1,4-dimetil-benceno (p-xileno)	3-metilenociclononeno
(E,E)-2,4-octadienal	2-etil-1,4-dimetilbenceno
1-(2-metil-2-ciclopenten-1-il) –etanona	1-metil-3-(1-metiletetil)-benceno (o- cimeno)
Etilbenceno	1-metil-2-fenilciclopropano
1-sec-butil-4-metilbenceno	1-metil-4-(metiletetilideno)-ciclohexeno
1,1-dimetilpropil-benceno	2-dodeceno
1,3-dimetil-2-etilbenceno	1-undeceno
1-metil-4-(1-metiletetil)-benceno	1,2,3,4-tetrametilbenceno
1,3-dimetil-2-vinilbenceno	1,2,4,5-tetrametilbenceno

Metil(1-metiletil)-benceno	1-butenilbenceno
1-metil-4-(1-metilpropenil)benceno	2-propil-(2-propenil)-benceno
(3-metil-2-butenil)benceno	4-metilindano
1,2,3,4,5-pentametil-1,3-ciclopentadieno	5-metilindano
5-metil-3-(1-metiletilideno)-1,4-hexadieno	2,6-dimetil-octa-2,4,6-trieno
(1-metilciclopropil)benceno	1-etil-2,3-dimetilbenceno
1,2,3,5-tetrametilbenceno	(1-metil-2-ciclopropen-1-il)benceno
2-metil-1-indeno	Pentilbenceno
2-metil-7-exo-vinil-biciclo[4.2.0]oct-1(2)-eno	1-(2-etoxifenil)etilideno
1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-4A-metil-2-naftol	Albocarbón
1-metil-2-(1-metil-2-propenil)benceno	(3-metil-2-butenil)benceno
1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	4-propilindano
9-metilenedispiro[2.2.2.2]dec-4-eno	Ciclododecano
1-dodeceno	2,3-dihidro-1,2-dimetil-1-indeno
1,2,3,4-tetrahidro-5-metil-naftaleno	2,3-dihidro-1,3-dimetil-1-indeno
1,7,7-trimetil-2-vinil-biciclo[2.2.1]hept-2-eno	Dodecano
1-etinilciclohexilcarbamato	2-etenil-1-(eteniloxi)-3-(1-metiletenil)ciclohexano
N-metilanilina	ciclododecino
Dodecahidro-AS-indaceno[4,5-b]oxireno	biciclo[10.1.0]tridec-1-eno
Octahidro-3A-metil-4(1H)-azuleno	(1R*,3R*,6R*)-3(hidroximetil)biciclo[4.4.0]decano
1,3-benzotiazol	1,2-benzisotiazol
5-etil-2,3-dihidro-1H-indeno	4-Etilindano
2-etilindano	2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-indeno

1-(2-butenil)-2,3-dimetil-benceno	1,3,5-trimetil-2-(1-metiletetil)-benceno
1,2,3,4-tetrahidro-1,4-dimetil-benceno	2,3-dihidro-1,4,7-trimetil-1H-indeno
1,3,5-trimetil-2-(1-propenil)-benceno	2,3-dihidro-1,2-dimetil-1H-indeno
2,3-dihidro-4,6-dimetil-1H-indeno	3-metil-2-butenilbenceno
1,3-dimetil-1H-indeno	4,7-dimetil-1H-indeno
2,3-dimetil-1H-indeno	1,2-dihidro-3-metil-naftaleno
1,1-dimetilindeno	4,6,6-trimetil-1-metileno-4-viniloctahidro-1H-indeno
1-(4-metilfenil)-2(Z)-buten-1-ol	3-etoxi-1H-isoindol
1,3,5-trimetil-2-(1-metiletetil)-benceno	1-(2-butenil)-2,3-dimetil-benceno
Triciclo[3.1.0.0(2,6)]hexano	2-metil-1-butenilbenceno
6-etil-1,2,3,4-tetrahidro-naftaleno	1,4-dihidro-1,4-metoxinaftaleno
2-metil-benzotiazol	1-ciclopenten-1-il-benzene
pentaciclo[9.1.0.0(1,3).0(4,6).0(6,8)]	2,3-dihidro-2,4,6-trimetil-1H-indeno
dodecano	
1,2,3,4-tetrahidro-5,7-dimetil-naftaleno	1,2-dihidro-1,3-dimetil-naftaleno
(1-metil-penta-1,3-dienil)-benceno	1,1,3-trimetil-1H-indeno
1-metilnaftaleno	2-metilnaftaleno
1-fenil-biciclo[2.1.1]hexano	2-fenil-2,3-hexadieno
1-fenil-3-metil-1,2-pentadieno	1-(1-metiletetil)-2-(1-metiletetil)-benceno
1,2,3,4-tetrahidro-8-metil-1-naftalenometanol	1,2,3,4-tetrahidro-6,7-dimetil-naftaleno
3-ciclohexen-1-il-benceno	4-fenil-2-acetidinona
octahidro-1-(2-metil-2-propenilideno)-dicropropa[cd,gh]pentaleno	1,2-dihidro-1,3-dimetil-naftaleno
1,2,3-trimetil-1H-indeno	(1-metil-penta-2,4-dienil)-benceno
(1-metil-penta-1,3-dienil)-benceno	(5E,9E)-1,5,9,13-tetradecatetraeno
(-)-dehidroaromadendrano	1,4,4-trimetil-8-metileno

4,7-dimetil-3(2H)-benzofuranona	3-fenil-2-propenotioamida
2-(2-furanilmetil)-5-metil-furano	Tetradecano
Pentadecano	1,5-dimetil-naftaleno
2,7-dimetil-naftaleno	7-isopropenil-1,4-dimetil-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahidroazuleno
1,2,3,3A,4,5,6,7-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletetil)-azuleno	1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,4-dimetil-7-(1-metiletetil)-azuleno
2,4-dimetil-quinolina	3-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona
Decahidro-4A-metil-1-metileno-7-(1-metiletetil)-naftaleno	(+)- α -longipineno
2,6,6,9-tetrametil-triciclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-eno	α -selineno
Germacreno B	(-)-Isoaromadendreno-(V)
1,1a,4,4a,5,6,7,8-octahidro-2,4A,8,8-tetrametil-ciclopropa[d]naftaleno	1-(1,4-dimetil-4-hexenil)-2-metil-benceno
α -Curcumeno	1A,2,3,5,6,7,7A,7B-octahidro-1,1,4,7-tetrametil-1H-cicloprop[E]azuleno
2-cloro-1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptano	[(tetrametilciclopropilideno)metil]-benceno
3-(1,1-dimetiletetil)-1,2-dihidro-naftaleno	(s)-(+)-5-metil-5-(4-metilfenil)ciclopent-2-en-1-ona
α -cedrano	decahidro-1,1,7-trimetil-4-metileno-1H-ciclopropen[e]azuleno
1,6,7-trifenil-naftaleno	4,6,8-trifenilazuleno
2-metil-5-(1-metiletetil)-5-ciclohexen-1-ol	1,2,3,4,7,7A-hexahidro-1,4,4,5-tetrametil-1,3a-etano-3AH-indeno
Decahidro-4,8,8-trimetil-9-metileno-1,4-metanoazueno	11-isopropildenetriciclo[6.2.1.0(2,7)]undeca-2,4,6,9-tetraeno
6,8-dimetil-benzocicloocteno	[(tetrametilciclopropilideno)metil]-benceno

1-Hexadeceno	Pentacosano
Hexadecano	2-metil-1,1'-bifenilo
2,6-diclorobenzaldehido semicarbazona	1,3-difenilurea
N-fenilnilina	3,7,7-trimetil-11-metileno-espiro[5.5]undec-2-eno
(3-fenilpropil)benceno	2-[2-(3-metilfenil)etenil]-tiofeno
1,4,6,8-tetrametil-[1,3a-(13c)]-azuleno	4,11,11-trimetil-8-metileno-biciclo[7.2.0]undec-3-en-5-ol
1-metil-4-isopropilbenceno-2-ácido sulfónico	1-heptadeceno
1-octadecanol	Heptadecano
1-metil-2-fenoxy-benceno	Ciclobuta[1,2:3,4]dicicloheptetetraeno
4-(4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-ilideno)-2,5-ciclohexadien-1-ona	(4,5,5-trimetil-1,3-ciclopentadien-1-il)-benceno
7-etil-1,4-dimetil-benceno	5-etil-1,3-dimetil-5-(3-metilbutil)-2,4,6(1H,3H,5H)-pirimidinetriona
5-etenil-1,4-dimetilnaftaleno	1,1-bicicloheptatrieno
1,3,4,5,6,7-hexahidro-5,6,8,9-tetrakis(metileno)-4,7-ethanobenzo[c]tiofeno	1,7-dimetil-5-fenil-triciclo[4.1.0.0]hept-3-eno
1,1'-metilenebis[3-metil]-benceno	1,2,3,4,7,7A-hexahidro-1,4,4,5-tetrametil-1,3a-etano-3aH-indeno
Nonadecano	4-benzilestirol
4-etilideno-2,2-dimetil-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ona	Dhidro-neocloveno (I)
4,7,7-trimetil-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ona	1,7-dimetil-2-oxo-bicyclo[2.2.1]heptano-7-butanal
1,3,3-trimetil-2-(3-metil-1,3-butadienil)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano	Hexadecanenitrilo
2,4a,8,8-tetrametil-decahidro-ciclopropa[d]naftaleno	Valecano

1-etenil-1-metil-2-(1-metiletetil)-4-(1-metiletetilideno)-ciclohexano	3,7,11,11-tetrametil-biciclo[8.1.0]undeca-2,6-dieno
4,11,11-trimetil-8-metileno-biciclo[7.2.0]undec-3-en-5-ol	Salvialano
1H-benzimidazol	1-[2-(trimetilsilil)etnil]-3-fenilciclohexeno
4-(2-benzoxazolil)-ácido benzoico	Heptadecanenitrilo
Octadecanenitrilo	Nonadecanenitrilo
(z)-4-(2-etoxietetil)-2,6-dimetilpiridina	Metil-3-(((2Z)-3-metil-1,3-benzotiazol-2(3H)-ilideno)amino]propanoato
7-amino-3-metilpirimido(4,5-cc)piridazin-5(6h)-ona	

ANEXO B

Resultados cualitativos del análisis GC-MS realizado a la fracción inferior del aceite obtenido en la prueba 1 (Pirólisis térmica de llanta a 600 °C, sin catalizador)

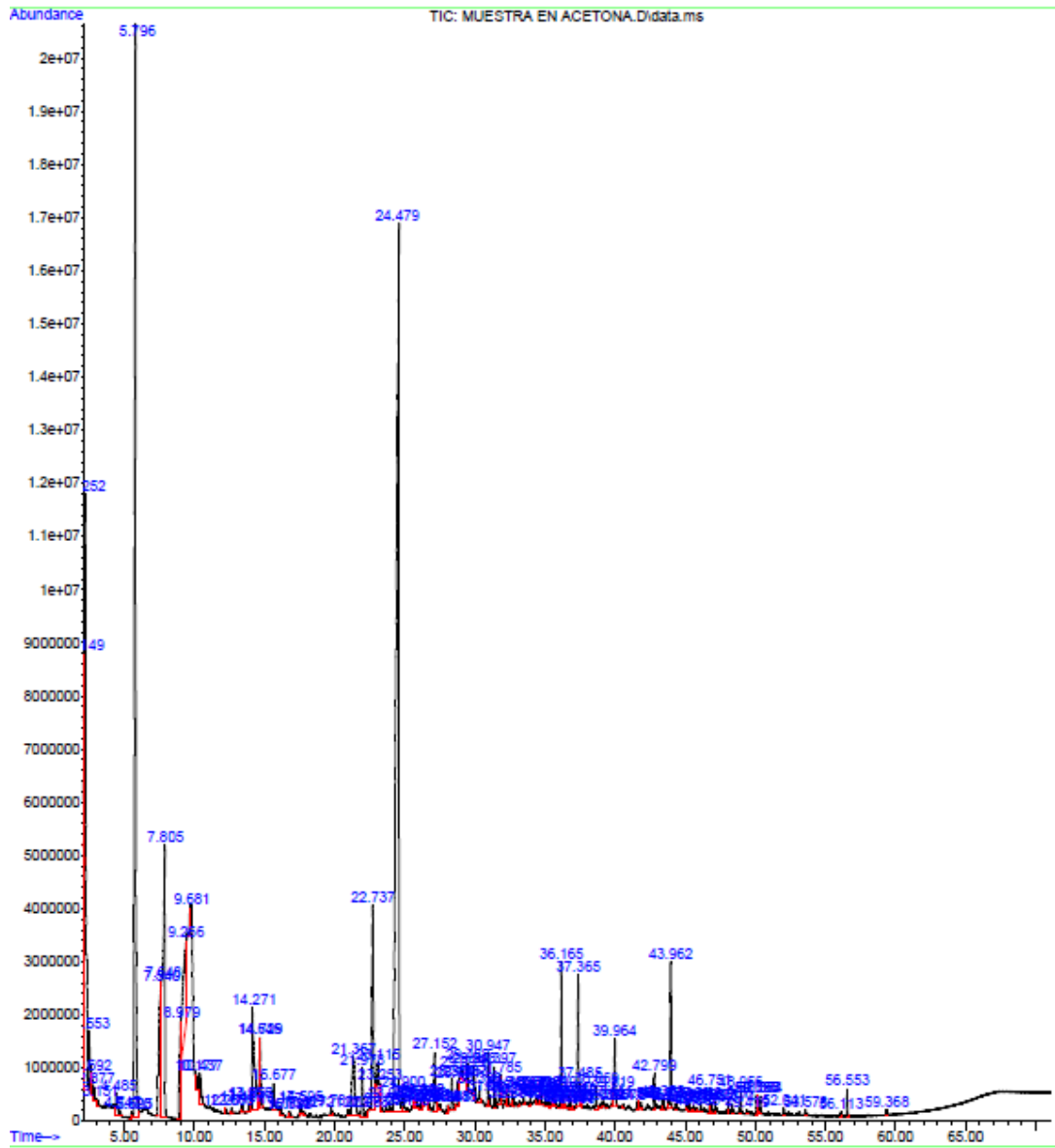


Figura 23. Cromatograma obtenido por GC-MS de la fase inferior del aceite obtenido en la prueba 1 al 20 % disuelto en acetona

Tabla 11. Compuestos presentes en la fase inferior del aceite obtenido en la prueba 1.

FASE INFERIOR	
Cloruro de acetamidina	Propanal
Acetona	Oxitano
Oxirano	Dióxido de azufre
Ácido decanoico	4-metilpent-3-en-2-ona
4-hidroxi-4-metil-2-pentanona	Diacetona
2-metil-propanamina	2-hexanona
2-azetidiona	1-metil-1-ciclopenten-3-ona
Dimetilfenilsilano	2-metil-p-asinidina
3-etilaminofenol	Anilina
2,4,6-trimetil-piridina	Fenol
2-(2-etoxietoxi)-etanol	Sulfoxido de tetrametileno
1,2-dimetoxi-propano	3-metil-butanamida
Hexanol	3-hidroxi-2-pentona
4-amino-4-metil-2-pentanona	3-metil-2-ciclopenten-1-ona
4,4-dimetil-2-pentenonitrilo	2-etil-3,5-dimetil-piridina
N-alil-diisopropilamina	N,N-diisopropil-2-propen-1-amina
fenil(2-piperidinil)metil acetato	3-etenil-ciclopenten-1-ol
2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	2,2-dimetil-1-pentanol
3-etil-3-metilpentano	4-amino-5,6-dimetoxi-2-ciclohexen-1-ol
3,4,5,6-tetrametil-2(1H)-piridinona	4-amino-ácido butanoico
2,6-dimetil-2,5-heptadien-4-ona	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona
1-formilmorfolina	(+)-.α.-metilenenorcámarfor
2,5-pirrolidinediona	N-(4-hidroxifenil)-acetamida
β-(N-tert-butylformamido)acroleina	4-acetil-morfolina

Ácido benzoico	1,3-benzotiazol
Tiocianatobenceno	4R,5S-1,5-dimetil-4-fenimidazolidin-2-ona
5-acetil-4-etilisobenzofurano	3,8-dimetil-2-metoxi-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno
2-(t-butil)benzotiofeno	2,3-dihidro-4-metoxi-2,2-dimetil-1H-inden-1-ona
2-(3,3-dimetilbutinil)-3-metilciclohex-2-en-1-ona	hexahidro-2H-azepin-2-ona
2-azepanona	N-ciclohexilacetamida
6-acetil-2,3-dihidro-7-etil-5(1H)-indolizina	4,6-dimetoxi-2,3-dimetil-1H-indol
Benzamida	(+)-pinidina
Ácido isonicotínico	N-metil-ftalimida
1H-isoindol-1,3(2H)-diona	3,4-dihidro-2-metil-1(2H)-isoquinolinona
2,4-dimetilquinolina	4,7-dimetil-1H-isoindol-3-il metil eter
2,6-dimetil-4-(2-metilciclopropil)-bencenamida	2,3,5-trimetil-1,4-bencenediol
2-hidroxi-5-metoxi-benzaldehido	5,6-dimetil-2-(1-pentenil)pirazina
2,5,7-trimetil-benzo[B]tiofeno	2,3-dihidro-2,2,5,6-tetrametil-benzofurano
2-morfolino-3-metilbenzo[B]tiofeno	1-metilpirrolo[3,2,1-DE]acridin-6-ona
benzo(3,4)pirrolidona-2	3,7-dimetil-4-fenilquinolina
Isocianato de 4-metilbenceno	Croman-4-ol
benzo[B]tiofeno-2-ol	2-metil-3-(metilthio)furano
3-isopropil-6-metil-2,5-piperazinediona	1-ciclohexil-1-(1,2-epoxiciclohexil)etileno
(5 α ,10 β)-1 β -alil-1 α -metil-2-decalona	N-(2'-tiazolil)-2,5-dimetilpirrole-3-carbaldehido
2-oxido de 2,6-diazafenoxatiino	Triciclo[4.3.2.0 ^{1,4}]undeca-2,4,8,10-

1,1-dimetil-silacicloheptan-4-ona	tetraen-7-ona
5-(2,4-dihidroxifenil)-2,3-dimetil-2,5-ciclohexadieno-1,4-diona	3-amino-6-(4-metilfenil)-pirazinacarboxamida
1-fluoro-3-(2-fenilietenil)-benceno	3(5)-fenil-4-nitroso-5(3)-butilaminopirazol
6-cloro-N,N'-bis(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina	α -(fenilmetileno)-3-tiofeneacetoni-trilo
3-metil-2,6-bis(metiltio)-4-fenil-piridina	4-metoxi-N-(4-metoxifenil)anilina
octahidro-5H,10H-dipirrolo[1,2-a:1',2'-d]pirazina-5,10-diona	5,10-dietoxi-2,3,7,8-tetrahidro-1H,6H-dipirrolo[1,2-A:1,2-d]pirazina
nafto[2,3-b]furan-2,6(3H,4H)-diona	4A,5,6,7-tetrahidro-4-hidroxi-3,4A,5-trimetil-nafto[2,3-b]furan-9(4H)-ona
5H-dibenzo[a,d]ciclohepten-5-ona	6H-benzo[d]nafto[1,2-b]piran-6-ona
2-(2-hidroxi-1-metiletil)-1H-isoindol-1,3(2H)-diona	5,7-dimetoxi-2H-1-benzopiran-2-ona
2-isopropilidenedihidrobenzofuran-3-ona	N-ciclopropil-2-(1,3-dioxo-1,3-dihidro-2h-isoindol-2-il)propanamida
tetradecahidro-4b,8,8-trimetil-1-fenantrenol	2-fenil-1H-isoindol-1,3(2H)-diona
1,2-diciano-4-(toliltio)benceno	octahidro-3,5a,9-trimeiyl-nafto[1,2-b]furan-2,8(3H,4H)-diona
6,17-dimetil-18,19-dinor-17 α -pregna-1,3,5,7,9,11,13,15-octaeno	2,5-dicloro-4-nitro-bencenamina
	1-etil-4-nitrobenceno

ANEXO C

Cromatogramas GC-FID de las fracciones superiores de los aceites obtenidos en las diferentes pruebas, disueltos al 20 % en hexano.

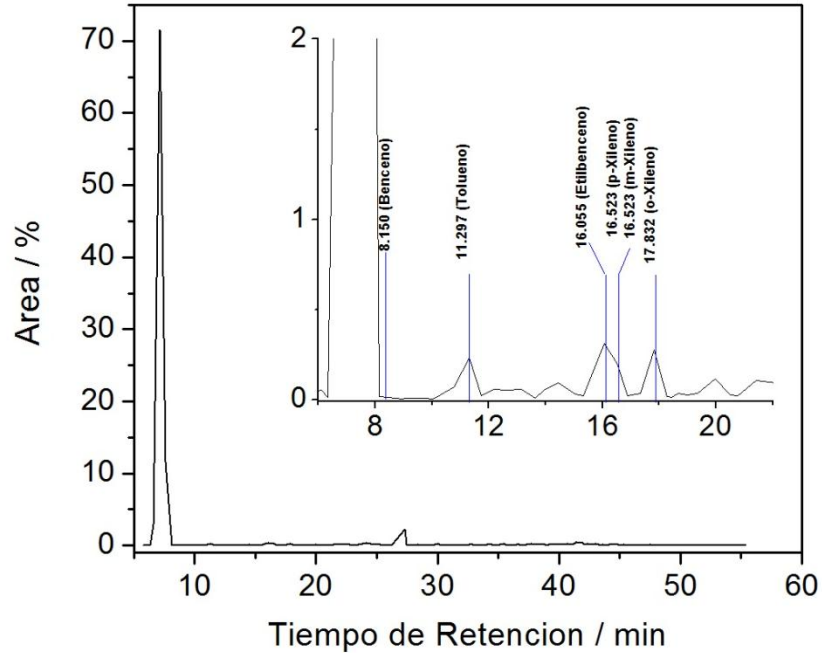


Figura 24. Cromatograma GC-FID de la fase superior obtenida en la prueba 1.

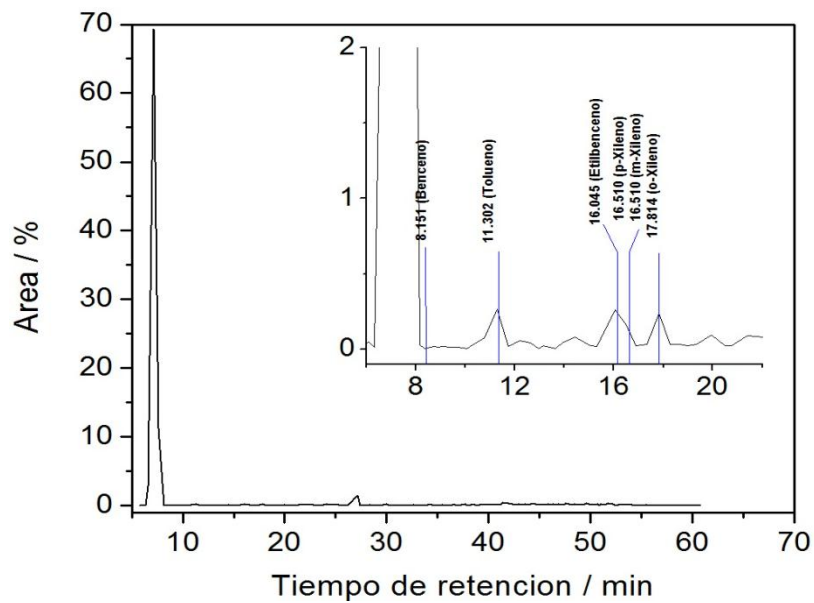


Figura 25. Cromatograma GC-FID de la fase superior obtenido en la prueba 2.

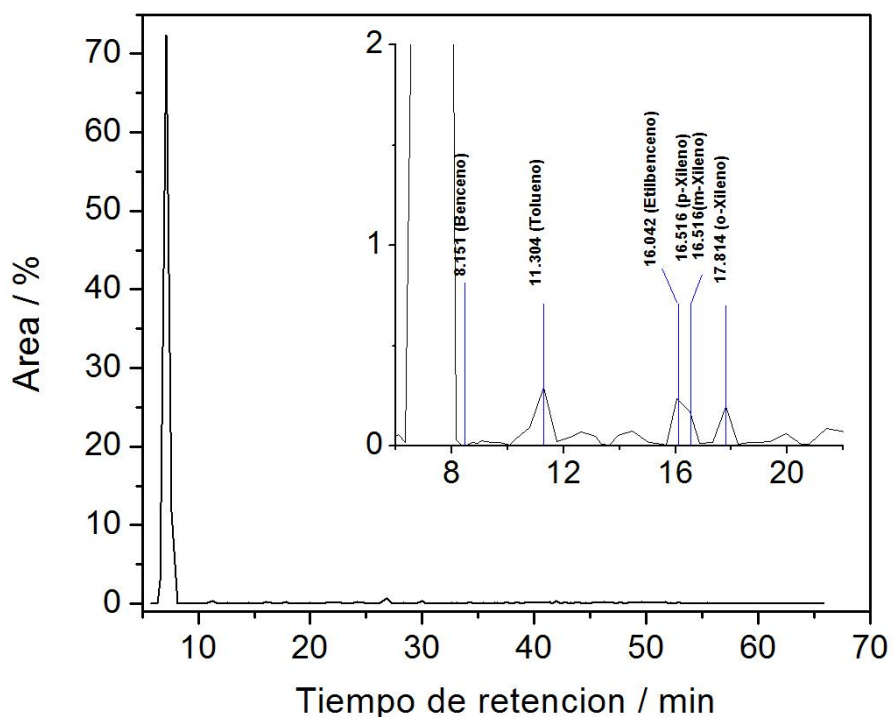


Figura 26. Cromatograma GC-FID de la fase superior obtenido en la prueba 3.

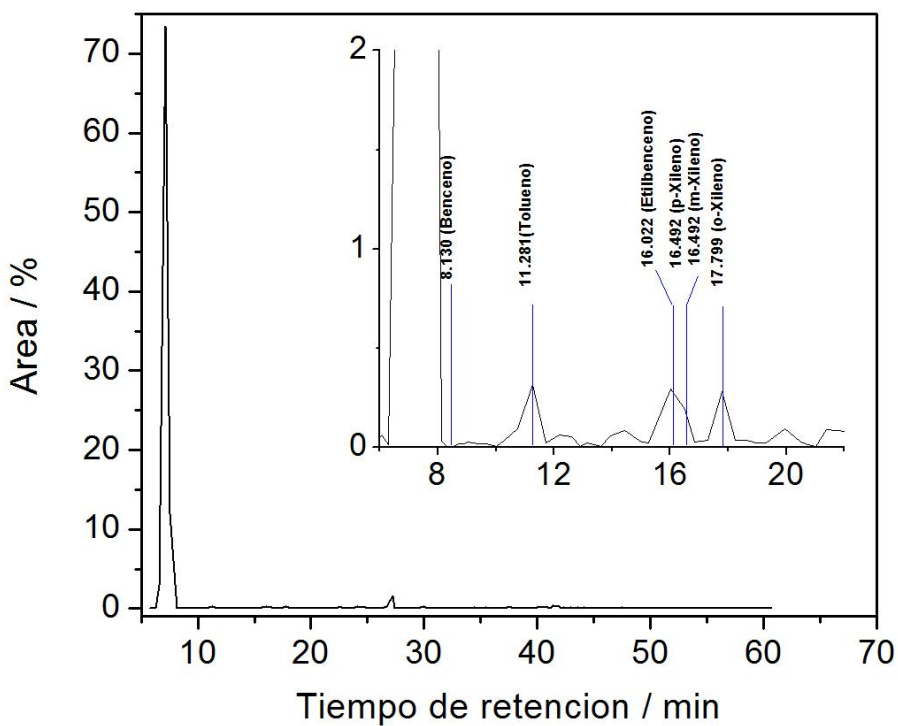


Figura 27. Cromatograma GC-FID de la fase superior obtenido en la prueba 4.