

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**



**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**

**Descomposición Termo–Catalítica de Polietileno de Alta Densidad  
sobre NiWO<sub>4</sub> a Hidrocarburos de Bajo Peso Molecular**

**T E S I S**

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias

**PRESENTA:**

**Q.I. Karla Michelle Manjarrez Amaya**

Director de Tesis:

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza

Co-Director de Tesis:

Dr. Miguel Ávalos Borja

Tijuana, Baja California, México

Septiembre de 2021

**Universidad Autónoma de Baja California**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**  
**COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

Folio No. 309

Tijuana, B.C., a 07 de septiembre del 2021

C. Karla Michelle Manjarrez Amaya  
Pasante de: Maestría en Ciencias  
Presente.-

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la

Opción: TESIS

Es propuesto, por los C. Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza y


Dr. Miguel Ávalos Borja

Quienes serán los responsables de la calidad del trabajo que usted presente, referido al tema: "Descomposición Termo-Catalítica de Polietileno de Alta Densidad sobre NiWO<sub>4</sub> a Hidrocarburos de Bajo Peso Molecular", el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I. Introducción.
- II. Antecedentes.
- III. Experimental.
- IV. Resultados.
- V. Discusión.
- VI. Conclusión.
- VII. Bibliografía
- VIII. Anexos




FACULTAD DE CIENCIAS  
QUÍMICAS E INGENIERÍA  
COORDINACIÓN DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

  
Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza  
Director de Tesis


  
Dr. Miguel Ávalos Borja  
Co-Director de Tesis


  
Dra. Ana Alejandra Ramírez Rodríguez  
Sub-Directora

  
M.C. Roberto Alejandro Reyes Martínez  
Director Provisional

**RESUMEN** de la Tesis presentada por **Karla Michelle Manjarrez Amaya**, como requisito para obtener el grado de Maestra en Ciencias. Tijuana, B.C., México. Septiembre de 2021.

Resumen aprobado por:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza  
Director de Tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Ávalos Borja  
Co-Director de Tesis


**DESCOMPOSICIÓN TÉRMO-CATALÍTICA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD  
SOBRE NiWO<sub>4</sub> A HIDROCARBUROS DE BAJO PESO MOLECULAR**

El presente trabajo involucra los estudios experimentales para la producción de combustibles líquidos por medio de pirólisis térmica y catalítica de residuos de polietileno de alta densidad (PEAD). Se lleva a cabo la síntesis del catalizador tungstato de níquel a 630 °C en atmósfera de aire durante 1 hora. La caracterización del material se realiza por difracción de rayos-X, espectroscopía por dispersión de energía y microscopía electrónica de barrido. La masa catalítica se varía en (0.0, 4.76, 9.09, 13.04, 16.60 y 28.57) % utilizando 10 g de PEAD en un tratamiento térmico dentro del intervalo de temperatura desde (140 hasta 380) °C por cada experimento durante 25 min. Los productos de la reacción catalizada corresponden a hidrocarburos de bajo peso molecular comprendidos en un intervalo de carbonos desde C<sub>7</sub> hasta C<sub>15</sub> con un rendimiento de reacción experimental del 90 %. Los productos líquidos son caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, espectrometría de masas, y se midió el poder calorífico superior. La relación óptima catalizador: reactivo es de 2.0:10 para la conversión del polietileno de alta densidad a hidrocarburos líquidos con longitud de cadena C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> con poder calorífico de 10.9614 kcal/g.

**Palabras clave:** Plásticos; Hidrocarburos; Pirólisis termo-catalítica; PEAD; NiWO<sub>4</sub>.


**ABSTRACT** of the Thesis presented by **Karla Michelle Manjarrez Amaya**, as a requirement to obtain the Master of Science degree. Tijuana, Baja California, México. September, 2021.

Abstract approved by:



---

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza  
Thesis director



---

Dr. Miguel Ávalos Borja  
Thesis co-director

**THERMO-CATALYTIC DECOMPOSITION OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE  
OVER NiWO<sub>4</sub> TO LOW MOLECULAR WEIGHT HYDROCARBONS**

The present work involves experimental studies to produce liquid fuels through thermal and catalytic pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) waste. The synthesis of the nickel tungstate catalyst is carried out at 630 °C in an air atmosphere for 1 hour. The characterization of the material is carried out by X-ray diffraction, energy dispersion spectroscopy and scanning electron microscopy. The catalytic mass is varied in (0.0, 4.76, 9.09, 13.04, 16.60 and 28.57) % using 10 g of HDPE in a heat treatment within the temperature range from (140 to 380) °C for each experiment during 25 min. The products of the catalyzed reaction correspond to low molecular weight hydrocarbons comprised in a carbon range from C<sub>7</sub> to C<sub>15</sub> with an experimental reaction yield of 90 %. Liquid products are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and mass spectrometry, and the higher calorific value was measured. The optimum catalyst: reactive ratio is 2.0:10 for the conversion of high-density polyethylene to liquid hydrocarbons with chain length C<sub>7</sub>–C<sub>8</sub> with calorific value of 10.9614 kcal/g.

**Keywords:** Plastics; Hydrocarbons; Thermo-catalytic pyrolysis; HDPE; NiWO<sub>4</sub>.

## **DEDICATORIA**

A mi padre Jesus Antonio Manjarrez Lizarraga.

A mi madre Martha Guadalupe Amaya Brito.

A mi hermano Enrique A. Manjarrez Amaya.

A mi prometido Geovanni Silva-Cruz.

## **AGRADECIMIENTOS PERSONALES**

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas:

Agradezco principalmente a mi familia, mi gran pilar y mayor apoyo en mi vida personal, académica y profesional, para cumplir mis objetivos y metas. Por brindarme los recursos necesarios y estar a mi lado siempre. Y gracias por su apoyo para realizar este trabajo.

A mi madre y mejor amiga Martha Guadalupe Amaya Brito, por el amor tan grande y la gran fortuna de darme la vida, por guiarme durante mi corta vida y su gran esfuerzo durante estos últimos años para lograr concretar mi licenciatura y este gran último gran logro que es el grado de maestra en ciencias. Por sus consejos, sus valores, perseverancia y la motivación constante. Este trabajo es posible gracias a ella.

A mi padre Jesus Antonio Manjarrez Lizárraga, que ha sido el mejor padre que me pudo tocar en esta vida. Su gran esfuerzo desde el momento en el que llegue a su vida hasta hoy en día, un amor incondicional que no se puede comparar y por dar lo mejor de el a su familia. Siempre apoyando mis decisiones y alentandome a seguir creciendo en lo profesional y lo personal. Por enseñarme que la vida no es fácil pero siempre se puede dar lo mejor, siendo una persona de bien, con valores y lleno de amor. Este trabajo es posible también gracias a ti.

A mi hermano Enrique Antonio Manjarrez Amaya, por ser mi compañero de vida, único hermano, consejero y confidente. Por brindarme tu apoyo en todo lo que he realizado y llegar a realizar en un futuro. Por ser un ejemplo a seguir en lo profesional y sobre todo por tu cariño.

A mi prometido Geovanni Silva-Cruz, por su paciencia y cariño brindando durante años, su apoyo incondicional en todos mis proyectos y logros en los que ha estado presente en mi vida, por la motivación que me brinda día a día y ser la persona con la que quiero pasar el resto de mi vida. Muchas gracias.

## **AGRADECIMIENTOS PERSONALES (continuación)**

A Tata, mi querida bisabuela y un ángel en el cielo. La persona mas bondadosa y con un corazón enorme. De ella aprendí a valorar a la familia y lo importante de ayudar a los demás sin pedir nada a cambio. Le agradezco lo feliz que nos hizo y principalmente lo feliz que hizo a mi madre. Agradezco a mis abuelas, Cuca y Yeya, por su amor sincero y siempre querer lo mejor para mí. Y le agradezco a Teresa Brito por ser como segunda madre, por su inmenso cariño y gran apoyo.

A Saul S. Yanagi, una persona importante en mi vida, mi abuelo por elección y gran consejero.

A mis dos amores chiquitos, consentidas y las más pequeñas de la familia, Princesa y Katniss.

A mi director de tesis y tutor durante toda la licenciatura y maestría Dr. J. Manuel Quintana Melgoza, por darme la oportunidad de unirme a su equipo de trabajo para la realización de este trabajo de investigación, su apoyo incondicional y su dedicación a lo largo del mismo.

A mi padrino de generación Dr. Salvador Valera Lamas por sus sabios consejos, confianza, cariño y enseñanzas durante toda mi formación académica. Y proporcionar el equipo calorimétrico para la caracterización de las muestras de hidrocarburos.

A Dr. Ulises Villalón Lopez, mi compañero de posgrado, por su apoyo, amistad, por brindarme confianza y la oportunidad de compartir su conocimiento conmigo.

A M.C. Jonathan V. Lopez Baena, mi compañero de posgrado, gran amigo y casi hermano. Le agradezco su tiempo para escucharme, su confianza, enseñarme y compartirme conocimiento.

Agradezco sinceramente la contribución a este trabajo de investigación al Comité de Tesis de Maestría en Ciencias integrado por: Dr. Juan M. Quintana Melgoza, Dr. Miguel Ávalos Borja, Dr. Luis Antonio Flores Sánchez y Dr. Eduardo Rogel Hernández, por la oportunidad de trabajar a la par y quienes con sus comentarios y críticas constructivas indudablemente enriquecieron mi trabajo de tesis.

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes instituciones:

A mi alma mater: la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), campus Tijuana por darme la oportunidad de crecer académicamente durante la Lic. Q.I. y Maestría en Ciencias.

Al Rector de UABC Dr. Daniel Octavio Valdez Delgadillo, máxima autoridad de nuestra Benemérita Institución en el estado de Baja California, México.

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (FCQI), que formaron parte de mis estudios de licenciatura en Q.I. y mi programa de posgrado “Maestría en Ciencias”. Al director Dr. José Luis González Vázquez por su gran calidad humana y sub-directora Dra. Noemí Hernández Hernández por su comprensión y aceptarme en su planta docente de maestras en FCQI.

Al programa de Posgrado Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MYDCI) que se oferta en la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), campus Tijuana.

A la coordinación del Posgrado Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería: Dr. Paul Adolfo Taboada González (ex coordinador del MYDCI) y al Dr. Javier Emmanuel Castillo Quiñones (actual coordinador del MYDCI) por atender y dar seguimiento a la documentación de mi Maestría en Ciencias.

Al subcomité de química por integrado por Dr. Ivan Córdoba Guerrero, Dr. Juan Cruz Reyes, y Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza por dar seguimiento a mi solicitud de ingreso al programa de Maestría en Ciencias en el Programa MYDCI.

Al laboratorio de síntesis orgánica en las instalaciones de FCQI, responsable Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza por uso de instalaciones para la realización de la síntesis de  $\text{NiWO}_4$  y la síntesis termo catalítica de los hidrocarburos de bajo peso molecular a partir de PEAD.

A la universidad por los proyectos financiados y no financiados en las convocatorias internas de UABC con claves 300/1377, 300/1474 y 300/6/N/84/19.

Agradezco profundamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado por medio de su beca nacional durante dos años para llevar a cabo mi programa de Maestría en el Posgrado MYDCI.

A Dr. Miguel Ávalos Borja por su codirección de tesis desde las instalaciones de IPICYT, así como su aprobación junto al Sistema Nacional de Investigadores (SNI) por la beca otorgada como ayudante de investigador con número EXP. AYTE. 16547.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) por permitirme realizar la caracterización de los materiales sólidos del presente trabajo en sus instalaciones.

A M.C. Arturo Estolano Cobian por su contribución técnica en las mediciones de las muestras de hidrocarburos para análisis de cromatografía de gases acoplado al espectrómetro de masas en las instalaciones de FCQI-UABC, Tijuana, B. C. México.

A Dr. Maria Guadalupe Moreno Armenta por su apoyo para la identificación por XRD de los cristales NiWO<sub>4</sub> en las instalaciones del CNYN-UNAM en Ensenada, B.C. México.

Finalmente, agradezco a los miembros del Núcleo Académico Básico del programa Maestría en Ciencias e Ingeniería, con registro CONACYT 001867 durante los períodos 2019-2021.

“Si quieres cambiar tu vida, intenta dar las gracias.

Cambiará tu vida poderosamente”

***Gerald Good***

# ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>RESUMEN</b>	<i>iii</i>
<b>ABSTRACT</b>	<i>iv</i>
<b>Dedicatoria</b>	<i>v</i>
<b>Agradecimientos personales</b>	<i>vi</i>
<b>Agradecimientos institucionales</b>	<i>viii</i>
<b>Lista de figuras</b>	<i>xiv</i>
<b>Lista de tablas</b>	<i>xvii</i>
<b>Lista de acrónimos</b>	<i>xviii</i>
<b>Lista de abreviaturas</b>	<i>xx</i>
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
I.1. Objetivo general	2
I.2. Objetivos específicos	2
I.3. Hipótesis	2
I.4. Metas	3
I.5. Impactos	3
I.6. Trabajos a futuro	4
<b>II. ANTECEDENTES</b>	<b>5</b>
II.1. Residuos sólidos urbanos	5
II.1.1. Legislación de los residuos sólidos urbanos	8
II.2. Plásticos	9
II.3. Polietileno	11
II.4. Tratamientos de los plásticos	16
II.4.1. Reciclaje primario	17
II.4.2. Reciclaje secundario	17
II.4.3. Reciclaje terciario	18
II.4.4. Recuperación de energías	19

## ÍNDICE (continuación)

	Pág.
II.4.5. Descomposición termo-catalítica del polietileno de alta densidad	20
II.5. Energías alternativas	22
II.6. Metodologías reportadas para la síntesis de tungstos de metales	26
II.6.1. Síntesis de tungstato de níquel reportadas	27
II.7. Catálisis	28
II.8. Cristalografía	31
II.9. Difracción por rayos-X	35
II.10. Microscopía electrónica de barrido	38
II.11. Espectroscopía por dispersión de energía	39
II.12. Espectroscopía por radiación infrarrojo	40
II.13. Espectrometría de masas	43
<b>III. EXPERIMENTAL</b>	47
III.1. Síntesis de tungstato de níquel	47
III.2. Descompisción de PEAD variando la masa de NiWO <sub>4</sub>	48
III.3. Análisis por difracción de rayos-X	49
III.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido	50
III.5. Análisis por espectroscopía por dispersión de energía	51
III.6. Análisis por espectroscopía de radiación infrarrojo	51
III.7. Análisis por espectrometría de masas	52
III.8. Determinación del poder calorífico superior por calorimetría	53
<b>IV.RESULTADOS</b>	55
IV.1. Síntesis del material sólido NiWO <sub>4</sub>	55
IV.2. Obtención de hidrocarburos de bajo peso molecular a partir de PEAD	56
IV.3. Identificación por difracción de rayos-X	57
IV.4. Análisis mofológico por microscopía electrónica de barrido	58
IV.5. Análisis químico por espectroscopía por dispersión de energía	59

## ÍNDICE (continuación)

	<b>Pág.</b>
IV.6. Identificación por radiación infrarrojo	60
IV.7. Identificación por espectrometría de masas	64
IV.8. Poder calorífico superior de los hidrocarburos	73
<b>V.DISCUSIÓN</b>	<b>74</b>
V.1. Difracción por rayos-X	74
V.2. Microscopía electrónica de barrido	76
V.3. Espectroscopía por dispersión de energía	77
V.4. Espectroscopía por radiación infrarrojo	77
V.5. Espectrometría de masas	78
V.6. Poder calorífico superior	80
<b>VI.CONCLUSIÓN</b>	<b>81</b>
<b>VII.BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>82</b>
<b>VIII.APÉNDICES</b>	<b>94</b>
Apéndice 1. Ley de Bragg	94
Apéndice 2. Tarjetas cristalográficas	97
Apéndice 2.1. Tarjeta cristalográfica JCPDS-ICDD No. 15-0755 para NiWO <sub>4</sub>	97
Apéndice 2.2. Tarjeta cristalográfica JCPDS-ICDD No. 43-1035 para WO <sub>3</sub>	100
Apéndice 2.3. Tarjeta cristalográfica JCPDS-ICDD No. 44-1159 para NiO	102
Apéndice 3. Electrones secundarios y retrodispersados	103
Apéndice 4. Líneas de emisión de rayos-X para Ni, W y O	106
Apéndice 5. Fundamentos de cromatografía de gases	108

## ÍNDICE (continuación)

	<b>Pág.</b>
Apéndice 6. Constancia de participación con ponencia oral en el 2do Congreso Internacional de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología (CICITEC). Universidad Autónoma de Baja California, Campus Valle de las Palmas, 25 de septiembre de 2019	110
Apéndice 7. Constancia de asistencia al curso “Operación remota de equipo científico” por la Asociación Mexicana de Microscopía, 27 de mayo de 2021	111
Apéndice 8. Constancia de asistencia al curso “Avances Recientes en Microscopía Electrónica de Barrido” por la Asociación Mexicana de Microscopía, 12 y 13 de Agosto de 2021	112
Apéndice 9. Artículo: Hidrocarburos C <sub>6</sub> –C <sub>10</sub> a partir de polietileno residual	113

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Pág.</b>
1	Composición porcentual de los residuos sólidos urbanos en México.	7
2	Producción mundial porcentual de los plásticos por región.	9
3	Esquema estructural de la composición química del polietileno puro.	13
4	Representaciones esquemáticas del polietileno y sus densidades: (a) polietileno de alta densidad, (b) polietileno de baja densidad, (c) polietileno lineal de baja densidad y (d) polietileno de ultra baja densidad.	14
5	Mecanismo de reacción reportado para la descomposición termo-catalítica del polietileno de alta densidad por dos vías: transferencia de carbono e hidrógeno y $\beta$ -escisión.	21
6	Producción mundial de energía primaria en el año 2016 de 13 760.81 MMtep (lado izquierdo) y consumo mundial por fuente de energía 9 555.27 MMtep (lado derecho).	24
7	Diagrama energético de una reacción en presencia y ausencia de catalizador	29
8	Celda unitaria genérica, parámetros de red y ángulos.	34
9	Representación esquemática del proceso de producción de los rayos-X en un átomo con series de transición K, L, M y N de los niveles de energía 1, 2, 3 y 4, en ese orden.	36
10	Esquema de funcionamiento y montaje de un difractor.	37
11	Región del espectro electromagnético que muestra la relación de la radiación infrarrojo con otros tipos de radiación.	41
12	Descripción de los componentes de un espectrómetro de masas. Las flechas indican la dirección en la que viajan los iones.	45
13	Descripción esquemática de un espectrómetro de masas.	46
14	Representación esquemática del sistema de reacción para la síntesis de $\text{NiWO}_4$ con flujo de aire comprimido a una temperatura de 630 °C por 1 hora	47
15	Sistema de reacción catalítica para la descomposición de PEAD.	48
16	Difractor de rayos-X de polvos marca Philips, modelo X'pert MPD.	49
17	Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5300.	50

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>		<b>Pág.</b>
18	Espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX.	51
19	Cromatógrafo de gases marca Thermo Scientific modelo TRACE 1310 acoplado a un espectrómetro de masas Thermo Scientific modelo ISQ LT.	52
20	Calorímetro de bomba de oxígeno marca Parr Instrument Company, recipiente de combustión estándar modelo 1108 y termómetro digital marca Omega Engineering modelo HH-51	54
21	Material catalizador en polvo obtenido experimentalmente en este trabajo.	55
22	Patrones de difracción por XRD del material obtenido experimentalmente (EXP-630) y de referencia con número tarjeta cristalográfica 015-0755 (015-0755 NiWO <sub>4</sub> ).	57
23	Imágenes por SEM del material sintetizado a 630 °C en atmósfera oxidante.	58
24	Espectro por EDS del material catalizador obtenido experimentalmente.	59
25	Espectro por FT-IR del polietileno de alta densidad proveniente de envase de leche marca Nutrileche ®, utilizado en la síntesis de hidrocarburos como materia prima.	60
26	Espectros por FT-IR de los productos obtenidos en la descomposición de PEAD variando el porcentaje de masa catalítica en el intervalo de 0.2:10 a 4.0:10 y sin catalizador. A demás, los espectros de las muestras de gasolinas comerciales GC <sub>87</sub> y GC <sub>91</sub> .	63
27	Cromatograma (A) y espectro de masas (B) del producto líquido PL <sub>0.0:10</sub> .	65
28	Cromatograma (C) y espectro de masas (D) del producto líquido PL <sub>0.2:10</sub> .	66
29	Cromatograma (E) y espectro de masas (F) del producto líquido PL <sub>1.0:10</sub> .	67
30	Cromatograma (G) y espectro de masas (H) del producto líquido PL <sub>1.5:10</sub> .	68
31	Cromatograma (I) y espectro de masas (J) del producto líquido PL <sub>2.0:10</sub> .	69
32	Cromatograma (K) y espectro de masas (L) del producto líquido PL <sub>4.0:10</sub> .	70
33	Cromatograma (M) y espectro de masas (N) de gasolina comercial GC <sub>87</sub> .	71
34	Cromatograma (Ñ) y espectro de masas (O) de gasolina comercial GC <sub>91</sub> .	72

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Pág.
35	Celda unitaria monoclinica de NiWO <sub>4</sub> simulada a partir de la base de datos Materials Project (ID: mp-21179). Los radios de los iones Ni <sup>+2</sup> , W <sup>+6</sup> y O <sup>-2</sup> son reportados en la literatura con los números de coordinación 6, 6 y 8, respectivamente.	75
36	Histograma de la frecuencia de distribución de los tamaños de partículas medidos por SEM del material sintetizado NiWO <sub>4</sub> .	76
37	Esquema de la reacción termo-catalítica en condiciones óptimas para la obtención de los hidrocarburos de bajo peso molecular (C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> ) a partir de PEAD con $n=2 \times 10^5$ .	79
38	Deducción de la ecuación de Bragg con interferencia constructiva, $2d \sin\theta = n\lambda$ .	95
39	(a) Ley de Bragg para el caso de una cuadrícula rectangular, es decir, $AB = BC = d_{hkl} \sin\theta$ ; la diferencia de camino $(AB + BC) = 2d_{hkl} \sin\theta$ . (b) Ley de Bragg para el caso general en el que $AB \neq BC$ . Nuevamente, la diferencia de camino $(AB + BC) = 2d_{hkl} \sin\theta$ .	96
40	Interacción del haz de electrones con muestras sólidas.	104
41	Formación de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha). Los SEs se forman a partir de eventos de dispersión inelástica y los BEs se forman de eventos de dispersión elástica.	105
42	Descripción esquemática de un cromatógrafo de gases.	109

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Pág.</b>
I	Subproductos de la composición de los residuos por región en México.	6
II	Polímeros comunes encontrados en los RSU y su composición porcentual.	10
III	Principales propiedades físicas de los diferentes tipos de polietileno.	15
IV	Metodologías reportadas para la descomposición de polímeros, proceso catalizado <sup>1</sup> .	18
V	Clasificación de las fuentes de energías por disponibilidad y uso.	22
VI	Fuentes de energías alternativas y su medio de obtención.	23
VII	Producción de energía primaria en México (Período de 2007 a 2017)( $10 \times 10^{15}$ J).	25
VIII	Principales condiciones experimentales reportadas para la síntesis de NiWO <sub>4</sub> .	27
IX	Clasificación de los catalizadores heterogéneos por S. Z. Roginskii.	30
X	Los 7 sistemas cristalinos y las 14 redes de Auguste Bravais.	34
XI	Regiones del espectro de infrarrojo en el intervalo de 12 800 a 10 cm <sup>-1</sup> .	41
XII	Condiciones experimentales para la descomposición de PEAD sobre NiWO <sub>4</sub> .	48
XIII	Experimentos de la descomposición termo-catalítica de PEAD variando el porcentaje de masa catalítica de NiWO <sub>4</sub> y la reacción sin catalizador.	56
XIV	Señales características por FT-IR para la muestra pura de PEAD.	61
XV	Bandas de los espectros por FT-IR de los hidrocarburos líquidos a partir de la descomposición de PEAD con catalizador, sin catalizador y muestras comerciales GC <sub>87</sub> y GC <sub>91</sub> .	62
XVI	Fragmentos del análisis por MS; Ion molecular (M <sup>+</sup> ) del fragmento común, fórmula condensada y cadenas hidrocarbonadas (C <sub>x</sub> -C <sub>y</sub> ) de los líquidos (P <sub>0.0:10-4.0:10</sub> ) obtenidos por la descomposición de PEAD sobre NiWO <sub>4</sub> , y para gasolinas comerciales GC <sub>87</sub> y GC <sub>91</sub> .	64
XVII	Valores del poder calorífico experimental de los productos líquidos (PL <sub>0.0:10-PL4.0:10</sub> ), así como para gasolinas comerciales y sus valores LHV y HHV reportados.	73

## LISTA DE ACRÓNIMOS

AS	Área superficial
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de aluminio (alúmina)
CaWO <sub>4</sub>	Tungstato de calcio
Ce <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Tungstato de cerio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CoWO <sub>4</sub>	Tungstato de cobalto
CuWO <sub>4</sub>	Tungstato de cobre
DOF	Diario Oficial de la Federación
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía (del inglés Energy-Dispersive spectroscopy)
EPA	Agencia de Protección Ambiental (del inglés Environmental Protection Agency)
FT-IR	Radiación infrarrojo con transformada de Fourier (del inglés Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)
GC/MS	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (del inglés Gas Chromatography/Mass Spectrometry)
H	Entalpía
HCs	Hidrocarburos
HDPE	Polietileno de alta densidad (del inglés High-Density polyethylene)
HHV	Poder calorífico superior (del inglés Higher Heating Value)
KI	Yoduro de potasio
IE	Impacto electrónico
IEA	Agencia Internacional de Energía (del inglés International Energy Agency)
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (del inglés International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS	Comité conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (del inglés Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
KBr	Bromuro de potasio
KCl	Cloruro de sodio

## LISTA DE ACRÓNIMOS (continuación)

LDPE	Polietileno de baja densidad (del inglés Low-density polyethylene)
LGEEPA	Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
LGPGIR	Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos
LHV	Poder calorífico inferior (del inglés Low Heating Value)
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad (del inglés Linear low-density polyethylene)
MS	Espectrometría de masas (por sus siglas en inglés Mass Spectrometry)
MWO <sub>4</sub>	Tungstato de metales de transición
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Tungstato de sodio
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrato de níquel
NiO	Óxido de níquel
NiWO <sub>4</sub>	Tungstato de níquel
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cobaltita de níquel
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidad
SCR	Reducción catalítica selectiva (del inglés Selective Catalytic Reduction)
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
SrWO <sub>4</sub>	Tungstato de estroncio
TC	Tamaño de cristal
TPP	Tamaño promedio de cristal
ULDPE	Polietileno de ultra baja densidad (del inglés Ultra low-density polyethylene)
UHMWPE	Polietileno de alto peso molecular (del inglés Ultra-high molecular weight polyethylene)
WO <sub>3</sub>	Óxido de tungsteno (VI)
XRD	Difracción por rayos-X (del inglés X-Ray Diffraction)
ZnSnO <sub>3</sub>	Óxido de zinc estaño
ZnWO <sub>4</sub>	Tungstato de zinc

## LISTA DE ABREVIATURA

Å	Ángstrom
atm	Atmósfera
°C	Grado Celsius
cal	Caloría
cm	Centímetro
cm <sup>-1</sup>	Unidades de número de onda
cm <sup>3</sup>	Centímetro cuadrado
CuK $\alpha_1$	Transición electrónica procedente del orbital K alfa <sub>1</sub> al cobre
CuK $\alpha_2$	Transición electrónica procedente del orbital K alfa <sub>2</sub> al cobre
Da	Dalton
e <sup>-</sup>	Electrón
<i>e</i>	Calor de combustión del alambre
E <sub>a</sub>	Energía de activación
<i>et al.</i>	Del latín <i>et alii</i> que significa “y otros”
eV	Electronvolt
g	Gramo
GC	Grado de cristanilidad
GC <sub>87</sub>	Gasolina comercial 87 octanos
GC <sub>91</sub>	Gasolina comercial 91 octanos
g/mol	Gramos por mol
h	Hora
hab	Habitante
Hz	Hertz, unidad de frecuencia del Sistema Internacional de Unidades
in	Pulgada (del inglés inch)
J	Joules
K	Kelvin
keV	Kiloelectrón volt
kV	Kilo volt
K $\alpha$	Transición electrónica procedente del orbital K alfa

## LISTA DE ABREVIATURA (continuación)

kg	Kilogramo
kJ/mol	Kilojoule por mol
$\lambda$	Lambda, longitud de onda
m	Masa
MeV	Mega electronvolt
m <sub>BA</sub>	Masa de ácido benzoico
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MMtep	Millones de toneladas equivalentes de petróleo
min	Minuto
$\mu\text{m}$	Micrómetro
m/z	Relación masa/carga
<i>n</i>	Grado de polimerización
nm	Nanómetro
p	Presión
pH	Potencial de hidrógeno
PM	Peso molecular
psi	Libra por pulgada cuadrada (del inglés pounds per square inch)
q	calor
s	Segundo
<i>s</i>	Intensidad fuerte (del inglés strong)
t	Toneladas
<i>t</i>	Tiempo
T	Temperatura
U. arb.	Unidades arbitrarias
<i>vw</i>	Intensidad muy débil (del inglés very weak)
<i>w</i>	Intensidad débil (del inglés weak)
W	Vatio (del inglés Watt)
<i>W</i>	Equivalente energético del sistema

## LISTA DE ABREVIATURA (continuación)

$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\gamma$	Gamma
$\Delta H_{BA}$	Poder calorífico de ácido benzoico
$\Delta H_c$	Poder calorífico de la muestra
$\Delta T$	Cambio de temperatura
$\theta$	Theta, ángulo de difracción
%	Porcentaje
°	Grado

## I. INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos juegan un rol importante en la vida cotidiana del ser humano, al ser productos ligeros, con bajo costo de producción y fácil fabricación. Esto ha generado un incremento en la producción de dichos materiales en las últimas décadas de los siglos XX y XXI, estimándose para el año 2025 una producción de  $500 \times 10^6$  de toneladas (t), lo que supondría un aumento del 900 % con respecto a los niveles registrados en el año de 1980 [1–3]. La demanda de productos poliméricos a nivel mundial en 2019 ha sido de  $368 \times 10^6$  t, de los cuales principalmente se encuentra polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad, en un 12.2 % y 17.5 %, respectivamente. En México se produjeron  $43 \times 10^3$  t de polietileno de alta densidad en 2017 [4–6]. Solo una pequeña fracción de los plásticos al completar su vida útil son reciclados, una cantidad aproximada de  $13 \times 10^6$  t/año se vierten a océanos ocasionando daños a la biodiversidad, economía y potencialmente a la salud humana, y el resto de los plásticos son acumulados en vertederos o basureros como residuos sólidos urbanos (RSU) Los plásticos por su estabilidad física y química, su biodegradación es indefinida, estimándose una demora desde 240 hasta 1 000 años [7, 8]. En el año 2015, México reportó una generación de RSU de  $53.1 \times 10^6$  t, representando un aumento del 61.2 % con respecto al año 2013; donde el 10.9 % de su composición general corresponde a residuos plásticos [9]. Una alternativa para la disminución de la contaminación por plásticos es la descomposición química, por otra parte, la degradación catalítica de los residuos plásticos ofrece ventajas, tal como; ocurre a temperaturas más bajas que la reacción química [10] y produce las fracciones líquida y gaseosa, las mismas que pueden ser utilizadas como energías alternativas [11, 12]. Por lo anterior, en este trabajo se presenta la metodología para realizar la descomposición termo-catalítica del polietileno de alta densidad a hidrocarburos líquidos en el intervalo de la gasolina.

## **I.1. Objetivo general**

Realizar la síntesis del material tungstato de níquel  $\text{NiWO}_4$  para probarlo como catalizador en la descomposición termo-catalítica de polietileno de alta densidad a hidrocarburos de bajo peso molecular, identificar y caracterizar los materiales mediante las técnicas XRD, SEM, EDS, FT-IR y MS, con la finalidad de generar una metodología nueva para la producción de energías alternativas.

## **I.2. Objetivos específicos**

- I.2.1. Realizar la síntesis del catalizador tungstato de níquel ( $\text{NiWO}_4$ ).
- I.2.2. Identificar la fase cristalina del catalizador por medio de difracción de rayos-X.
- I.2.3. Analizar la morfología superficial de los sólidos por microscopía electrónica de barrido.
- I.2.4. Realizar el análisis elemental del catalizador por espectroscopía por dispersión de energía.
- I.2.5. Medir la actividad catalítica de  $\text{NiWO}_4$  sintetizado en la descomposición de PEAD.
- I.2.6. Analizar las fracciones de hidrocarburos líquidos por espectrometría de masas.
- I.2.7. Analizar los hidrocarburos líquidos por radiación infrarrojo con transformada de Fourier.
- I.2.8. Medir el poder calorífico de los hidrocarburos líquidos sintetizados.

## **I.3. Hipótesis**

El polietileno de alta densidad encontrado en los residuos sólidos urbanos de la ciudad de Tijuana, Baja California, México, pueden ser transformado a hidrocarburos líquidos de bajo peso molecular en un intervalo de 90 hasta 300 g/mol por medio de un tratamiento térmico-catalítico en un rango de temperatura desde 300 °C hasta 400 °C utilizando como catalizador tungstato de níquel.

#### **I.4. Metas**

I.4.1. Por medio del presente trabajo de investigación obtener el grado de Maestra en Ciencias.

I.4.2. Realizar una publicación de los resultados en una revista de divulgación científica.

I.4.3. Presentar este trabajo de investigación en un congreso nacional.

#### **I.5. Impactos**

##### **I.5.1. Impacto económico**

En las últimas décadas de los siglos XX y XXI la pirólisis de los plásticos se ha considerado una tecnología con gran interés para el desarrollo de procesos a escala industrial en el que se tratan diferentes productos plásticos para su reciclado químico. Sin embargo, la pirólisis térmica es un proceso que requiere un elevado gasto energético, debido a la baja capacidad calorífica de los plásticos, provocando un alto costo económico. La adición de un catalizador en el proceso permite reducir la temperatura de descomposición y aumenta la selectividad a ciertos productos. Lo anterior permite reducir costos económicos del proceso y obtener productos con un valor agregado, que presentan potencial energético.

##### **I.5.2. Impacto tecnológico**

Se presenta una nueva metodología para que la producción de combustibles (gasolina, diésel y/o queroseno) a partir de la descomposición termo-catalítica de residuos plásticos con un rango de temperatura considerablemente bajo con respecto a metodologías ya reportadas. Este proceso es considerado un proceso de pirólisis termo-catalítica (forma parte de un reciclaje químico o también conocido como terciario) y los productos principales pueden ser producidos a gran escala como energías alternativas para satisfacer la demanda energética.

### I.5.3. Impacto ambiental

La producción, generación y eliminación de residuos de productos plásticos afecta significativamente a los ecosistemas del planeta y es motivo de gran preocupación. Esto se debe a su prolongada degradación (más de 100 años), el aumento del uso de plásticos en la vida moderna y el espacio en los vertederos requerido por los residuos de plásticos. La producción de plástico requiere cantidades significativas de combustibles principalmente fósiles, tanto como materia prima como para suministrar energía para el proceso de fabricación. La eliminación térmica de residuos plásticos contribuye al cambio climático mediante la combustión de plásticos así como el consumo de combustibles fósiles. La pirólisis se considera una técnica novedosa, de manera general, da como resultado la obtención de las fases: líquida, gaseosa y sólida, de las cuales, las dos primeras fases tienen potencial uso como recursos energéticos. Esto nos permite obtener energías alternativas con un producto de valor agregado y a su vez contribuir a la disminución de los residuos plásticos que generan un problema de contaminación ambiental.

### **I.6. Trabajos a futuro**

I.6.1. Probar  $\text{NiWO}_4$  en la descomposición de otros polímeros tal como polipropileno.

I.6.2. Soportar  $\text{NiWO}_4$  en alúmina, sílica o zirconia para probar su actividad catalítica.

I.6.3. Sintetizar un catalizador selectivo para obtención de gasolina.

I.6.4. Sintetizar una fase catalítica nueva para la descomposición de plásticos.

I.6.5. Probar  $\text{NiWO}_4$  en la descomposición de PEAD a hidrógeno y carbono.

I.6.6. Continuar con mis estudios académicos y de investigación e ingresar al Programa de Doctorado en Ciencias.

## II. ANTECEDENTES

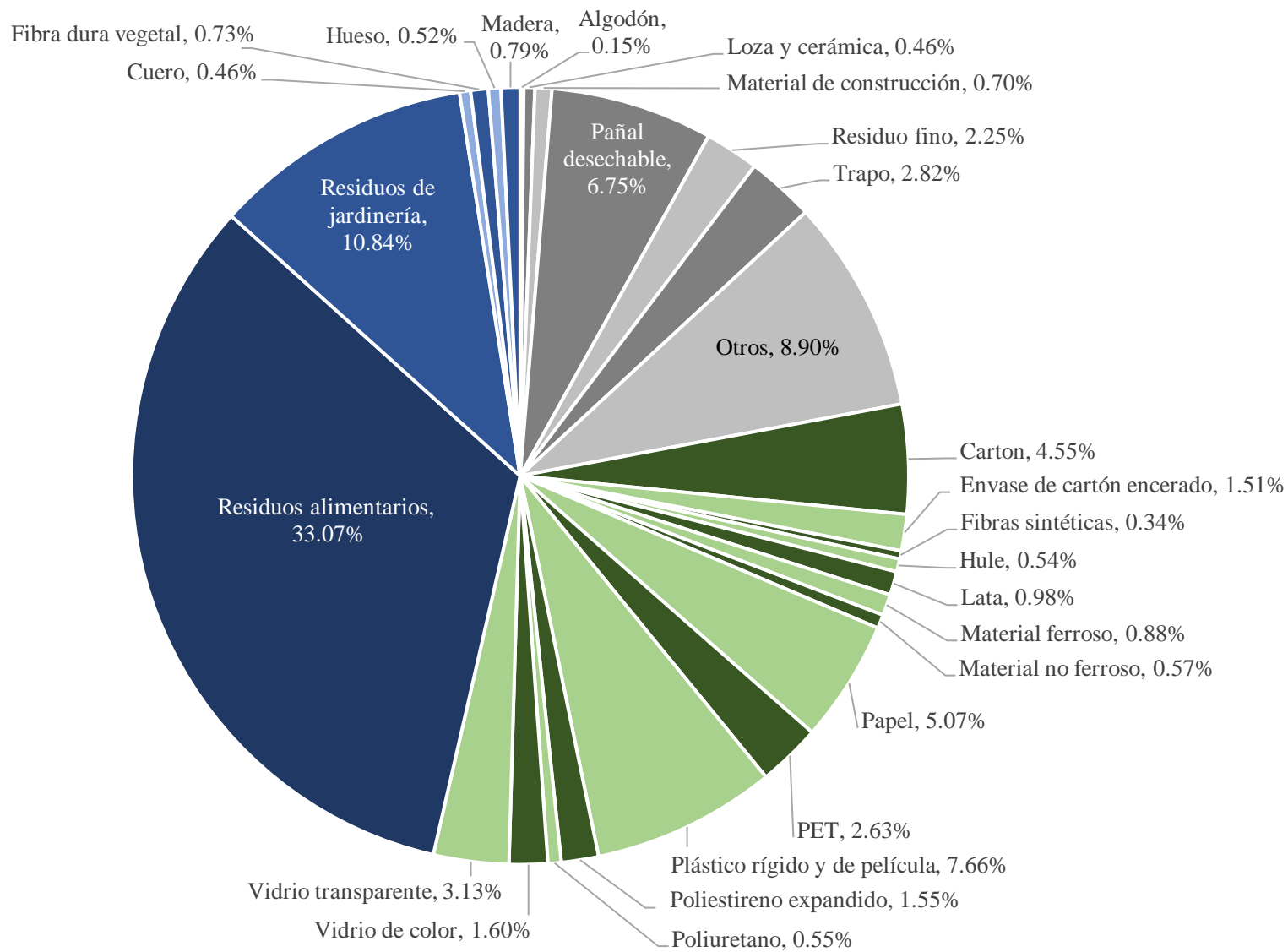
### II.1. Residuos sólidos urbanos

La producción y consumo de bienes y servicios generan algún tipo de residuo inevitablemente, los cuales pueden ser: sólidos (orgánicos e inorgánicos), y los gases que se emiten a la atmosfera. Estas sustancias en función de su composición, la tasa de generación y su manejo han tenido efectos diversos en la población humana y en el ambiente [9]. Los residuos pueden ser clasificados en función a sus características y orígenes en tres grandes grupos, tales como: residuos sólidos urbanos (RSU), residuos de manejo especial (RME) y residuos peligrosos (RP) [11]. En la actualidad, la generación de residuos implica una gran problemática a nivel mundial. Se ha reportado que se generan alrededor de  $13\ 000 \times 10^6$  t/año de residuos sólidos. Estimándose que para el año 2025 este volumen incremente a  $2\ 200 \times 10^6$  t/año [13]. La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) define en el artículo 5 sección XXIII a los residuos sólidos urbanos como: «los generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que utilizan en sus actividades domésticas, de los productos que consumen y de sus envases, embalajes o empaques; los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos» [14]. El incremento en la generación de RSU es directamente proporcional al aumento de la población, costumbres, condiciones climáticas, poder adquisitivo y nivel educacional de los habitantes [15]. Contribuyendo a una grave preocupación mundial, no sólo por el crecimiento potencial de contaminantes derivados de los residuos, sino también por el creciente espacio que requiere su disposición final. En el año 2015, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) publicó cifras indicando una generación de  $53.1 \times 10^6$  t

de residuos en México, lo que constituye a un aumento del 61.2 % con respecto al año 2003; esto represento 1.2 kg por habitante en promedio diario [9]. Hasta el año 2017, se calculó una generación de 120 128 t/día per cápita, con un promedio de 0.653 kg/hab/día para residuos de origen domiciliario y 0.291 kg/hab/día correspondiente a residuos de origen no domiciliario. Baja California genera una cantidad estimada de 3 535 t/día. Los datos anteriores presentan limitaciones importantes, al no tratarse de mediciones directas, sino de estimaciones calculadas por la Secretaria del Bienestar [16]. Dentro de la composición general de los RSU en México es posible inferir que un gran porcentaje de los mismos es apto para el aprovechamiento en la formación de composta o por medio del reciclaje de productos, principalmente al ser muy amplia la variación de residuos debido a los diferentes factores relacionados con la actividad humana [17]. Se estima que el 31.56 % de los RSU corresponden residuos susceptibles de aprovechamiento, el 46.42 % a residuos orgánicos y el 22.03 % a “otros residuos”. En la Tabla I se aportan los datos de las categorías de sub-productos por región y en la Figura 1 se muestra los componentes mayoritarios dentro de los RSU en México [16].

**Tabla I.** Subproductos de la composición de los RSU por región en México.

Región	Categoría de subproductos		
	Susceptible de aprovechamiento (%)	Orgánicos (%)	Otros (%)
Noroeste	36.25	46.25	17.50
Noreste	41.35	28.64	30.01
Occidente	28.50	50.43	21.07
Centro	30.89	49.53	19.58
Sur	33.78	44.05	22.17
Sureste	35.23	34.82	29.96



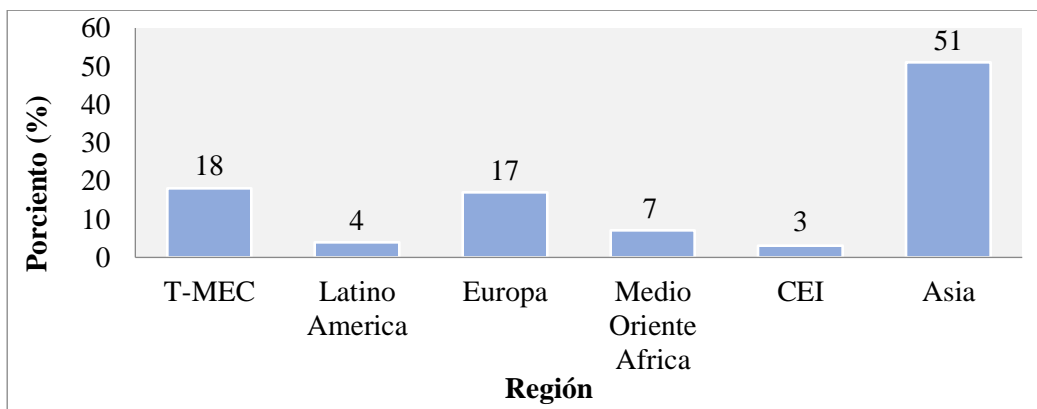
**Figura 1.** Composición porcentual de los residuos sólidos urbanos en México.

### **II.1.1. Legislación de los residuos sólidos urbanos en México**

El manejo y gestión de los residuos sólidos urbanos en México, es responsabilidad de las autoridades municipales y sus respectivas delegaciones con ingerencia gubernamental estatal y nacional. Lo anterior se encuentra establecido por la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) [14]. La Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos indica en el Título Quinto artículo 115, que los servicios públicos municipales deben prestar a los ayuntamientos, entre ellos los de limpieza, recolección, traslado, tratamiento y disposición final de residuos [18]. La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) establece en el Capítulo II artículo 7º sección VI, que a los Estados les corresponde «La regulación de los sistemas de recolección, transporte, almacenamiento, manejo, tratamiento y disposición final de los residuos sólidos e industriales que no estén considerados como peligrosos de conformidad con lo dispuesto por el artículo 137 de la presente Ley» [19]. En el Reglamento de Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (RLGPGIR) [20], se define a un relleno sanitario como «instalación destinada a la disposición final de los residuos sólidos urbanos y de manejo especial». La Ley de Prevención y Gestión Integral de Residuos para Baja California establece «Regular la prevención de la generación, el aprovechamiento del valor y la gestión integral de los RSU y de manejo especial que no estén expresamente atribuidos a la Federación» [21]. La Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003, establece las especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial, dicha norma es de observancia obligatoria para las entidades públicas y privadas responsables de la disposición final de los residuos sólidos urbanos y de manejo especial [22].

## II.2. Plásticos








Los polímeros sintéticos o comúnmente conocidos como “plásticos”, son los primeros materiales sintéticos creados a gran escala por el hombre y han ido evolucionando a lo largo de la historia. Un polímero es una molécula grande compuesta de muchas unidades de repetición más pequeñas (monómeros) unidas entre sí. En la actualidad cuando hablamos de polímeros, por lo general nos referimos a los polímeros orgánicos sintéticos en lugar de biopolímeros orgánicos naturales como el ADN y proteínas, o polímeros inorgánicos como el vidrio y el concreto [23]. Los avances en investigación científica y desarrollo tecnológico han convertido a los productos poliméricos en los materiales más utilizados en la actualidad. La inmensa mayoría de estos productos se obtienen a partir de materias primas derivadas de productos petroquímicos, derivados de petróleo o de gas natural, por tal motivo pueden ser combustibles de alta calidad [24]. Los polímeros pueden ser divididos en dos grupos en función de su comportamiento ante el calor, tales como: termoplásticos y termoestables; adicionalmente existe un tercer grupo llamados elastómeros [25]. Las propiedades de los polímeros varían en función de su composición, pero en general son ligeros, inertes, flexibles, económicos y presentan una alta relación resistencia-masa [26].



**Figura 2.** Producción mundial porcentual de los plásticos por región.

Hasta el año 2019, la producción mundial de materiales plásticos ha sido estimada en 368 millones de t. La Figura 2 muestra la producción mundial porcentual de polímeros por región [4–6]. Actualmente, somos incapaces de hacer frente a la cantidad de residuos plásticos que generamos. Esto se debe, en gran parte a que el plástico que se produce, se encuentra diseñado para desecharse después de ser utilizado, por lo tanto, es un producto de un solo uso. Como resultado, representan aproximadamente la mitad de los desechos de todo el mundo, generando un problema de contaminación ambiental considerable [8, 27]. En México, los principales plásticos que encontramos dentro de los residuos sólidos urbanos, incluyen las familias descritas en la Tabla II, conformando el 72 % de todos los desechos plásticos [28].

**Tabla II.** Polímeros comunes encontrados en los RSU y su composición porcentual.

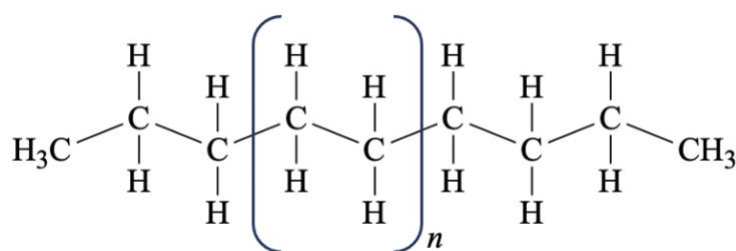
Siglas	Código de reciclaje	Nombre y principales usos	Composición de los residuos plásticos (%)
PET		<b>Tereftalato de polietileno.</b> Botellas de bebidas y bandejas para microondas.	5
HDPE		<b>Polietileno de alta densidad.</b> Botellas para leche y líquidos de limpieza.	13
PVC		<b>Cloruro de polivinilo.</b> Bandejas de comida, film transparente, botellas para agua mineral y champús.	14
LDPE		<b>Polietileno de baja densidad.</b> Bolsas de plásticos y basura.	19
PP		<b>Polipropileno.</b> Envases margarina y bandejas para microondas.	15
PS		<b>Poliestireno.</b> Botes para yogur, bandejas de espuma para carnes y pescados, cajas de hamburguesas, envases de huevos, cubertería de plástico, envases protectores de equipos electrónicos y juguetes.	6
Otros		<b>Termoplásticos</b>	16
		<b>Termoestables</b>	12

### II.3. Polietileno

La primera síntesis de polietileno (PE) se llevó a cabo de manera accidental a finales del siglo XIX; en el año de 1898 el químico alemán Hans von Pechmann, el cual notó un precipitado blanco con textura cerosa mientras trabajaba calentando diazometano. En 1900, los químicos alemanes Eugen Bamberger y Friedrich Tschirner identificaron unidades de metileno —  $(\text{CH}_2)_n$ —y lo denominaron polimetileno [29]. En 1927, H. W. Walker informó sobre las reacciones catalíticas del etileno, Walker buscaba encontrar un catalizador apto para obtener un alto rendimiento de etileno polimerizado [30]. Años más tarde el químico estadounidense Carl S. Marvel en E. I. Du Pont de Nemours & Company, Inc., sintetizó un residuo de alta densidad sometiendo el etileno a una gran cantidad de presión [31]. En 1933, los químicos británicos Eric W. Fawcett y Reginald O. Gibson en los laboratorios del ICI (Imperial Chemical Industries) descubrieron el polietileno con propiedades industriales por medio de un mecanismo de polimerización vía radicales libres bajo condiciones de alta presión y temperatura (1400 bar, @170 °C), en una mezcla de etileno y benzaldehído que provocaría una molécula de cadena de polietileno ramificada. Este ha sido el primer tipo de PE, que contiene un peso molecular alto con propiedades mecánicas y un punto de fusión que permite que el material polimérico mantuviera propiedades útiles y fácil de fabricar, pero la reacción no pudo ser reproducida debido a fallas técnicas; El PE obtenido, hoy en día es conocido como polietileno de baja densidad (LDPE; del inglés Low Density Polyethylene). En 1935, M. Perrin (Químico de ICI) logró desarrollar de manera reproducible la síntesis a alta presión de PE [32]. Entre 1938 y 1939 comenzó la producción comercial en ICI, utilizado para cableado eléctrico. En 1940 la producción de PE había alcanzado las 100 t. Hasta 1949 se pensaba que la producción de PE únicamente se podía llevar a cabo mediante polimerización a altas presiones; los avances en investigación en la producción de PE llevaron al desarrollo de catalizadores que permitieran

reacciones de polimerización más suaves (bajas temperaturas y presiones suaves). En junio de 1951, los investigadores J. Paul Hogan y Robert L. Banks en conjunto con trabajadores de Phillips Petroleum, establecieron un experimento en el cual modificaban su catalizador de óxido de níquel incluyendo pequeñas cantidades de óxido de cromo, descubriendo el polipropileno, hidrocarburo alifático cristalino de alto punto de fusión; este descubrimiento llevo al desarrollo de un nuevo proceso catalítico para la fabricación de polietileno de alta densidad (HDPE; del inglés High Density Polyethylene) [33]. En 1953 Karl Ziegler y sus colaboradores Heinz Breil, Erhard Holzkamp y Heinz Martin, estudiaron el proceso de polimerización a baja presión en el Instituto Max Planck. La reacción con un complejo catalítico de alquil aluminio y tetracloruro de titanio daba lugar a la fabricación de un polietileno de mayor densidad y temperatura de fusión, como consecuencia de su mayor regularidad; más tarde Giulio Natta llamaría al sistema de catalizador mixto organometálico (Catalizador Ziegler), utilizado para la producción de HDPE [34]. Phillips Petroleum introdujo en 1954 el HDPE, bajo el nombre de polietileno Marlex. En 1958, Harold Podall y colaboradores de la Ethyl Corporation, informaron del uso de compuestos de intercalación de grafito (GIC) como catalizador para polimerización de etileno a baja presión. En 1963 K. Ziegler recibe el Premio Nobel de Química por su invento. En 1970, el sistema Ziegler-Natta se mejoró incorporando cloruro de magnesio, desde ese entonces, la producción de polietileno ha utilizado en sus procesos diferentes vías de polimerización con ayuda de distintos catalizadores [30]. W. Kaminsky, H. Sinn y colaboradores, describieron en 1976 sistemas catalíticos basados en catalizadores solubles, conocidos como metallocenos. En la década de 1990, los polietilenos producidos con catalizadores de sitio único de metalloceno se comercializaron, no obstante, Maurice S. Brookhart y colaboradores descubrieron catalizadores de sitio único que no eran de metalloceno [35].

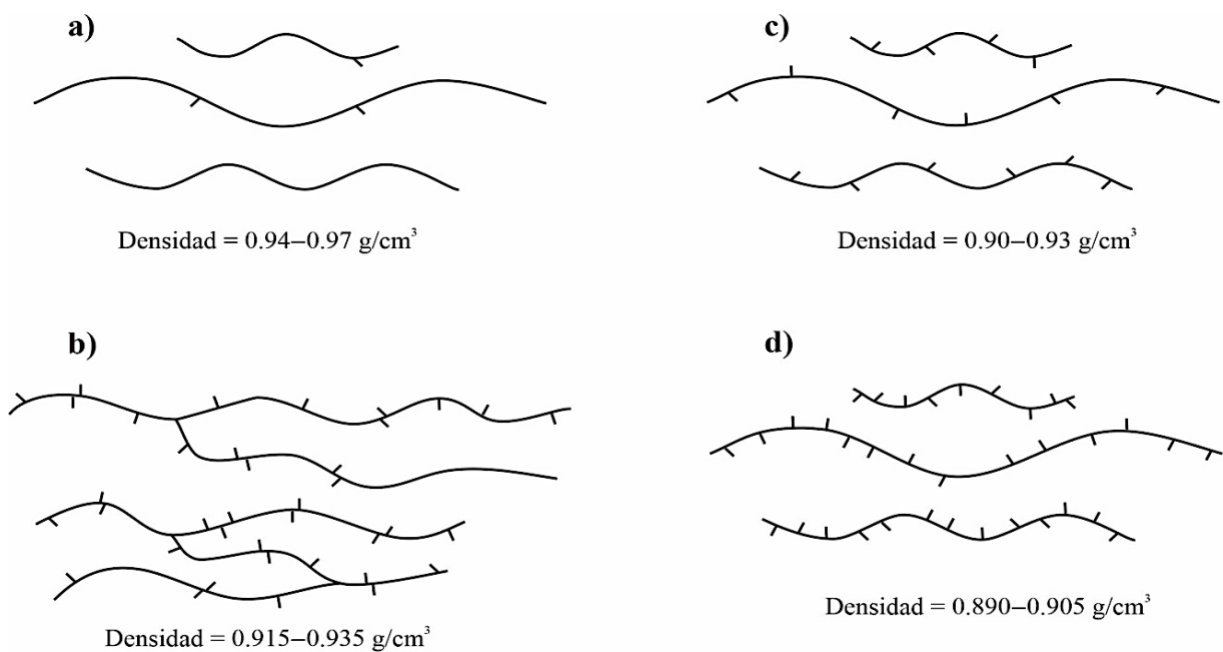
En la historia del polietileno con muchas innovaciones notables en su desarrollo nos dice claramente que los catalizadores son habilitadores clave de innovaciones y éxito en el mercado del polietileno. El PE es la estructura más simple de cualquier polímero, es formado a partir del gas etileno ( $C_2H_4$ ). PE es esencialmente un hidrocarburo alifático de cadena larga, su estructura química se observa en la Figura 3, donde  $n$  corresponde al grado de polimerización; típicamente su grado de polimerización es superior a 100 y puede llegar hasta 250 000 o más, lo que equivale a pesos moleculares que varían de 1 400 a más de 3 500 000 g/mol. La fuerza de los enlaces es de 347 kJ/mol para C—C y 414 kJ/mol para C—H [34, 36, 37].



**Figura 3.** Esquema estructural de la composición química del polietileno puro.

El PE se clasifica como un material termoplástico que presenta propiedades atractivas debido a su bajo precio de producción. Estas características son: aislamiento eléctrico en una amplia gama de frecuencias, buena estabilidad química, tenacidad y flexibilidad [38]. Es un material semicristalino, que presenta una celda unitaria ortorrómbica con parámetros de red  $a=7.40 \text{ \AA}$ ,  $b=4.93 \text{ \AA}$  y  $c=2.534 \text{ \AA}$ . La proporción del material cristalino y amorfo, conocido como porcentaje de cristalinidad, en muestras de polietileno no es fija y depende de factores tales como las condiciones de polimerización y tipo de catalizador utilizado en la síntesis [39, 40]. Existe una gran variedad de tipos de polietileno, como son: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE),

polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y polietileno de media densidad (MDPE); Todos ellos tienen en común su estructura determinada por átomos de carbono unidos covalentemente con hidrógenos, pero las variaciones surgen principalmente en las ramificaciones que modifican la naturaleza del material, las diferencias se pueden observar en la Figura 4. En la Tabla III se muestran las propiedades físicas de los diferentes tipos de polietileno reportados en la literatura [37, 42, 43].



**Figura 4.** Representaciones esquemáticas del polietileno y sus densidades: (a) polietileno de alta densidad, (b) polietileno de baja densidad, (c) polietileno lineal de baja densidad y (d) polietileno de ultra baja densidad.

El PE presenta una excelente tenacidad, como impacto–punción y resistencia al desgarro en aplicaciones no duraderas, como embalajes, bolsas de basura y película estirable. Esto permite una disminución de la medición que resulta en un ahorro de costos de material. Los materiales de embalaje tradicionales, como el metal, vidrio, papel, etc., son remplazados continuamente por PE debido a los bajos costos, el rendimiento y los factores ambientales [41].

**Tabla III.** Principales propiedades físicas de los diferentes tipos de polietileno.

<b>Propiedad</b>	<b>HDPE</b>	<b>LDPE</b>	<b>LLDPE</b>	<b>ULDPE</b>	<b>UHMWPE</b>
Clasificación macromolecular	Homopolímero o Copolímero <sup>1</sup>	Homopolímero	Copolímero	Copolímero	Homopolímero
Peso molecular ( $10^6$ g/mol)	0.05–0.25	0.14–1.4	0.01–0.1	–	3–5
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	0.94–0.97	0.91–0.94	0.90–0.94	0.86–0.90	0.93
Gravedad específica	0.941-0.965	0.910-0.925	–	–	0.94
Grado de cristanilidad (% de densidad)	62–82	42–62	34–62	4–34	39–75
Temperatura de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	125–132	98–115	100–125	60–100	125–138
Calor de fusión (cal/g)	38-53	21–37	15–43	0–15	–
Expansión térmica ( $10^{-6}$ in/in/ $^{\circ}\text{C}$ )	60–110	100–220	70–150	150–270	–
Deformación por calor ( $^{\circ}\text{C}$ @66 psi)	80-90	40–44	55–80	–	42
Conductividad térmica ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	0.38–0.51	0.32–0.040	–	–	0.41
Rendimiento la tracción (psi)	2 600–4 500	1 300–2 800	1 100–2 800	<1 100	3 000–6 900
Resistencia la tracción (psi)	3 200–4 500	1 200–4 500	1 900–6 500	2 500–5 000	5 600–7 000
Alargamiento a la ruptura (%)	10–1 500	100–650	100–950	100–600	350–525

<sup>1</sup> La clasificación macromolecular del HDPE dependerá de su densidad.

## **II.4. Tratamientos de los plásticos**

El manejo de residuos plásticos comprende un conjunto de procedimientos y políticas dentro de una gestión ambiental económicamente apropiada; los diferentes procesos integrados en la gestión de residuos son: generación, recolección, almacenamiento, transporte, tratamiento y disposición final. Para llevar a cabo una gestión sustentable de los residuos plásticos una de las principales metas es la disminución de impactos ambientales y a su vez efectuar un aprovechamiento de la energía potencial que se produce de la descomposición de los residuos. Siguiendo las medidas generales se define una estrategia razonable, la cual consiste en la reducción de la producción de los mismos y fomentar la reutilización, el reciclado y la valorización del plástico una vez utilizado, alternativas que sirven como tratamiento de residuos plásticos. La reutilización de los plásticos siempre ha sido señalada como una opción viable antes de recurrir al reciclaje. Esto se debe al bajo costo de recursos energéticos requeridos, la conservación de combustibles fósiles y la reducción de emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). La clasificación de los plásticos es indispensable para su tratamiento, tal como lo muestra la Tabla I, debido a que se requiere de un proceso de separación y diferenciación de los tipos de plásticos, para su posterior lavado y reutilización. Las botellas de plásticos son un claro ejemplo de reutilización, por lo anterior, los productos plásticos reutilizables no deben de ingresar al ciclo de residuos con la finalidad de que su manejo sea más sencillo [44–48]. El reciclado de los residuos plásticos radica en la conformación de nuevos compuestos y/o en la recuperación de los monómeros para que puedan ser introducidos de nuevo en el sistema productivo. Las técnicas empleadas en el reciclado de plásticos se agrupan en reciclaje primario, reciclaje secundario (mecánico), reciclaje terciario (químico) y reciclaje cuaternario consistente en la recuperación de energía [24, 46].

#### **II.4.1. Reciclaje primario**

El reciclaje primario, mejor conocido como reextrusión, es la reintroducción de residuos y piezas de plástico industriales o de un solo polímero en el ciclo de extrusión para producir productos del material similar. Este proceso utiliza desechos de plásticos que tienen características similares a los productos originales. Solo es factible con desechos semi-limpia, por lo que es una opción impopular con los recicladores. El reciclaje primario también puede implicar la reextrusión de plásticos postconsumo. En general, los hogares son la principal fuente de este flujo de residuos. Sin embargo, el reciclaje de los desechos domésticos representa una serie de desafíos, a saber, la necesidad de una recolección selectiva [45].

#### **II.4.2. Reciclaje secundario**

El reciclado mecánico o reciclado secundario, consiste en conversión de productos plásticos encontrados dentro de los RSU en productos que puedan ser reutilizados. El proceso se lleva a cabo de varias fases, la primera de ellas comienza con la separación de los plásticos del resto de los componentes de los RSU; este paso se realiza principalmente a mano. En el siguiente paso, el material plástico es granulado, fundido (o parcialmente fundido) y moldeado para dar lugar a nuevos productos, el cual presentara propiedades inferiores al material original, siendo una limitante para el método. Otra limitante importante que se presenta, el método únicamente aplicado para materiales termoplásticos, debido a que son los únicos que podrán ser moldeados por acción del calor sin descomponerse. Esta técnica nos permite reciclar solo 15 a 20 % de todos los tipos de residuos plásticos [50, 51]. Varios productos en nuestra vida diaria provienen de procesos de reciclaje mecánico, como bolsas de supermercado, tuberías, canalones, perfiles de ventanas y puertas, etc., la calidad es el problema principal cuando se trata de productos reciclados mecánicamente [45].

### II.4.3. Reciclaje terciario

El reciclado terciario o reciclado químico es utilizado en procesos de tecnología avanzada, que consisten en la ruptura de las cadenas del polímero para la obtención de los componentes químicos (líquidos o gases) o monómeros que posteriormente son transformados en plásticos u otros productos derivados del petróleo [46]. Se ha demostrado que el reciclaje químico es factible para la producción de combustibles líquidos alternativos. Existen gran variedad de técnicas de reciclado químico, véase Tabla IV, aunque hoy en día, la atención se ha centrado principalmente en la pirólisis, como método para obtener diversas fracciones de combustible a partir de los residuos plásticos. Por su naturaleza varios polímeros son ventajosos para este tipo de tratamiento, pero en particular, el PE ha sido identificado como materia prima para tecnologías productoras de combustible, principalmente gasolina [51, 52].

**Tabla IV.** Metodologías reportadas para la descomposición de polímeros, proceso catalizado<sup>1</sup>.

Método	T (°C)	P (atm)	Productos	Referencias
Gasificación	800 a 900	1	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[53]
Termólisis	400 a 550	1	HCs C <sub>10</sub> –C <sub>20</sub>	[54]
Pirólisis térmica <sup>1</sup>	400 a 550	1	Productos líquidos	[55]
Pirólisis oxidativa catalítica-térmica	75 a 200	1	HCs alifáticos y compuestos orgánicos oxigenados	[56]
Pirólisis <sup>1</sup>	500	1	HCs C <sub>8</sub> –C <sub>23</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[57]
Craqueo	525 ± 1	1	Gases C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> –C <sub>20</sub> , C <sub>20+</sub>	[58]
Hidrogenación	430	68	Gases de C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	[59]
Pirólisis térmica <sup>1</sup>	390 ± 5	1	HCs C <sub>6</sub> –C <sub>10</sub>	[60]
Pirólisis térmica <sup>1</sup>	140 a 380	1	HCs C <sub>7</sub> –C <sub>8</sub>	Este trabajo

La IUPAC ha definido la pirólisis (si se utiliza con fines analíticos) como "la caracterización en una atmósfera inerte, de un material o un proceso químico por una reacción de degradación química inducida por energía térmica" [61]. La pirólisis de desechos plásticos puede tener un papel importante en convertirlos en hidrocarburos económicamente valiosos, que pueden usarse como combustibles o materia prima en la industria petroquímica. Ocurre bajo condiciones relativamente moderadas de presión y temperatura. Durante este proceso, la estructura polimérica se descompone, produciendo especies intermedias más pequeñas (radicales o iones). Estos fragmentos pueden reaccionar y producir una mezcla de moléculas de hidrocarburos más pequeñas, de naturaleza líquida, gaseosa o sólida. Además de las reacciones de despolimerización, pueden ocurrir muchas reacciones secundarias, incluidas las reacciones de grupo lateral o sustitutas, como las siguientes: escisión de cadena, insaturación, reticulación, sustitución o eliminación de grupos, ciclación, etc. La literatura científica ha demostrado que la mayoría de los estudios de pirólisis utilizan resinas/plásticos vírgenes o plásticos procesados como materia prima, en reactores de pequeña escala. Hoy en día se ha generado un gran interés en procesos pirolíticos para la producción de plásticos provenientes de RSU [62].

#### **II.4.4. Recuperación de energía**

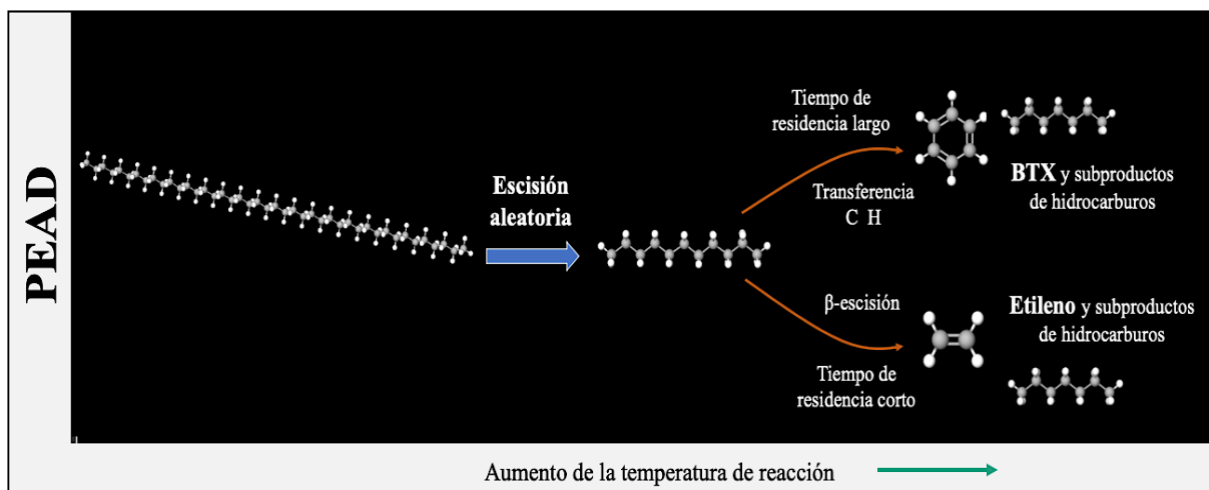
La recuperación de energía o reciclaje cuaternario, se le considera el reciclaje más conveniente por su alto poder calorífico, además los residuos plásticos no necesitan lavado previo, ni separación y son utilizados directamente como combustible. Consiste en la liberación de energía térmica mediante el calentamiento del residuo plástico utilizado como combustible en diferentes procesos. Pero presenta una gran desventaja, al requerir un alto costo energético durante el proceso de transformación del residuo plástico a energía [63, 64]. Por otra parte, la quema de plásticos produce emisiones de gases y partículas contaminantes del aire.

#### II.4.5. Descomposición termo-catalítica del polietileno de alta densidad

En la descomposición térmica-catalítica los catalizadores tienen el potencial de disminuir las temperaturas de la reacción. Sin embargo, la alta viscosidad, la baja conductividad térmica y las cadenas del hidrocarburo relativamente largas conducen al área de contacto pequeña entre el catalizador y el polímero, además de inhibir la transferencia de calor [65]. El diseño de un sistema catalítico a base de nanopartículas de Pt depositadas sobre SrTiO<sub>3</sub> permite que el PEAD se adsorba preferentemente sobre el Pt, reduciendo la distribución de los productos, recientemente se ha investigado el mecanismo de la pirólisis catalítica de los residuos plásticos [66, 67]. Por lo anterior, se cree que los tamices moleculares son responsables de la formación de hidrocarburos aromáticos debido a la existencia de sitios ácidos de Lewis, que favorecen la polimerización por condensación de hidrocarburos de bajo peso molecular o aromáticos mononucleares [68, 69]. Sin embargo, el mecanismo de disociación-difusión-precipitación se acepta generalmente en casos de presencia de metales [70–72]. Por otra parte, en las poliolefinas, la pirólisis térmica procede a través de un mecanismo de radicales libres, mientras que la pirólisis catalítica procede a través de una combinación de radicales libres y mecanismos de carbocatión. Los pasos de reacción posteriores, como la transferencia de hidrógeno intermolecular e intramolecular y la escisión  $\beta$ , tienen diferentes energías de activación y la competencia de una vía sobre otra puede variar ampliamente con pequeños cambios de temperatura (véase la Figura 5) [73]. Las etapas fundamentales del mecanismo de reacción son las siguientes:

1. En el caso de poliolefinas, las reacciones de iniciación se producen a través de imperfecciones de la cadena del polímero en lugar de la rotura de los enlaces C—C.

2. La velocidad de escisión aleatoria aumenta con el peso molecular de la cadena del polímero, lo que resulta en un endurecimiento de la distribución del peso molecular del polímero sin reaccionar.
3. La escisión  $\beta$  requiere mayor energía, pero los productos son más cortos que la escisión aleatoria en la pirólisis térmica, lo que ayuda a explicar el aumento de los rendimientos de monómeros a temperaturas más altas comparadas con la reacción catalítica.
4. Los tiempos de residencia más prolongados mejoran las reacciones secundarias, como la transferencia de hidrógeno y carbono dentro de los carbocationes, lo que conduce a la ciclación y la formación de compuestos aromáticos.



**Figura 5.** Mecanismo de reacción reportado para la descomposición termo-catalítica del polietileno de alta densidad por dos vías: transferencia de carbono e hidrógeno y  $\beta$ -escisión.

En la pirólisis térmica a temperatura excesivamente alta ( $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dirige a la formación de coque dado que el tiempo de residencia es lo suficientemente excedido, aunque la mayoría de los pasos de reacción ocurren a temperaturas más bajas, se observan tendencias similares para los procesos catalíticos con menor energía de activación [73].

## II.5. Energías alternativas

La Revolución Industrial en el siglo XIX, generó un gran cambio en la obtención de energía al introducir las máquinas de vapor que funcionaban con carbón. En el siglo XX la máquina de combustión ha quedado rezagada, utilizando como nuevas materias primas petróleo y gas natural. Sin embargo, a mediados de este siglo el hombre encontró una nueva forma de generar energía: la radiactividad y la energía nuclear. Las fuentes de energía pueden clasificarse, atendiendo a su disponibilidad o desde el punto de vista de su utilización, tal como lo muestra la Tabla V [74, 75].

**Tabla V.** Clasificación de las fuentes de energías por disponibilidad y uso.

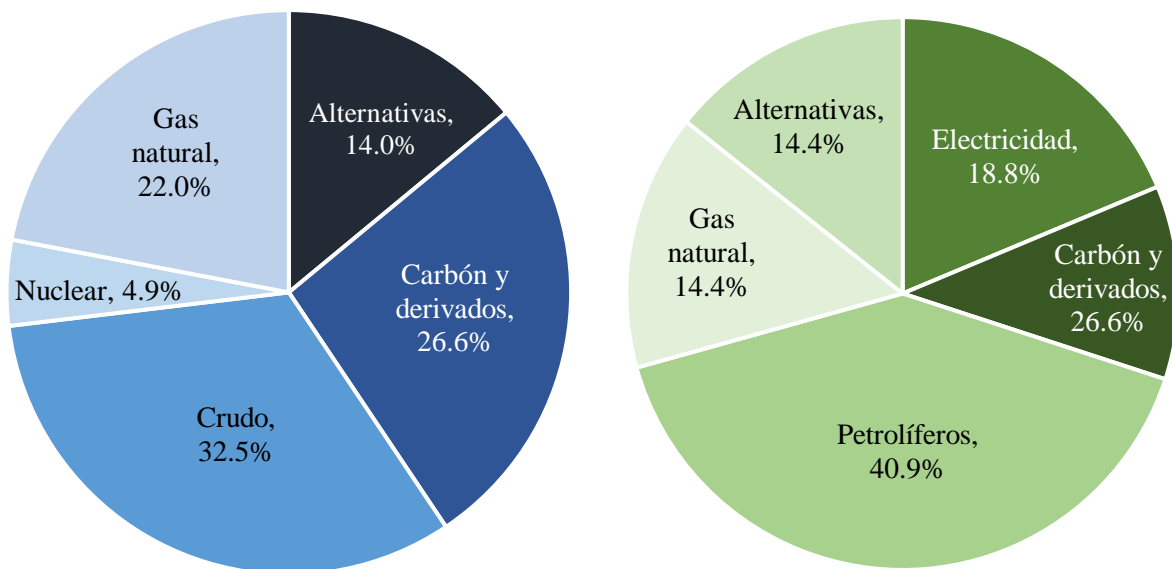
	<b>Clasificación</b>	<b>Características</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>Disponibilidad</b>	Renovables	Fuentes de energía naturales virtualmente inagotables, capaces de regenerarse una vez consumidas de manera natural o artificial.	Energía hidráulica, solar, eólica, geotérmica Biomasa
	No Renovables	Aquellas fuentes de energía que existen en la naturaleza en una cantidad limitada y no pueden ser suplidas al ser consumidas.	Carbón Petróleo Gas Natural Uranio
<b>Utilización</b>	Primaria	Toda forma de energía que se obtiene directamente de la naturaleza antes de ser transformada.	Combustibles crudos Energía solar
	Secundaria	Proviene a partir de transformaciones de la energía primaria, cuyo destino son distintos sectores de consumo.	Electricidad Gasolina
	Útil	La obtiene el consumidor después de la última conversión realizada por sus propios equipos de demanda.	Energía mecánica

El aumento en el consumo de energía por el uso de recursos tecnológicos dominantes y el crecimiento en la población mundial, así como la modernización, ha generado el interés de nuevas formas de obtener energía, conocidas como “energías alternativas” (ver la Tabla VI), fuentes de energía que sustituyen las energías derivadas del petróleo, gas natural y energía nuclear, consideradas como energías contaminantes y principalmente limitadas [74–78].

**Tabla VI.** Fuentes de energías alternativas y su medio de obtención.

<b>Fuente de energía</b>	<b>Características</b>	<b>Medio de obtención</b>
Energía Solar	Se basa en la función nuclear que se lleva a cabo en el sol, manifestándose como radiación solar. Se aprovecha dicha radiación para la generación de energía eléctrica	Centrales fotovoltaicas y fototérmicas.
Bioenergía	Derivada a partir del aprovechamiento de materia orgánica conocida como biomasa y materia industrial formada en algún proceso biológico o mecánico.	Biomasa. Biogas. Biocombustibles.
Energía geotérmica	Energía calorífica propia de la Tierra. Se manifiesta con fenómenos térmicos interiores, como las erupciones volcánicas. Al calor contenido en el agua que se ha concentrado en ciertos sitios del subsuelo, son conocidos como yacimientos geotérmicos. Se aprovecha el vapor natural que se extrae de los yacimientos.	Energía geotérmica de alta temperatura, de medias y baja.
Energía Hidroeléctrica	Aprovecha la energía potencial de cualquier masa de agua a una altura determinada, para convertirla en primer lugar a energía mecánica y posteriormente a energía eléctrica. El paso de agua por medio de turbinas desarrolla en la un movimiento giratorio que acciona el generador eléctrico.	Hidroeléctrica de agua corriente, de bombero, con vaso de almacenamiento. Mareomotrices.
Energía eólica	Fuente de energía que utiliza la fuerza del viento para la obtención de energía eléctrica. Partiendo de energía cinética, posteriormente mecánica y finalmente eléctrica.	Aerogeneradores

Las cifras reportadas en el “World Energy Balances” [79], de la Agencia Internacional de Energía (IEA; del inglés International Energy Agency) muestran una disminución en la producción mundial de energía primaria en el año 2016 del 0.3 % con respecto al año 2015, alcanzado 13 760.81 Mmtep, tal como se muestra en la Figura 5. Con la finalidad de disminuir contaminación por emisiones y promover la sustentabilidad del sector energético, la producción de energía alternativa incremento un 3.6 %. Con respecto al consumo total mundial de energía las cifras reportadas fueron 9 555.27 Mmtep para el año 2016, incrementando 1.4 % en comparación con el año anterior, tal como lo muestra la Figura 6, presentando una disminución en el consumo de carbón mineral y sus productos. En la Tabla VI se muestra la producción nacional de energía primaria en el período 2007–2017 reportada por la Secretaria de Energía de México (SENER) [80].



**Figura 6.** Producción mundial de energía primaria en el año 2016 de 13 760.81 Mmtep (lado izquierdo) y consumo mundial por fuente de energía 9 555.27 Mmtep (lado derecho).

**Tabla VII.** Producción de energía primaria en México (Período de 2007 a 2017) ( $10 \times 10^{15}$  J).

	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>
<b>Carbón</b>	305.80	289.82	254.67	306.49	392.28	310.81	299.88	303.73	287.69	254.17	308.24
<b>Hidrocarburos</b>	9 165.21	8 902.62	8 551.41	8 304.88	8 152.10	8 035.66	7 994.30	7 782.96	7 203.85	6 694.85	5 940.60
Petróleo crudo	6 923.38	6 520.85	6 075.31	6 008.65	5 933.53	5 918.86	5 814.63	5 597.20	5 067.69	4 826.85	4 354.89
Condensados	107.20	91.45	86.08	92.51	100.38	87.69	134.07	106.31	98.83	88.31	67.28
Gas natural	2 134.62	2 290.33	2 390.03	2 203.72	2 118.19	2 029.11	2 045.61	2 079.45	2 037.32	1 779.68	1 518.43
<b>Nuclear</b>	114.49	106.64	112.75	63.94	106.39	91.32	122.60	100.60	120.41	109.95	113.22
<b>Alternativas</b>	633.34	667.30	606.12	642.94	641.84	621.58	636.08	666.97	649.09	655.16	665.16
Hidroeléctrica	98.42	141.21	96.20	133.77	130.57	114.88	100.88	140.01	111.21	110.51	114.65
Geotérmica	167.74	159.86	152.69	149.94	149.30	133.13	131.32	129.88	134.53	132.59	127.43
Energía solar	2.83	3.33	4.10	4.96	5.80	6.64	7.60	8.73	10.15	11.09	15.16
Energía eólica	0.89	0.92	2.15	4.46	5.93	13.28	15.06	23.13	31.48	37.36	38.23
Biogas	0.65	0.81	1.07	1.30	1.51	1.82	1.97	1.93	1.87	1.91	2.52
Biomasa	362.80	361.18	349.91	348.52	348.73	351.82	379.26	363.28	359.84	361.70	367.18
Bagazo de caña	99.56	99.13	0.23	89.21	90.64	95.08	123.83	109.16	107.00	110.14	116.87
Leña	263.24	262.05	260.68	259.31	258.09	256.74	255.42	254.12	252.84	251.56	250.31
<b>Total</b>	10 218.83	9 966.38	9 524.94	9 318.26	9 292.63	9 059.36	9 052.85	8 854.25	8 261.03	7 714.13	7 027.22

## II.6. Metodologías reportadas para la síntesis de tungstatos de metales

Los tungstatos de metales de transición del tipo  $MWO_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) han atraído un gran interés debido a sus aplicaciones potenciales en varios campos de la ciencia y la tecnología, por ejemplo: sensores de humedad, materiales multiferroicos, fotocatalizadores, catalizadores heterogéneos, imágenes biomédicas, materiales de almacenamiento de energía, pigmentos de color, fibras ópticas, materiales en tecnología de microondas, y capacidad de sintonización de la banda prohibida cuando se combinan con otros semiconductores. Los tungstatos de metales contienen cationes  $M(II)$  y tungsteno (VI) en ambientes octaédricos, la mayoría cristalizan con la estructura de wolframita (monoclínica) con un grupo espacial  $P2_1/c$  y número de grupo espacial 14, con la excepción de  $CuWO_4$  (triclínica) [81–84]. Se ha reportado la síntesis de materiales a base de tungstatos metálicos, con diversas aplicaciones, el primer ejemplo es el uso de los materiales  $CaWO_4$ ,  $CoWO_4$  y  $NiWO_4$  como precursores de catalizadores sulfurados en la reacción de hidrodesulfuración de hidrocarburos del petróleo [85]. El material  $NiCo_2O_4@NiWO_4/NF$  (Niquel foam) es utilizado como catalizador primario para la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de la división electrocatalítica del agua bajo condiciones alcalinas; sorprendentemente el rendimiento catalítico de  $NiCo_2O_4@NiWO_4/NF$  se mantiene durante al menos 12 h, lo que muestra una estabilidad electroquímica a largo plazo [86]. La reducción de óxidos de nitrógeno utilizando arsénico como protomor a ocasionado la desactivación de los catalizadores de reducción catalítica selectiva (SCR) con  $CeO_2-WO_3-Al_2O_3$  se ha estudiado debido a su excelente resistencia al arsénico, que presenta solo menos del 10% de pérdida de actividad [87]. El  $ZnWO_4/ZnSnO_3$  se utilizó para la detección de formaldeído (fase gaseosa, 30 ppm) con alta resistencia [88]. Los materiales  $SrWO_4$  y  $Ce_2(WO_4)_3$ , presentan importante actividad catalítica para realizar la reacción de oxidación de metano, favoreciendo la oxidación total a dióxido de carbono gaseoso [89].

### II.6.1. Síntesis de tungstato de níquel reportadas

El tungstato de níquel tiene un gran potencial de aplicación en la catálisis heterogénea [90–92]. A continuación, se describen cuatro métodos térmicos reportados para llevar a cabo la síntesis de NiWO<sub>4</sub>, en las siguientes condiciones experimentales:

Método 1. Se preparó una solución de las cantidades estequiométricas de nitrato de níquel hexahidratado con tungstato de amonio, mezcla y se seca para realizar la calcinación en aire a 902 °C durante 2 h.

Método 2. La síntesis se realizó a partir de una mezcla estequiométrica de metatungstato de amonio y nitrato de níquel, seguido de un tratamiento de temperatura variable de 400 a 800 °C con un flujo de aire de 20 cm<sup>3</sup>/min durante 1 h.

Método 3. Se preparó una solución de tungstato de sodio en nitrato de níquel, se introduce en una autoclave para realizar un proceso hidrotermal a 160 °C durante 24 h.

Método 4. Precipitación de nitrato de níquel y tungstato de sodio, seguido de un tratamiento se secado y por último calcinación a 500 °C por un tiempo de reacción de 4 h.

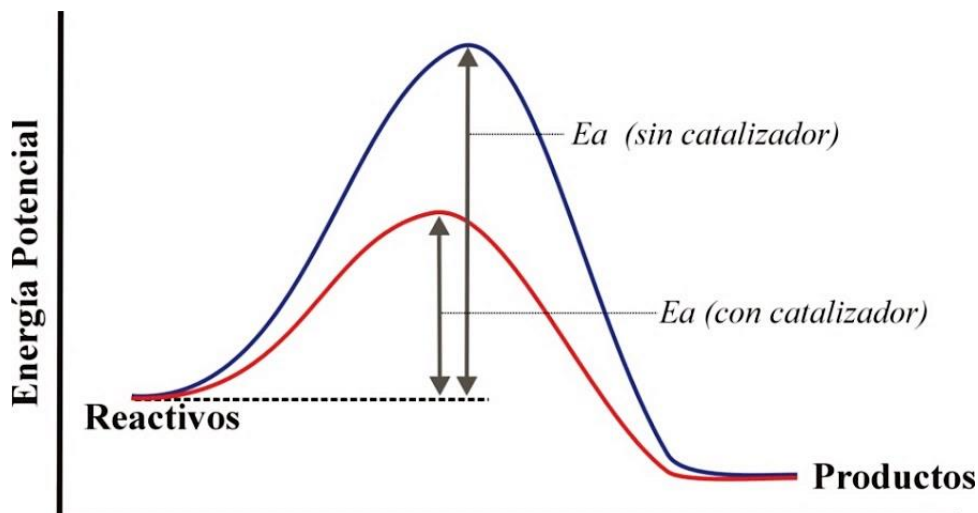
En la Tabla VIII se muestra un resumen de las condiciones experimentales para la síntesis de NiWO<sub>4</sub> reportadas, mediante los procedimientos ya descritos. Se observa un requerimiento de temperatura de 160 hasta 902 °C por un tiempo de reacción desde 1 h hasta 24 h.

**Tabla VIII.** Principales condiciones experimentales reportadas para la de síntesis de NiWO<sub>4</sub>.

Métodos	Precursores	T (°C)	t (h)	Flujo de aire	Ref.
1	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O, (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	902	2	Si	[93]
2	H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>41</sub> W <sub>12</sub> · 18H <sub>2</sub> O, Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	400 a 800	1	Si	[94]
3	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	500	4	No	[95]
4	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	160	24	No	[96]

## II.7. Catálisis

La catálisis estudia la variación de la velocidad de una reacción química debido a la presencia de un catalizador, se expresa en  $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química. Es considerada realmente multidisciplinaria, al involucrar diversas disciplinas, como son: química orgánica e inorgánica, bioquímica, física de los materiales, física de superficies, ingeniería química, bioingeniería, física del estado sólido y química cuántica, inclusive otras más [97]. La palabra catálisis proviene del latín científico *catalysis*; de dos palabras griegas, el prefijo *kata* que significa «descomposición completa» y el verbo *lysis* que significa «romper». El término catálisis fue utilizado por primera vez por Jöns Jacob Berzelius en 1836, describiéndolo como “una fuerza rara vez observada que probablemente sea activa en la formación de sustancias orgánicas”. Sin embargo, Elizabeth Fulhame, química escocesa, publicó en 1794 un libro titulado “Un ensayo sobre la combustión” (an Essay on Combustion, en inglés), en el que propuso ideas que hoy son reconocibles como las primeras sugerencias de la palabra catálisis [98]. En 1887 F. Wilhelm Ostwald concluyó que la naturaleza de la catálisis reside en la aceleración de una reacción y no en su inducción. Un año después, resumió características generales de interés como son: que un catalizador no se modifica químicamente al final de la reacción, aunque su estado físico puede cambiar, además una cantidad pequeña de catalizador era suficiente para efectuar una reacción. H. E. Armstrong y T. M. Lowry, indicaron que existen reacciones que pueden llevarse a cabo únicamente con la presencia de un catalizador [99]. Actualmente la catálisis es la clave para avanzar en el cumplimiento de las necesidades de la sociedad, debido a que las tecnologías catalíticas se utilizan en más del 80 % de los procesos de fabricación de productos químicos [100]. En un proceso catalizado, el catalizador permite que la energía de activación ( $E_a$ ) sea más baja, esto es, un catalizador estabiliza el estado de transición con respecto a la reacción no catalizada, véase la Figura 7 [101].



**Figura 7.** Diagrama energético de una reacción en presencia y ausencia de catalizador.

La catálisis puede ser clasificada en tres grupos importantes: catálisis enzimática, catálisis homogénea y catálisis heterogénea. En la primera, la alta velocidad requerida en reacciones bioquímicas en el interior de la célula se alcanza por medio de catalizadores biológicos, que reciben el nombre de enzimas, derivado del griego *enzumé* que significa «en levadura», propuesta por Wilhelm Kühne en 1878. Son proteínas con alto peso molecular (orden desde  $10^4$  hasta  $10^6$  g/mol), que cumplen principalmente con funciones catalíticas con alto grado de especificidad determinada por el centro activo de la enzima; aunque muchas enzimas requieren de co-factores (iones metálicos) o co-enzimas (moléculas orgánicas) no proteicas para cumplir con su función catalítica. La actividad catalítica de una enzima se puede ver afectada por distintos factores como: temperatura, pH e inhibidores enzimáticos [102]. En el caso de la catálisis homogénea tiene lugar en la misma fase de reactivos y productos, sea líquida o gaseosa [97]. En catálisis heterogénea, es la área del conocimiento que trata del estudio de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un catalizador actúa sobre otras sustancias (reactantes) que se aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando la velocidad y dirección de transformación de productos viables termodinámicamente. Se caracteriza por que el

catalizador se encuentra en diferente fase los reactivos. Los catalizadores heterogéneos cumplen una función importante en la mayoría de las industrias química, petroquímica, química inorgánica, alimentos, etc., por ejemplo, en la síntesis de amoníaco, producción de ácido sulfúrico y ácido nítrico, refinación del petróleo y control de la contaminación del aire [103]. En la Tabla IX se expone la clasificación de los catalizadores heterogéneos y los procesos en los que se involucran sus fases activas de acuerdo con S. Z. Roginskii [97].

**Tabla IX.** Clasificación de los catalizadores heterogéneos por S. Z. Roginskii.

Tipo de fase activa	Procesos	Catalizadores
Metales	Oxidación	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
	Hidrogenación	
	Deshidrogenación	
	Metanación	
	Combustión total	
Óxidos metálicos aislantes (ácidos y bases)	Deshidratación	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO, Zeolitas
	Alquilación	
	Isomerización	
	Hidratación	
	Desintegración catalítica	
Metales semiconductores (óxidos y sulfuros)	Desulfuración (hidrogenación)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , NiO, ZnO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>
	Deshidrogenación	
	Desproporción de olefinas	
	Polimerización	
	Oxidación	
Bifuncionales	Reformación	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## II.8. Cristalografía

El primero en relacionar la morfología superficial de un cristal con su estructura interna fue Johannes Kepler en 1611, y lo escribió en su libro titulado “The six-cornered Snowflake: a new year’s gift” (El copo de nieve de seis picos: un regalo de año nuevo), donde describió un primer tratado sobre cristalografía geométrica. El gran invento del microscopio óptico por Robert Hooke (1665), permitió años más tarde que el científico Christian Huygens en 1690, estudiara minuciosamente las propiedades de los cristales de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), formulando la hipótesis: las propiedades observadas podrían ser explicadas por la estructura interna regular de la sustancia cristalina. En 1669, el investigador danés Niels Steensen publicó su obra maestra “*De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus*” (Discurso preliminar de una disertación sobre los cuerpos sólidos de manera natural contenidos en un sólido), estableciendo la primera ley fundamental de la cristalografía, la ley de la constancia de los ángulos diedros, por la cual es considerado el padre de la geología. Aproximadamente en la misma época, Erasmo Bartholin dio origen a la óptica cristalográfica, al descubrir la doble refracción en los cristales de espato de Islandia. En 1741 Mikhail Lomonósov publicó “Elementos de Química Matemática”, enunció la teoría corpuscular de la constitución de la materia, en donde explicaba la forma cuadrada para la sal común y hexagonal para salitre; su teoría permitió la posibilidad de explicar la ley de la constancia de los ángulos diedros. La segunda ley fundamental de la cristalografía ha sido descubierta en 1774 por A. René-Just Haüy, conocida como ley de la racionalidad, al trabajar sobre las propiedades de los cristales de calcita al fracturarse de manera definida ofreciendo fracturas lisas y brillosas, fenómeno conocido como exfoliación. Haüy supuso que las moléculas que constituyen el cristal, tienen forma constante de paralelepípedos. William. H. Miller refinando las ideas de Haüy, introdujo los métodos de geometría analítica en la cristalografía, además de crear un simbolismo racional para la notación

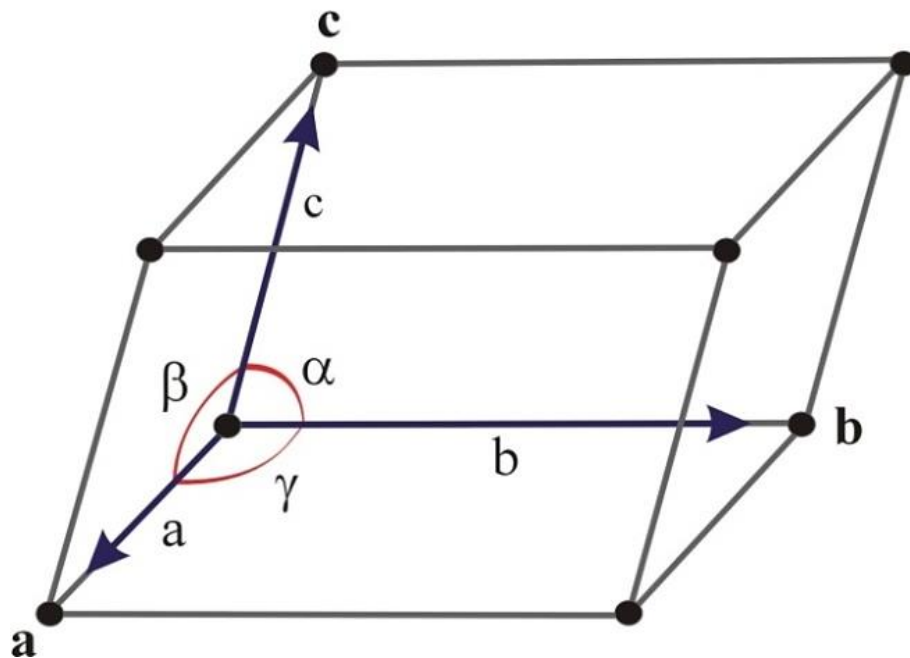
de las caras mediante índices, mayormente conocidos como índices de Miller. En los primeros años del siglo XIX, comenzaron los trabajos de mediciones sistemáticas de los ángulos diedros de los cristales naturales (minerales), además de crearse las bases de la ciencia de la simetría de los cristales y el descubrimiento de la ley de zonas. En 1809, W. Hyde Wollaston idea el goniómetro de reflexión, instrumento que permite medir el tamaño de cristales. Carangeot (1782) había creado el primer tipo de goniómetro de contacto. En 1819, Eilhard Mitscherlich dedujo la existencia de la única forma cristalina para cada especie mineral (isomorfismo) y que una sustancia química puede presentar formas cristalinas que pertenecen a simetrías diferentes (polimorfismo); atrayendo el interés de numerosos químicos. En 1830, Johann F. C. Hessel dedujo todas las formas de simetría de los cristales. Más tarde, A. Gadolin (1867) dedujo los 32 tipos de simetría de los cristales, basándose en las leyes geométricas. Durante mucho tiempo la cristalografía fue parte de la mineralogía, pero durante la segunda mitad del siglo XIX, se consideró una ciencia independiente. A finales del siglo XIX se elaboraron las teorías geométricas de la estructura de los cristales. Wilhelm C. Röntgen, descubre en 1895 una nueva radiación, que denominó rayos-X. En 1912, el físico Max von Laue logró demostrar experimentalmente la exactitud de la teoría reticular, en su trabajo titulado “Efectos de interferencia con rayos Röntgen” publicado en la Academia de Ciencias de Baviera. Laue desarrolló una teoría elemental de la difracción de los rayos-X por una disposición periódica de los átomos en la primera parte del trabajo. En la segunda parte, Walter Friedrich y Paul Knipping dan a conocer las primeras observaciones experimentales de la difracción de los rayos-X por los cristales. En 1913, W. Henry Bragg y W. Lawrence Bragg demostraron la determinación de las primeras estructuras cristalinas por medio de análisis de difracción por rayos-X, deduciendo la ecuación fundamental que relaciona la distancia interplanar en un cristal y el ángulo en que esos planos difractan los rayos-X a una determinada longitud de onda,  $n\lambda = 2d \sin\theta$  (véase

Apéndice 1, sección VIII) [104–108]. La cristalografía es la ciencia que gobierna el estado cristalino de los materiales sólidos, su origen, la disposición de los átomos en los cristales y de sus propiedades físicas y químicas, su síntesis y su crecimiento. Un sólido cristalino se encuentra constituido por átomos, iones o moléculas, en un ordenamiento periódico tridimensional. El orden contiene una porción del espacio llamado celda unitaria, definida como la unidad fundamental de una estructura cristalina por repetida translación, representada por un paralelepípedo constituido por tres vectores básicos. Las direcciones específicas de los vectores **a**, **b** y **c** son los ejes de cristalografía, mientras que los ángulos entre ellos son indicados por  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , véase la Figura 8. Tanto los vectores y ángulos son conocidos como parámetros de red. La relación entre los parámetros de la red en tres dimensiones como resultado de la simetría de la estructura da lugar a los siete sistemas de cristalinos, los cuales se muestran en la Tabla VIII. Todas las estructuras ordenadas adoptadas por compuestos pertenecen a uno de estos sistemas de cristal. Si nos centramos específicamente en los puntos en que se posición los átomos, iones y moléculas, la estructura cristalina se reduce únicamente a los puntos de red o puntos reticulares, situados en los ocho vértices del cubo, aunque puede tener diferente posición: Celda primitiva (**P**), posee únicamente un punto de red por celda unitaria; celda centrada en el cuerpo (**I**), posee dos puntos de red por celda unitaria y simetría translacional adicional mas allá de la correspondiente a la celda; celda centrada en las caras (**F**), posee cuatro puntos de red por celda unitaria y simetría translacional más allá de la correspondiente a la celda; celda centrada en la base (**C**), los puntos de la red son situados en la base de la celda [101, 109–111]. En 1848 el físico francés Auguste Bravais desarrollo su teoría reticular; en la que explica los fenómenos de simetría y anisotropía de las especies cristalinas, esta teoría ha sido demostrada por medio del análisis de difracción por rayos-X. Demostró la existencia de 14 redes puntuales (redes de Bravais) en los siete sistemas cristalinos, véase la Tabla X [112].

**Tabla X.** Los 7 sistemas cristalinos y las 14 redes de Auguste Bravais.

Sistema cristalino	Parámetros de red	Ángulos	Redes de Bravais
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P <sup>1</sup> , I <sup>2</sup> , F <sup>3</sup>
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F, C <sup>4</sup>
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	P, C
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	P
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$	P

<sup>1</sup>Primitiva; <sup>2</sup>Centrada en interior; <sup>3</sup>Centrada en las caras; <sup>4</sup>Centrada en la base

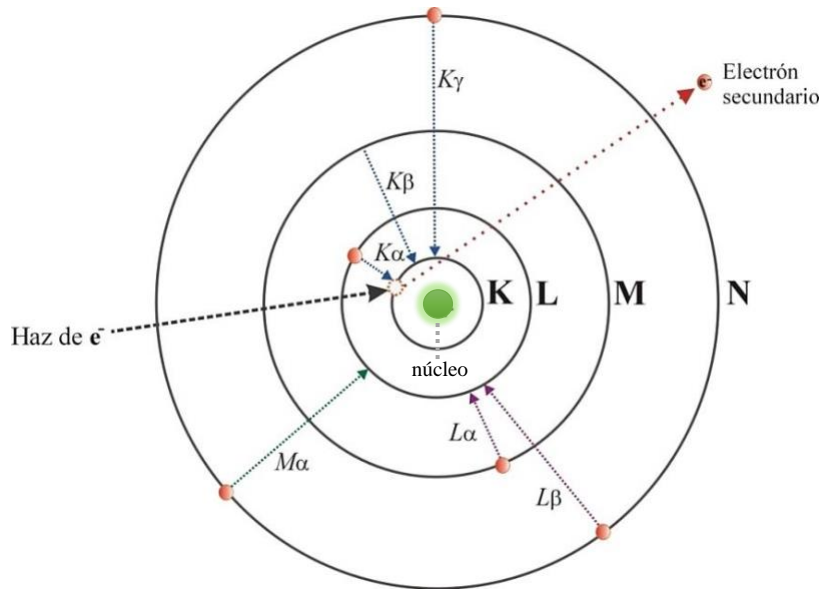


**Figura 8.** Celda unitaria genérica, parámetros de red y ángulos.

## II.9. Difracción por rayos-X

Los rayos-X fueron descubiertos el 8 de noviembre de 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen, llevando ese nombre debido a su naturaleza desconocida en ese momento. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos eran invisibles, pero viajaban en línea recta y afectaban a la película fotográfica de la misma manera que la luz. Por otro lado, eran mucho más penetrantes que la luz y podían pasar fácilmente a través del cuerpo humano, madera, piezas de metal bastante gruesas y otros objetos “opacos” [113]. Gracias a su descubrimiento obtuvo el Premio Nobel de Física en 1901. Los rayos-X son definidos como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda comprende desde aproximadamente  $(10^{-5}$  a  $100)$  Å; sin embargo, la espectroscopía de rayos-X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente  $0.1$  Å a  $25$  Å ( $1$  Å =  $0.1$  nm) con energía de  $100$  eV a  $10$  MeV ( $1$  eV =  $1.602 \times 10^{-19}$  J) [114]. Los rayos-X se generan por las transiciones de electrones atraídos fuertemente al núcleo, esto significa, se hace incidir un haz de electrones sobre un átomo, uno de estos electrones expulsa a otro del nivel K, dejando una vacante en ese orbital. Esto propicia que se origine un reordenamiento electrónico en los niveles externos, obteniendo la emisión de un fotón de rayos-X. Si el electrón proviene de la capa L se emite una radiación llama  $K_{\alpha}$  (alfa), si proviene desde la capa M la radiación es  $K_{\beta}$  (beta) y si el electrón proviene de la capa N la radiación será  $K_{\gamma}$  (gamma). En la Figura 9 se muestran las series de transición K, L, M y N, para llevar a cabo la generación de los rayos-X. La distancia existente entre cada transición corresponde a:  $0.53$  Å para K,  $2.12$  Å para L,  $4.76$  Å para M y  $8.46$  para N [115]. Por ejemplo, cuando se hace incidir un haz de electrones sobre un átomo de cobre (Cu), se expulsa un electrón de la capa K, por lo tanto, un electrón de la capa subsecuente

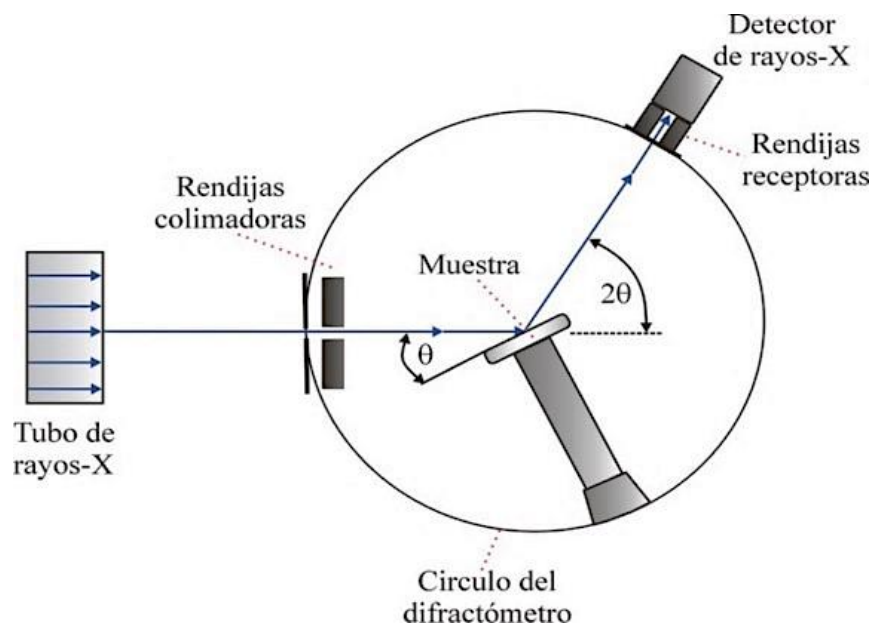
(capa L), se desplaza al lugar vacante de la capa K. Cuando esto sucede, se emite una cantidad de energía conocida como rayos-X característico. En el caso de cobre, esta transición se lleva a cabo desde la capa L, emitiendo una radiación  $K\alpha$  equivalente a 8.04 keV.



**Figura 9.** Representación esquemática del proceso de producción de los rayos-X en un átomo con series de transición K, L, M y N de los niveles de energía 1, 2, 3 y 4, en ese orden.

El descubrimiento de la difracción de rayos-X es atribuida a Max von Laue en 1912, a partir de un artículo publicado por Paul. P. Ewald, estudiante de Sommerfeld, en el cual sugirió el uso de cristales como redes naturales para la difracción. Este experimento fue realizado con éxito por Walter Friedrich y Paul Knipping, ambos estudiantes de Röntgen. En 1913, W. Lawrence Bragg y su padre W. Henry Bragg encontraron el camino para la utilización exitosa de esta técnica con la finalidad de deducir la estructura cristalina de NaCl, KCl, KBr y KI (Apéndice 1). De tal manera, en tan solo unos pocos años, se demostró indudablemente la naturaleza electromagnética de los rayos-X y su utilidad en la determinación de la estructura cristalina [110, 116]. Difracción por rayos-X (XRD; del inglés X-Ray Diffraction) es una

técnica experimental extremadamente importante en el campo de la identificación de materiales cristalinos. Consiste en hacer incidir un haz de rayos-X colimado a una determinada longitud de onda  $\lambda$  (0.7 a 2 Å, por lo general) sobre la superficie de una muestra sólida formando un ángulo ( $\theta$ ) y una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie, véase la Figura 10. La intensidad de los rayos-X difractados se mide en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) y la orientación del espécimen, el patrón de difracción que se genera se utiliza para identificar fases cristalinas presentes en un material y así medir sus propiedades estructurales. Los requisitos para la difracción de rayos-X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Las vías de radiación de rayos-X del tubo típicamente son  $\text{CuK}\alpha_1$  y  $\text{CuK}\alpha_2$ , con longitudes de onda de 0.154056 y 0.154439 nm, respectivamente. Existe una tercera longitud de onda de menor intensidad que corresponde a  $\text{CuK}\beta$  con una longitud de onda de 0.13922 nm [114, 117].



**Figura 10.** Esquema de funcionamiento y montaje de un difractómetro.

## II.10. Microscopía electrónica de barrido

El fundamento de la microscopía electrónica de barrido (SEM; del inglés Scanning Electron Microscopy) se basa en hacer incidir un haz de electrones emitidos por un cátodo de tungsteno, a través de una columna a la cual se le aplica vacío (alrededor de  $10^{-7}$  Torr). El haz de electrones inicial, es concentrado a través de una serie de lentes electromagnéticas desde 25–50 nm a unos 10 nm; disminuyendo su diámetro. La intensidad de corriente también disminuye de  $10^{-14}$  Å a  $10^{-10}$  hasta  $10^{-12}$  Å, aproximadamente, lo cual implica menor cantidad de electrones primarios ( $6.106 e^-/s$ ). El haz de electrones con las últimas características, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra, en forma de barrido. En la superficie se producen  $e^-$  secundarios captados por un detector, provocando una serie de interacciones dando origen a fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador produciendo un fotoelectrón, que, a través de una serie de dinodos con diferencia de potencial, genera una gran cantidad de electrones secundarios. Se consigue una amplificación de la corriente debida a los electrones secundarios originales, es decir, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada. Los electrones secundarios, finalmente, pasar por un videoamplificador, dirigidos hacia un tubo de rayos catódicos, donde cada punto que el haz golpea sobre la muestra se asigna a un punto sobre la pantalla produciendo una imagen [118]. El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para la observación y caracterización superficial de compuestos orgánicos e inorgánicos, proporcionando información morfológica de una muestra de interés. La principal ventaja de este instrumento es la alta resolución que se puede obtener cuando se examinan objetos; se tiene un orden de resolución de 10 nm (100 Å) en instrumentos comerciales y de 2.5 nm (25 Å) en instrumentos de investigación avanzada, alcanzando micrografías de alta resolución. Otra ventaja es su gran profundidad de campo, que permite la apariencia tridimensional de las imágenes obtenidas por medio del análisis [119].

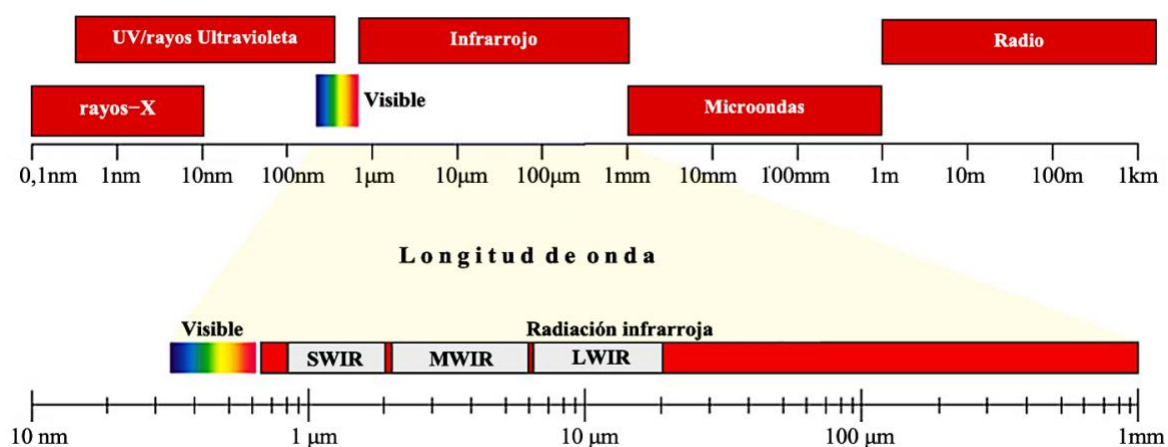
## II.11. Espectroscopía por dispersión de energía

El análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS; del inglés Energy-Dispersive Spectroscopy), se ha convertido en una herramienta importante para el análisis elemental de materiales. Su fundamento se basa en el espectro de rayos-X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones para obtener un análisis químico localizado, esto se debe, a que cada elemento emite un patrón (o espectro) diferente de rayos-X. Elementos con número atómico 4 (Berilio, Be) hasta el 92 (Uranio, U), pueden ser detectados por medio de esta técnica. En la literatura también puede encontrarse como: EDX (Energy-Dispersive X-Ray), XDS (X-Ray Dispersive Spectroscopy) o EDXS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy). Los primeros detectores de EDS, fueron desarrollados en la década de 1960. La aplicación de estos detectores en el análisis por SEM comenzó alrededor de 1970, convirtiéndose en una herramienta indispensable. Los detectores que se utilizan hoy en día, cuentan con mejor resolución y sensibilidad a los rayos-X, constituidos por lo general de silicio-litio Si(Li) o germanio de alta pureza (HPGe). Para llevar a cabo un análisis por EDS, un fotón de rayos-X generado en el microscopio electrónico de barrido es ingresado por el cuerpo del detector, absorbiéndose para generar un fotoelectrón de alta energía. El electrón atrapa átomos cercanos al cristal, perdiendo energía de ionizando a otros átomos a su vez y liberando más electrones, el promedio de electrones liberados al final se eleva por encima del intervalo de banda en el material conductor. La diferencia de energía entre orbitales aumenta según el peso atómico, principalmente por el aumento del número de protones en el núcleo. Se asocia el valor de energía emitida con un elemento en la tabla periódica, permitiéndonos un análisis cualitativo. Con respecto a un análisis cuantitativo, por medio de fotones emitidos de cada energía se relaciona con la cantidad relativa de cada elemento [120].

## II.12. Espectroscopía por radiación infrarrojo

La espectroscopía infrarroja (IR del inglés Infrared Spectroscopy) estudia la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Es una de las técnicas analíticas más importantes disponibles hoy en día, principalmente para compuestos orgánicos, permitiendo conocer información estructural de una muestra en cualquier estado físico. Los espectrómetros de infrarrojo han estado disponibles comercialmente desde la década de 1940 y sus avances más significativos en la se han producido como resultado de la introducción de los espectrómetros con transformada de Fourier. Este tipo de instrumento emplea un interferómetro y explota el proceso matemático bien establecido de la transformación de Fourier, mejorando la calidad de los espectros infrarrojos y ha minimizado el tiempo requerido para obtener datos. La espectroscopía por radiación infrarroja es basada en las vibraciones de los enlaces de los átomos de una molécula. Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente al pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinar qué fracción de la radiación incidente se absorbe en una energía particular. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. La radiación infrarroja es una radiación electromagnética oscilante que se propaga a través del espacio transportando energía en un intervalo de longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 780 a  $1 \times 10^6$  nm y es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor a 0 K, es decir  $-273.15$  °C. Se puede observar en el espectro electromagnético de la Figura 11, la región donde se encuentra la radiación infrarroja abarca números de onda comprendidos entre 12800 a  $10 \text{ cm}^{-1}$ ; La preferencia por la escala lineal de número de onda, véase Tabla XI [114], se debe a la directa proporcionalidad que existe entre esta magnitud y la energía o frecuencia. La frecuencia de la radiación absorbida

coincide con la frecuencia de la vibración molecular, que en realidad es la responsable del proceso de absorción. Sin embargo, rara vez se utiliza la frecuencia como abscisa, debido al tamaño poco adecuado de las unidades [114, 121]. Sólo la parte de la región infrarroja a la que se hace referencia como infrarrojo vibratorio es de interés para la mayoría de los químicos. Esta región se encuentra entre  $4\,000\text{--}625\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{--}16\text{ }\mu\text{m}$ ). Es aquí donde la frecuencia de radiación corresponde en energía a las frecuencias vibratorias naturales de los enlaces en moléculas orgánicas [122].



**Figura 11.** Región del espectro electromagnético que muestra la relación de la radiación infrarroja con otros tipos de radiación.

**Tabla XI.** Regiones del espectro de infrarrojo en el intervalo de  $12\,800$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ .

Región	Intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Intervalo de número de onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Intervalo de frecuencias ( $\nu$ ), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12 800 a 4 000	$3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$
Medio	2.5 a 50	4 000 a 200	$1.2 \times 10^{14}$ a $6.0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6.0 \times 10^{12}$ a $3.0 \times 10^{11}$
La más utilizada	2.5 a 15	4 000 a 670	$1.2 \times 10^{14}$ a $2.0 \times 10^{13}$

Un espectrómetro infrarrojo funciona midiendo la absorción de radiación infrarroja por la muestra en función de la frecuencia de la radiación [122]. Una con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de  $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  hasta  $500\ \text{cm}^{-1}$ . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra; un gráfico de la intensidad de la luz infrarroja medida frente a una propiedad de la luz se denomina espectro infrarrojo. Por convención, el eje x de un espectro infrarrojo se traza con un número de onda alto a la izquierda y un número de onda bajo a la derecha. En un espectro infrarrojo los picos apuntan hacia arriba y sus puntas denotan números de onda en los que la muestra absorbió cantidades significativas de luz. El espectro de absorbancia (A) muestra los picos del espectro apuntan hacia abajo; La absorbancia también está relacionada con la concentración de moléculas. La altura o el área de un pico en un espectro de absorbancia es proporcional a la concentración, razón por la cual se puede utilizar la ley de Beer para determinar las concentraciones de moléculas en las muestras. El eje y de un espectro infrarrojo también se puede trazar en unidades llamadas porcentaje de transmitancia (% T), que mide el porcentaje de luz transmitida por una muestra. Tenga en cuenta que en el espectro % T, las bandas de absorción apuntan hacia abajo. Los fondos de los picos representan números de onda en los que la muestra transmitió considerablemente menos del 100 % de la luz infrarroja incidente [123]. Este tipo de análisis tiene diversas aplicaciones distintas áreas como en la industria cosmética [124], la área ambiental [125], en la industria de los alimentos [126], la industria farmacéutica [127], caracterización e identificación de polímeros [128], entre otros.

## II.13. Espectrometría de masas

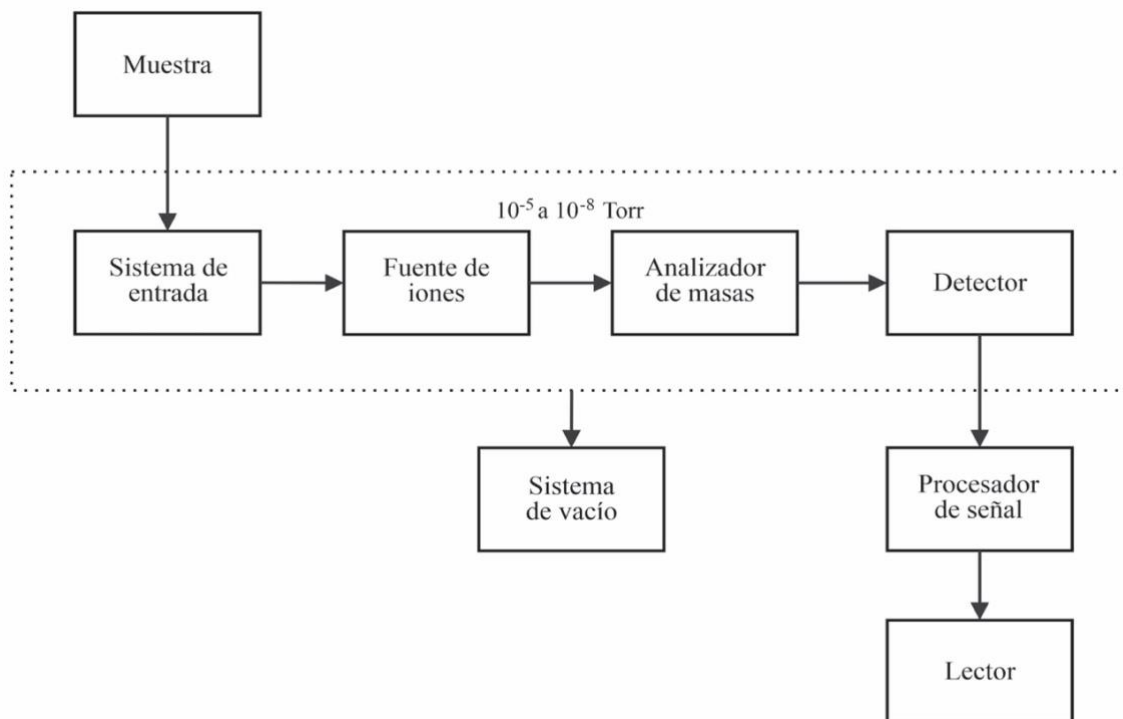
La espectrometría de masas (MS; del inglés Mass Spectrometry) es una técnica de análisis cualitativo, que permite determinar la masa molecular de una especie química y sus fragmentos, midiendo la relación masa/carga ( $m/z$ ) de los iones de fase gaseosa proporcionando una medida de la abundancia de cada especie. Durante más de 100 años, la espectrometría de masas ha desempeñado un papel fundamental en una variedad de disciplinas científicas. Con un pequeño inicio a finales del siglo XIX como herramienta para la detección de rayos catódicos, actualmente diversas áreas, como la física, la química, la química médica, la ciencia farmacéutica, la geología, la cosmoquímica, la ciencia nuclear, la ciencia de los materiales, la arqueología, la industria del petróleo, la ciencia forense y la ciencia ambiental, se han beneficiado de esta técnica instrumental altamente sensible y específica. La técnica cumple con características destacable como son:

- Proporcionar una especificidad molecular insuperable debido a su singularidad para medir la masa molecular con precisión y para proporcionar información sobre iones de fragmentos de diagnóstico estructural de un analito, al igual que una sensibilidad de detección ultra alta.
- Aplicable para todos los elementos y tipos de muestras (volátiles o no volátiles; polar o no polar y materiales sólidos, líquidos o gaseosos.)
- Puede trabajar combinación con dispositivos de separación de alta resolución [129].

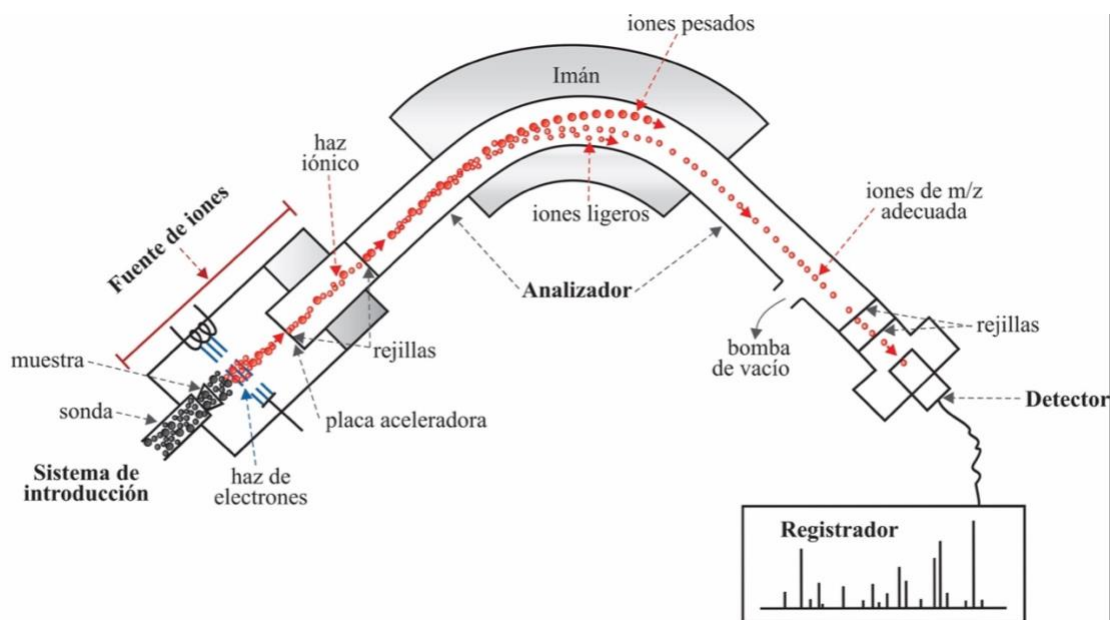
Joseph J. Thomson es considerado el “padre de la espectrometría de masas” y se le atribuye el nacimiento de la espectrometría de masas a través de su trabajo sobre el análisis de partículas de rayos catódicos cargadas negativamente y de rayos positivos con un espectrógrafo de masas de parábola. En el año 1913, demostró que el neón (Ne) consiste en diferentes especies

atómicas (isótopos) que tienen pesos atómicos de (20 y 22) g/mol. Su trabajo se basa en el descubrimiento de Eugen Goldstein (1886) de entidades con carga positiva y la demostración de Wilhelm Wien (1898) que los iones pueden ser desviados por campos eléctricos y magnéticos paralelos superpuestos. Los desarrollos de la espectrometría de masas continuaron en manos de físicos de renombre como Aston, Dempster, Bainbridge y Nier. Durante este tiempo, la espectrometría de masas jugó un papel fundamental en el descubrimiento de nuevos isótopos y en la determinación de sus abundancias relativas y masas precisas. El primer espectrómetro de masas comercial estuvo disponible en 1943 a través de Consolidated Engineering Corporation. Los espectrómetros de masas de alta resolución de doble enfoque, que estuvieron disponibles a principios de la década de 1950, allanaron el camino para mediciones de masa precisas de una variedad de compuestos. El concepto de analizador de masas cuádrupolo y trampas de iones como detectores de masa fue descrito por Wolfgang Paul *et al.* en el año de 1953. En la década de 1960, la espectrometría de masas se había convertido en una herramienta analítica estándar en el análisis de compuestos orgánicos [129, 130]. La técnica de MS consiste en introducir por medio de una sonda directa o por medio de cromatografía de gases (o bien, líquida o electroforesis) a un espectrómetro de masas (instrumento) y llevarla a fase gaseosa, permitiendo que las moléculas puedan migrar por difusión desde el sistema de entrada hacia la cámara de ionización. Un espectrómetro de masas tiene tres componentes fundamentales: la fuente de ionización, el analizador de masa y el detector; estos componentes se muestran en la Figura 12. La ionización de las moléculas por lo general se realiza por medio de ionización por impacto electrónico (IE), el cual consiste en bombardear las moléculas de la muestra por medio de un haz de electrones de elevada energía (5 a 70 eV) emitidos por un filamento incandescente y son acelerados por una diferencia de potencial (5 a 70 V). Se produce un ion con carga positiva y un electrón suelto. La molécula ionizada puede tener energía excesiva que puede ser disipada a

través de la fragmentación de ciertos enlaces químicos, permitiendo la producción de fragmentos de ion cuya masa es igual a la suma de las masas atómicas de un grupo de átomos que retienen la carga positiva durante el proceso de fragmentación. Los iones producidos, pasan a un analizador de acuerdo con su relación  $m/z$ , controlados por campos magnéticos y son separados por su valor  $m/z$ . Por lo general los tipos de analizadores de masas son cuádruplos y los instrumentos del sector magnético se encuentran conectados a un cromatógrafo de gases. Los iones son analizados según sea su abundancia a lo largo de la escala  $m/z$ . Los datos que provienen del detector, pueden ser organizados por medio de un software, de forma tabular o en formato de grafica de barras dando origen a un espectro de masas. Un esquema con mayor descripción se muestra en la Figura 13 [129–131].



**Figura 12.** Descripción de los componentes de un espectrómetro de masas. Las flechas indican la dirección en la que viajan los iones.



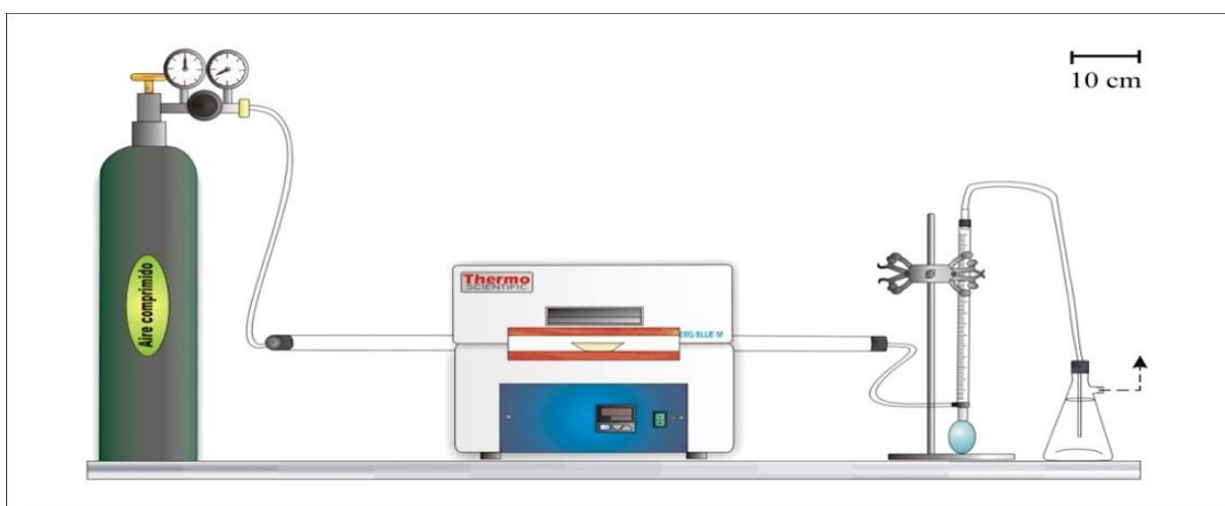
**Figura 13.** Descripción esquemática de un espectrómetro de masas.

La exactitud en la medición de la masa molecular varía de acuerdo con el uso que se haga del espectrómetro. Si todo lo que se requiere es una medición poco refinada de la masa (por ejemplo, dentro de  $m/z \pm 1$ ), la resolución del espectrómetro de masas solo necesita ser del orden de 1 parte en  $10^4$ . En contraste, para determinar la masa de los átomos individuales de modo que pueda determinarse el efecto de masa, la exactitud debe aproximarse a una parte en  $10^{10}$ . Con un espectrómetro de masas de esta resolución, las moléculas con la misma masa nominal pueden distinguirse y la composición elemental e isotópica de los iones de masa nominal menor puede determinarse sin ambigüedades. Puede llevarse a cabo un experimento sencillo para determinar la masa de un electrón si se compara la masa de los iones, ya que la diferencia de masa entre los dos iones será del doble de la masa del electrón [131]. La espectrometría de masas tiene aplicaciones en diversas áreas, como medicina [132], industria de los alimentos [133, 134], industria farmacéutica [135], ambiental [136, 137], cuantificación y caracterización de hidrocarburos [138–140], entre otros campos de la ciencia.

### III. EXPERIMENTAL

#### III.1. Síntesis de tungstato de níquel

La síntesis de tungstato de níquel,  $\text{NiWO}_4$ , se realizó utilizando la metodología reportada por *J. M. Quintana et al.* [94]. Se pesó una mezcla estequiométrica de metatungstato de amonio octadecahidratado [ $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 12333-11-8] (8.1914 g) y nitrato de níquel hexahidratado [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Fermont 13478-00-7] (5.7392 g) en balanza analítica. Una vez preparada la mezcla, se depositó en una canoa de porcelana ( $l=100$  mm,  $h=20$  mm de alto,  $d=13$  mm ancho), la misma que se introdujo en un tubo de cuarzo ( $d=2.5$  cm,  $l=90$  cm), seguido de un tratamiento térmico en un horno eléctrico en posición horizontal marca Thermo Scientific modelo Lindberg/Blue M Mini-Mite Tube Furnaces TF55035C-1, con una velocidad promedio de ascenso de temperatura de  $50$   $^\circ\text{C min}^{-1}$ . Por el interior del tubo de cuarzo se alimenta un flujo continuo de aire a  $60$   $\text{cm}^3/\text{min}$  manteniéndose una temperatura de  $630$   $^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Los gases generados durante la reacción fueron neutralizados en una trampa de una disolución de NaOH al 10 %, para posteriormente ser ventilados (véase Figura 14).



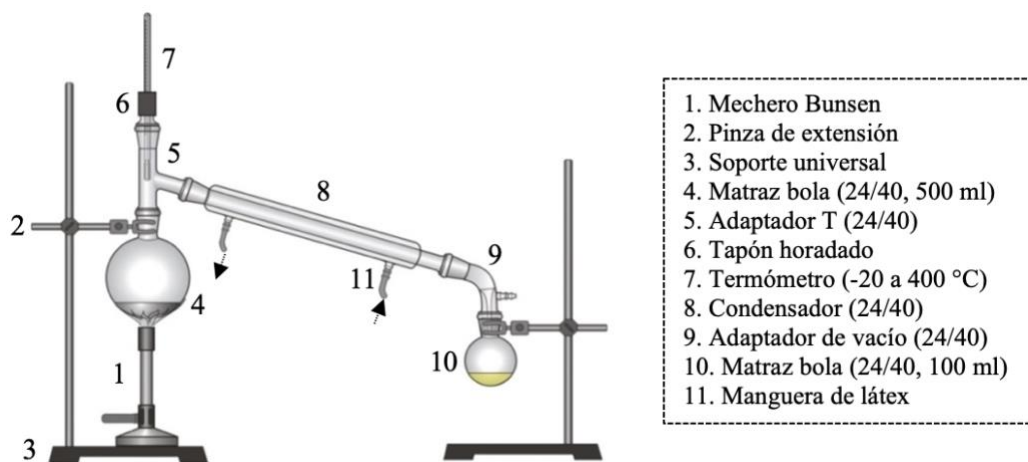
**Figura 14.** Representación esquemática del sistema de reacción para la síntesis de  $\text{NiWO}_4$  con flujo de aire comprimido a una temperatura de  $630$   $^\circ\text{C}$  por 1 hora.

### III.2. Descomposición de PEAD variando la masa de NiWO<sub>4</sub>

El polietileno de alta densidad se descompuso por medio de un tratamiento termo-catalítico variando el porcentaje de masa catalítica NiWO<sub>4</sub>. El PEAD residual proveniente de envases de leche marca Nutrileche ® se cortó en tamaños pequeños (1 cm<sup>2</sup>). Se pesó una cantidad exacta de 10 g de PEAD en balanza analítica y se colocó en un matraz bola (medida 24/40, 500 mL). El sistema de reacción utilizado se muestra en la Figura 15. En la Tabla XII se muestra la variación de NiWO<sub>4</sub> con respecto a PEAD y su relación en gramos. Cada experimento tuvo un tiempo de residencia de 25 minutos.

**Tabla XII.** Condiciones experimentales para la descomposición de PEAD sobre NiWO<sub>4</sub>.

Experimento	PEAD (g)	NiWO <sub>4</sub> (g)	NiWO <sub>4</sub> (%)	Relación NiWO <sub>4</sub> :PEAD(g)
a	10	0.0	0.00	0.0:10
1	10	0.5	4.76	0.2:10
2	10	1.0	9.09	1.0:10
3	10	1.5	13.04	1.5:10
4	10	2.0	16.60	2.0:10
5	10	4.0	28.57	4.0:10



**Figura 15.** Sistema de reacción catalítica para la descomposición de PEAD.

### III.3. Análisis por difracción por rayos-X

La determinación de los parámetros cristalográficos del catalizador en estudio,  $\text{NiWO}_4$ , se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X, empleando un difractómetro en polvos marca Philips, modelo X'pert MPD (véase la Figura 16), que posee una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ). Voltaje de 40 kV y corriente de operación de 30 mA. La muestra en polvo se colocó sobre un portamuestra de  $\text{SiO}_2$  (de manera esparcida) y se insertó dentro del difractómetro con una posición fija durante el análisis permitiendo al detector y la fuente de rayos-X se mueva de  $10$  a  $80^\circ$  de  $2\theta$  con una velocidad de  $0.03^\circ/\text{s}$ . El equipo completo se encuentra controlado con el software "GATEWAY 2000 P5-60" marca Philips PW1877, para la formación del difractograma y posterior identificación de la fase cristalina.



**Figura 16.** Difractómetro de rayos-X de polvos marca Philips, modelo X'pert MPD.

### III.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido

La estructura morfológica superficial de  $\text{NiWO}_4$  se determinó por medio de microscopía electrónica de barrido, en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5300 (véase la Figura 17) con un voltaje de 15.0 kV. Para el análisis, cada uno de los materiales se montó en un portamuestra cilíndrico con las dimensiones de 10 mm de diámetro y 10 mm de altura, sobre una cinta adhesiva de doble cara que contiene carbón, se introdujo en una cámara de vacío y se ubicó en un pedestal de geometría conocida. La determinación del tamaño promedio de partícula (TPP) se escogieron 50 partículas de las micrografías SEM, de ellas se determinó el largo y ancho. La medición se realizó con un vernier digital marca HUSKY. Para la información generada se utilizó el software “Revolution”.



**Figura 17.** Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5300.

### III.5. Análisis por espectroscopía de dispersión de energía

La composición elemental del material  $\text{NiWO}_4$  se analizó por espectroscopía de dispersión de energía, mediante un detector de rayos-X de monocristal de silicio dopado con litio [Si(Li)] modelo Thermo Super Dry II acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5300 (con un voltaje de 10 kV (véase la Figura 17). La muestra se colocó en un portamuestra cilíndrico sobre una cinta adhesiva doble cara que contiene carbono, el mismo que se introdujo en una cámara de vacío y se colocó en un pedestal de geometría conocida.

### III.6. Análisis por espectroscopía de radiación infrarrojo

La técnica de FT-IR (del inglés Fourier-transform infrared spectroscopy) se utilizó para el análisis de los productos líquidos obtenidos y muestras de gasolina comercial 87 octanos ( $\text{GC}_{87}$ ) y 91 octanos ( $\text{GC}_{91}$ ). Con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX, Figura 18. Los espectros fueron adquiridos en modo de transmitancia realizando 3 escaneos y una resolución de  $5\text{ cm}^{-1}$  en un intervalo de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $4\,000\text{ cm}^{-1}$ . Durante la medición se colocaron 3 gotas de muestra líquida sobre el portamuestra, mismo que se introdujo en el espectrómetro. La información generada fue procesada utilizando el software “Spectrum v3.02”.



**Figura 18.** Espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX.

### III.7. Análisis por espectroscopía de masas

La técnica de espectroscopía de masas se utilizó para determinar la longitud de cadena de hidrocarburos obtenidos en la descomposición de PEAD sobre  $\text{NiWO}_4$ , empleando la técnica de ionización por impacto electrónico (IE), por medio de un cromatógrafo de gases Thermo Scientific modelo TRACE 1310 acoplado a un espectrómetro de masas de cuádruplo sencillo Thermo Scientific modelo ISQ LT (véase la Figura 19), con un tiempo de análisis para cada producto de 15 min con una rampa de temperatura desde (70 hasta 280) °C a una velocidad de 40.0 °C/min. La información generada por el equipo se procesó utilizando el software “MestReNova”, el cual nos da una notación de 3 decimales en el análisis. De igual manera, se analizó gasolina comercial 87 octanos ( $\text{GC}_{87}$ ) y gasolina comercial 91 octanos ( $\text{GC}_{91}$ ).



**Figura 19.** Cromatógrafo de gases marca Thermo Scientific modelo TRACE 1310 acoplado a un espectrómetro de masas Thermo Scientific modelo ISQ LT.

### III.8. Determinación del poder calorífico superior por calorimetría

La determinación de poder calorífico superior (HHV; del inglés High Heat Value) de los productos líquidos obtenidos, así como, las muestras de referencia de gasolina comercial 87 octanos (GC<sub>87</sub>) y gasolina comercial 91 octanos (GC<sub>91</sub>), se llevó a cabo utilizando un calorímetro de bomba de oxígeno marca Parr Instrument Company (Figura 20). El calorímetro está compuesto por un recipiente adiabático de metal conformado con recipiente metálico con una capacidad de 2000 mL de agua, en cual se coloca un recipiente de combustión de oxígeno estándar, modelo 1108 con capacidad de 350 mL, conocido como cámara de reacción. Dentro de la cámara de reacción, se coloca un portamuestra de metal, donde coloca 1 g de muestra de la sustancia a analizar. Se aplica una presión de 25 a 40 atm de oxígeno dentro de la cámara de reacción. Se utilizan dos electrodos y un alambre de NiCr (aleación níquel-cobre) con una longitud de 10 cm, que permitirá la ignición, y así la muestra se combustiona completamente. La generación de calor dentro de la cámara de reacción, provocará un cambio en la temperatura del agua, la cual se mantiene en agitación constante, para mantener una temperatura homogénea en todos los puntos del recipiente. El aumento de la temperatura y el calor requerido para elevar la temperatura en 1 °C, nos permite calcular el poder calorífico ( $\Delta H_c$ ) de la muestra. La temperatura se registra con un termómetro marca Omega Engineering modelo HH-51. En la determinación del poder calorífico se utiliza como estándar 1 g de ácido benzoico, realizando una medición antes de medir las muestras, obteniendo el poder calorífico del ácido benzoico ( $\Delta H_{BA}$ ) y se calcula la equivalente energético del sistema ( $W$ ) con la ecuación 1.

$$W = \frac{q}{\Delta T} = \frac{m_{BA} \cdot \Delta H_{BA} + l \cdot e}{\Delta T} \quad \text{Ec. (1)}$$

Dónde,  $q$  es calor,  $\Delta T$  el cambio de temperatura del sistema,  $m_{BA}$  es la masa de ácido benzoico,  $l$  es la longitud del alambre después de la ignición y  $e$  el calor de combustión del alambre ( $e = 2.3 \text{ cal/cm}$ ). Una vez conocido  $W$ , se calcula el poder calorífico de las muestras con la siguiente ecuación (2).

$$\Delta H_c = \frac{W \cdot \Delta T - l \cdot e}{m} \quad \text{Ec. (2)}$$

Dónde,  $\Delta H_c$  es la poder calorífico de la muestra,  $\Delta T$  el cambio de temperatura del sistema,  $m$  la masa de la muestra en g, y  $l$  la longitud del alambre después de la ignición.



**Figura 20.** Calorímetro de bomba de oxígeno marca Parr Instrument Company, recipiente de combustión modelo 1108 y termómetro digital marca Omega Engineering modelo HH-51.

## IV. RESULTADOS

### IV.1. Síntesis del material sólido NiWO<sub>4</sub>

El material sintetizado en este trabajo se realizó de acuerdo con las condiciones experimentales descritas en la sección III.1, obteniéndose un sólido en forma de polvo de color amarillo paja de acuerdo con la imagen que se presenta en la Figura 21. El material obtenido experimentalmente se ha analizado por medio de las técnicas XRD (sección III.3), SEM (sección III.4), y EDS (sección III.5). A demás, de los resultados por XRD se determinó el tamaño promedio de cristal (TPC) y del análisis morfológico superficial se determinó el tamaño promedio de partícula (TPP) (sección III.4). Así mismo, se caracterizó el material mediante la medición de la actividad catalítica en la descomposición térmica del polietileno de alta densidad a hidrocarburos de bajo peso molecular (sección III.2).



**Figura 21.** Material catalizador en polvo obtenido experimentalmente en este trabajo.

## IV.2. Obtención de hidrocarburos de bajo peso molecular a partir de PEAD

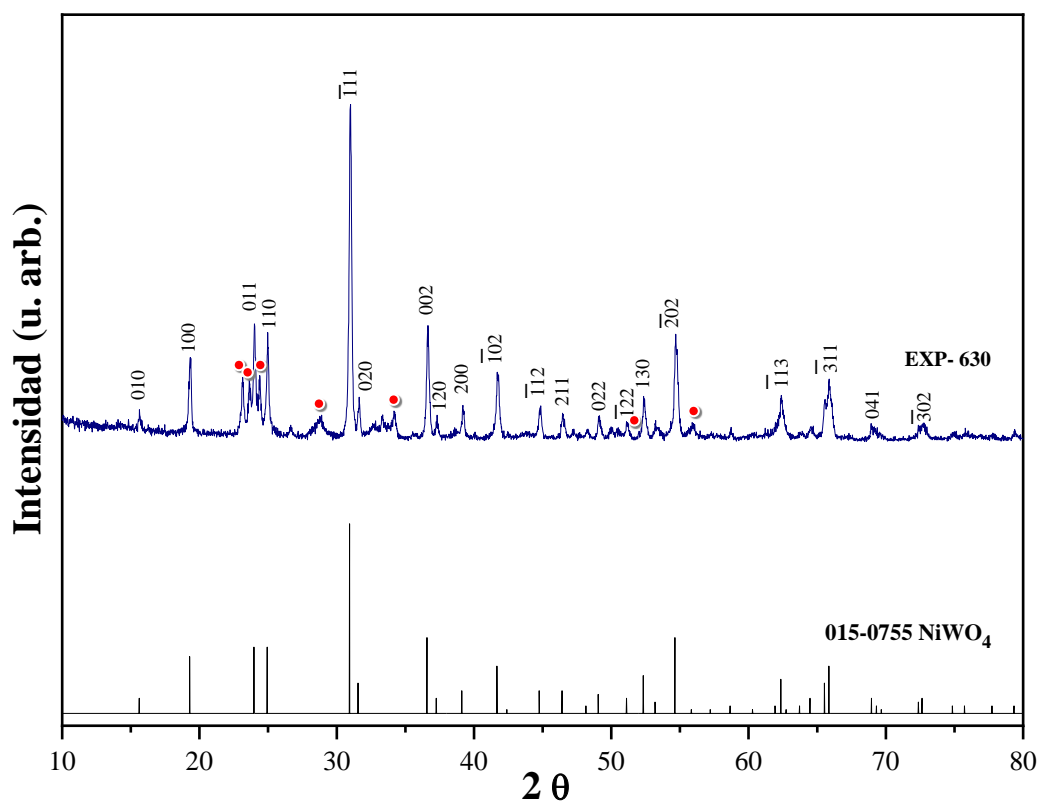
La descomposición de polietileno de alta densidad por medio de los tratamientos térmico y catalítico permitieron la obtención de las fracciones sólidas, líquidas y gaseosas en acuerdo con las condiciones experimentales descritas en la sección III.2. Se obtuvo un rendimiento experimental promedio de la fracción líquida de un 90 %. En la Tabla XIII se muestran las condiciones experimentales de la reacción catalítica con catalizador (Exp. de 1 a 5) y sin catalizador (Exp. a), así como, los productos líquidos y sólidos. La fracción líquida obtenida de la descomposición del PEAD se analizó por medio de FT-IR (sección III. 6) para la identificación de los enlaces químicos obtenidos. Por otra parte, se realizó un análisis por espectrometría de masas (sección III.7) para determinar la composición molecular. Finalmente se realizó un análisis por calorimetría (sección III.8) de los productos líquidos para determinar su poder calorífico.

**Tabla XIII.** Experimentos de la descomposición termo-catalítica de PEAD variando el porcentaje de masa catalítica de NiWO<sub>4</sub> y la reacción sin catalizador.

Exp.	Producto	NiWO <sub>4</sub> %	Relación NiWO <sub>4</sub> : PEAD	Líquidos mL	Sólidos g	Temperatura °C	Tiempo min
a	PL <sub>0.0:10</sub>	0.00	0.0:10	5.07	0.0000	410	25
1	PL <sub>0.2:10</sub>	4.76	0.2:10	9.10	0.6115	380	25
2	PL <sub>1.0:10</sub>	9.09	1.0:10	8.50	0.5398	146	25
3	PL <sub>1.5:10</sub>	13.04	1.5:00	9.30	n/d	218	25
<b>4</b>	<b>PL<sub>2.0:10</sub></b>	<b>16.60</b>	<b>2.0:10</b>	<b>9.50</b>	<b>0.1850</b>	<b>140</b>	<b>25</b>
5	PL <sub>4.0:10</sub>	28.57	4.0:10	2.30	5.2158	276	25

### IV.3. Identificación por difracción de rayos-X

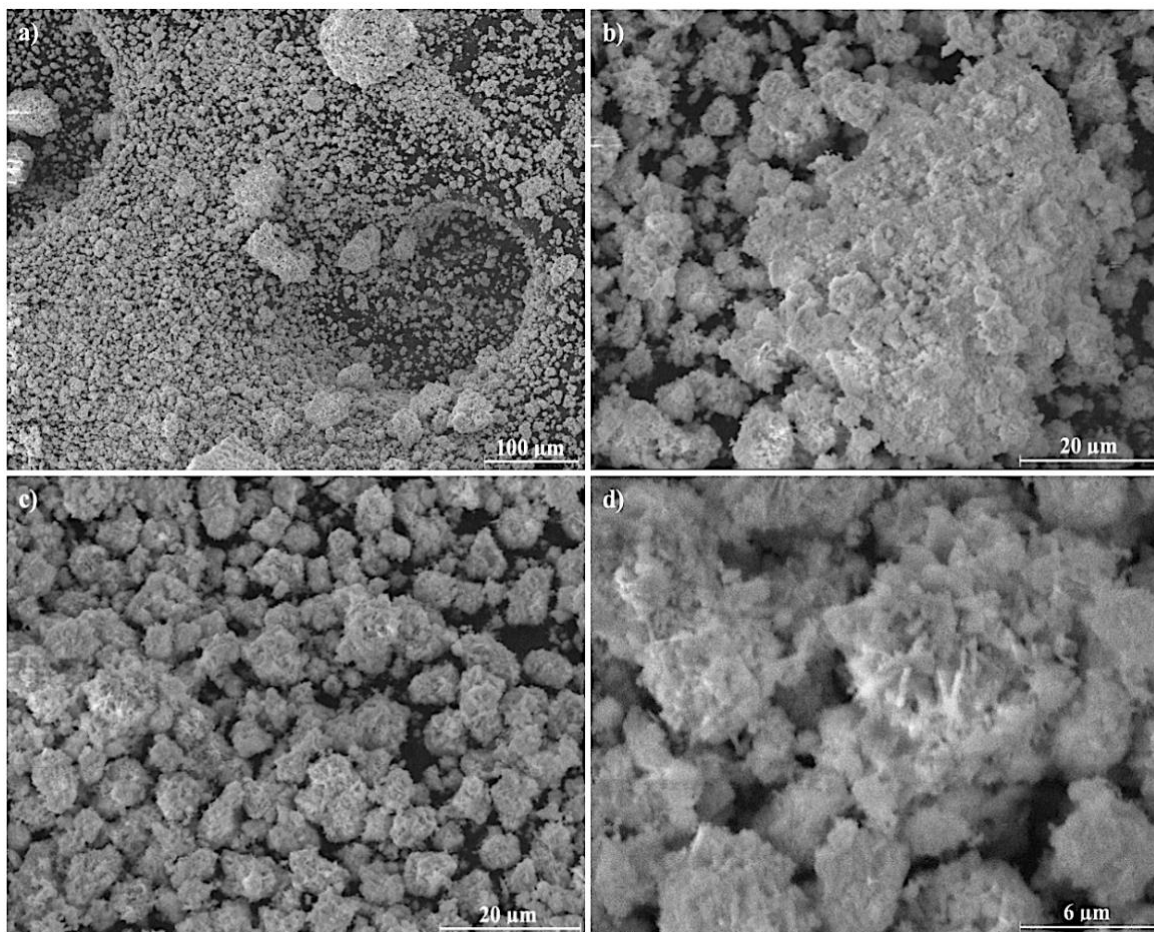
En la Figura 22 se presenta dos patrones obtenidos por XRD, el difractograma EXP-630 corresponde al material obtenido experimentalmente en este trabajo de acuerdo con la sección III.1 y el segundo difractograma corresponde al patrón de referencia reportado en la base de datos cristalográficos JCPDS-ICCD con número de tarjeta cristalográfica 015-0755 (Apéndice 2.1) [141]. El patrón indexado EXP-630 presenta las señales a (15.650, 19.370, 24.030, 24.950, 30.950, 31.590, 36.650, 37.270, 39.250, 41.710, 44.810, 46.470, 49.170, 51.130, 52.370, 54.650, 62.410, 65.810, 68.910 y 72.730) de  $2\theta$ . Las señales del difractograma EXP-630 son similares a las señales reportadas en el patrón de referencia 015-0755, etiquetado como difractograma 015-0755 NiWO<sub>4</sub>.



**Figura 22.** Patrones de difracción por XRD del material obtenido experimentalmente (EXP-630) y de referencia con número tarjeta cristalográfica 015-0755 (015-0755 NiWO<sub>4</sub>).

#### IV.4. Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 23 se presenta las micrografías determinadas por SEM del material sintetizado a 630 °C (véase sección III.1). Las imágenes tienen magnificaciones de 200X (Figura 23a), 1500X (Figuras 23b y 23c) y 5000X (Figura 23d). En la Figura 23c se muestra en la superficie un conjunto de partículas sin forma definida con un tamaño promedio de partícula (TPP) de  $8.24 \sigma \pm 1.83 \mu\text{m}$  de largo por  $6.29 \sigma \pm 1.34 \mu\text{m}$  de ancho, los datos anteriores se determinaron de un total de 50 mediciones de acuerdo con la sección III.4. Las Figuras 23a, 23b y 23d no se pudo establecer la medición del número de partículas debido al magnificación (Figuras 23a y 23d) y al aglutinamiento de las partículas (Figura 23b).



**Figura 23.** Imágenes por SEM del material sintetizado a 630 °C en atmósfera oxidante.

#### IV.5. Análisis químico por espectroscopía por dispersión de energía

En la Figura 24 se muestra el espectro del análisis por espectroscopía por dispersión de energía de la composición química de NiWO<sub>4</sub>. Se observan señales para Ni, W y O: las señales que son asignadas a níquel (Ni) en 0.85 y 7.47 keV, por otra parte, las señales que son asignadas a tungsteno (W) se encuentran a 1.39, 1.79, 2.03, 8.38 y 9.66 keV, así como la señal que se ha asignado a oxígeno (O) en 0.53 keV, véase el apéndice 4. La señal a 0.27 keV correspondiente a carbono (C) pertenece a la cinta adhesiva en la cual se monta la muestra para el análisis posterior. La composición porcentual en peso (% peso) de la muestra resultó O 23.8, Ni 26.42, W 49.78 y la composición porcentual atómica (% atómico) de la muestra resultó O 67.36, Ni 20.38, W 12.26: en una sola medición puntual.

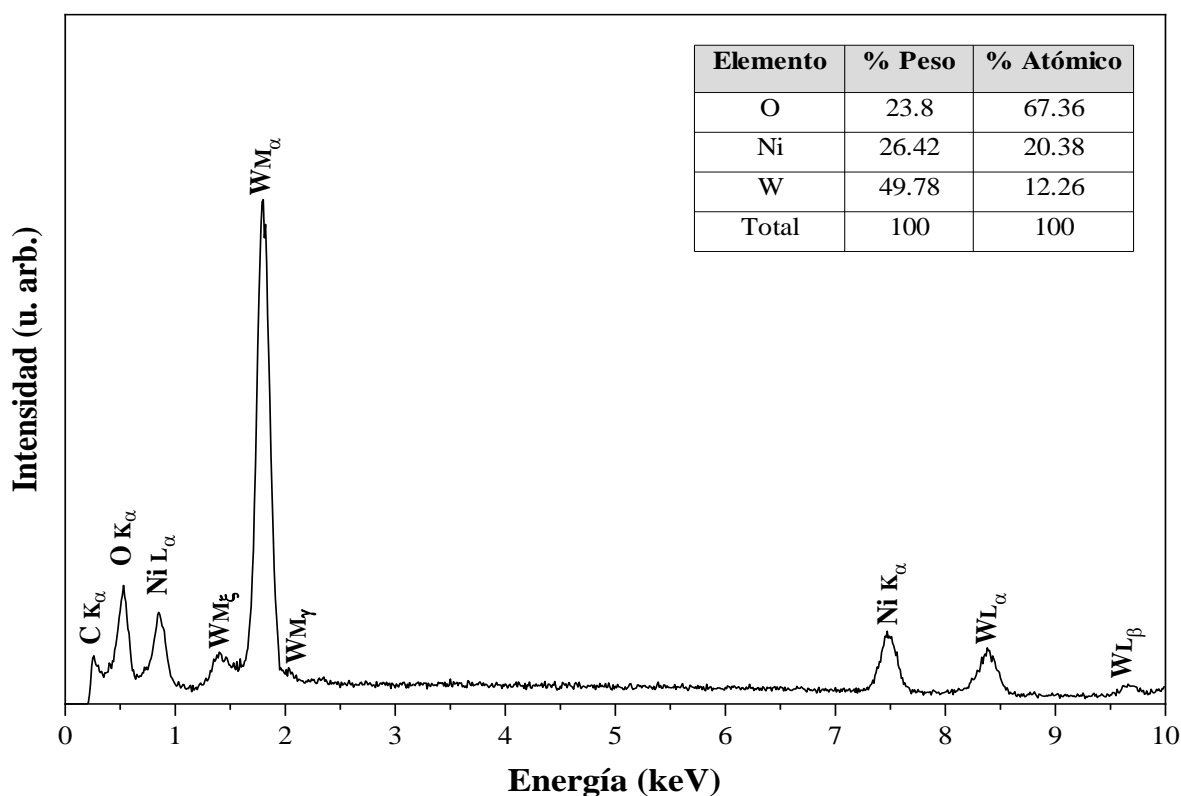
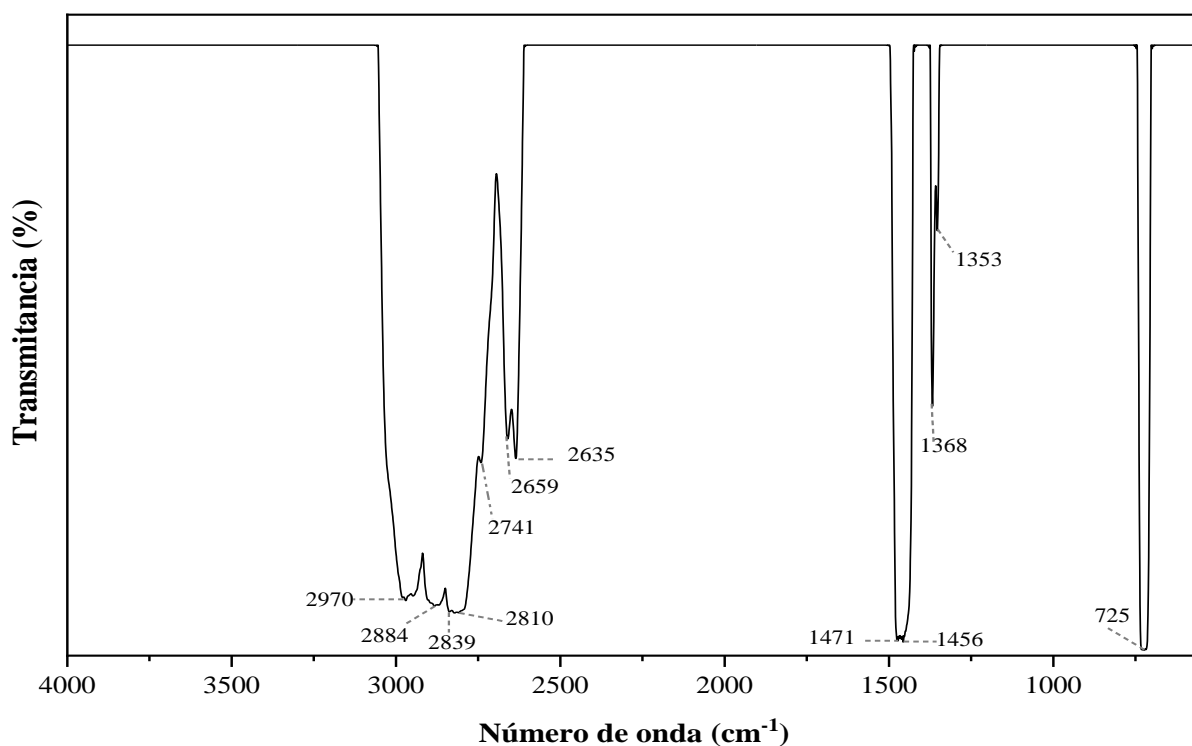


Figura 24. Espectro por EDS del material catalizador obtenido experimentalmente.

#### IV.6. Identificación por radiación infrarroja

En la Figura 25 se muestra el espectro por FT-IR del polietileno de alta densidad utilizado como reactivo en este trabajo de investigación, el PEAD proviene de los envases de leche marca Nutrileche ®. En la Tabla XIV se describe las señales del espectro de PEAD utilizado antes de la reacción. Las bandas de absorción fuertes (*s*) a  $970.96\text{ cm}^{-1}$ ,  $2810.14\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471.11\text{ cm}^{-1}$ , medio fuerte (*m*) a  $1367.73\text{ cm}^{-1}$  y débil (*w*) a  $1352.70\text{ cm}^{-1}$  corresponden al enlace C—H del grupo metilo —CH<sub>3</sub>. Las bandas de absorción (*s*) a  $2839.14\text{ cm}^{-1}$ ,  $2741.29\text{ cm}^{-1}$ ,  $2659.55\text{ cm}^{-1}$  (*m*),  $2635.55\text{ cm}^{-1}$  (*m*) y  $1456.27\text{ cm}^{-1}$  (*s*) corresponden al enlace C—H de metileno —CH<sub>2</sub>—. La banda de absorción a  $725.01\text{ cm}^{-1}$  (*s*) corresponde a la longitud de la cadena, al ser un polímero, la cadena hidrocarbonada es muy larga, esto se demuestra en la intensidad de la banda de absorción de energía.





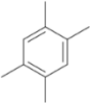





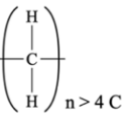
**Figura 25.** Espectro por FT-IR del polietileno de alta densidad proveniente de envase de leche marca Nutrileche ®, utilizado en la síntesis de hidrocarburos como materia prima.

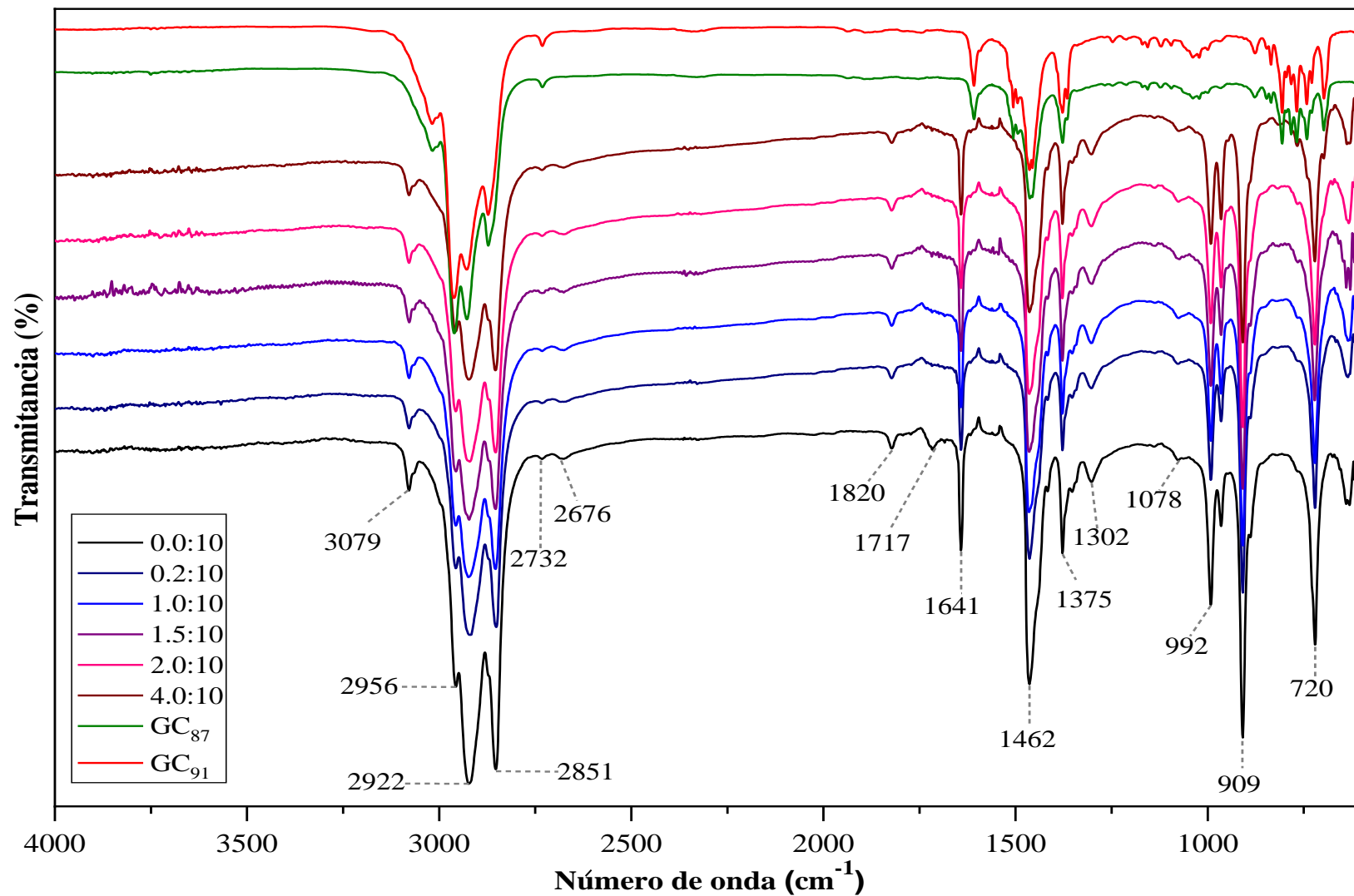
**Tabla XIV.** Señales características por FT-IR de la muestra pura de PEAD.

Numero de onda, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Enlace químico	Tipo de vibración
2970.96	<i>s</i>	—CH <sub>3</sub>	Estiramiento asimétrico
2884.16	<i>s</i>	—CH <sub>3</sub>	Estiramiento simétrico
2839.14	<i>s</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Estiramiento simétrico
2810.67	<i>s</i>	—CH <sub>3</sub>	Estiramiento simétrico
2741.29	<i>s</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Estiramiento simétrico
2659.55	<i>m</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	
2635.55	<i>m</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	
1471.77	<i>s</i>	—CH <sub>3</sub>	Flexión asimétrico
1456.27	<i>s</i>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Flexión
1367.73	<i>m</i>	—CH <sub>3</sub>	Flexión simétrico
1352.70	<i>w</i>	—CH <sub>3</sub>	Flexión simétrico
725.31	<i>s</i>	$\left( \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array} \right)_{n \leq 171257 \text{ C}}$	Banda de cadena larga

En la Figura 26 se muestra los espectros por FT-IR de los productos de la reacción catalítica de PEAD, las gasolinas comerciales GC<sub>87</sub> y GC<sub>91</sub>. En la Tabla XV se describe las señales de la Figura 26. La señal medio fuerte (*m*) a 3078.88 cm<sup>-1</sup> y las señales fuertes (*s*) a (992.14 y 908.76) cm<sup>-1</sup> pertenecen al enlace vinílico =C—H. Las señales (*s*) a (2956.97, 2922.16, 2852.81, 1462.07 y 1375.54) cm<sup>-1</sup> y las señales débiles (*w*) a (2732.21 y 2676.60) cm<sup>-1</sup> son señales características de los grupos metilo —CH<sub>3</sub> y metileno —CH<sub>2</sub>—. Las señales *w* a (1819.94, 1717.13) cm<sup>-1</sup>, *m* a 1641.42 cm<sup>-1</sup> y la señal muy débil (*vw*) a 1302.38 cm<sup>-1</sup> se asignan al doble enlace —C=C—. La señal *vw* a 1078.57 cm<sup>-1</sup> se asigna al enlace sencillo —C—C—. Finalmente, la señal *s* a 720.02 cm<sup>-1</sup> denota longitud de cadena hidrocarbonada  $n > 4\text{C}$ .

**Tabla XV.** Bandas de los espectros por FT-IR de los hidrocarburos líquidos a partir de la descomposición de PEAD con catalizador, sin catalizador y muestras comerciales GC<sub>87</sub> y GC<sub>91</sub>.

$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	Intensidad	Enlace químico	Tipo de vibración	Señal reportada, cm <sup>-1</sup>
3078.88	<i>m</i>		Estir. Enlace sp <sup>2</sup> -s	3150-3050
2956.97	<i>s</i>	C-CH <sub>3</sub>	Estiramiento asimétrico	2962-2872
2922.16	<i>s</i>		Estiramiento asimétrico	
2852.81	<i>s</i>		Estiramiento simétrico	2926-2653
2732.21	<i>w</i>		Estiramiento simétrico	
2676.60				
1819.94	<i>vw</i>		Sobretono (tetrasustituido 1,2,4,5)	2000-1667
1717.13				
1641.42	<i>m</i>		Conjugación (fuera del plano)	1660-1600
1462.07	<i>s</i>		Flexión	1465-1450
1375.54	<i>m</i>	C-CH <sub>3</sub>	Flexión simétrico	1450-1375
1302.38	<i>w</i>		Conjugación	1300-1000
1078.57	<i>vw</i>		Estiramiento	1300-1000
992.14	<i>s</i>		Flexión fuera del plano	1000-650
908.76				
720.02	<i>s</i>		Banda de cadena larga	720



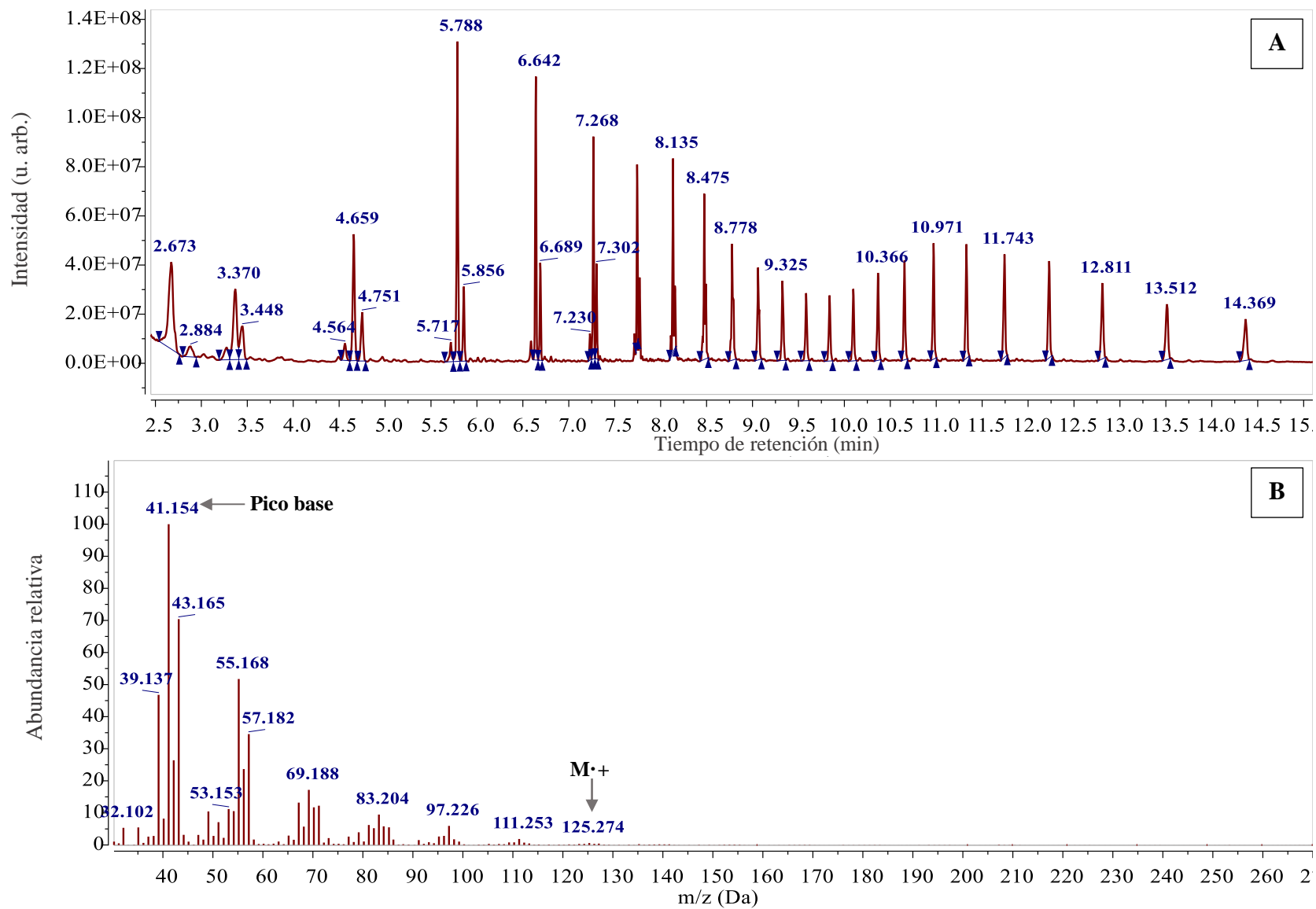
**Figura 26.** Espectros por FT-IR de los productos obtenidos en la descomposición de PEAD variando el porcentaje de masa catalítica en el intervalo de 0.2:10 a 4.0:10 y sin catalizador. A demás, los espectros de las muestras de gasolinas comerciales GC<sub>87</sub> y GC<sub>91</sub>.

#### IV.7. Identificación por espectrometría de masas

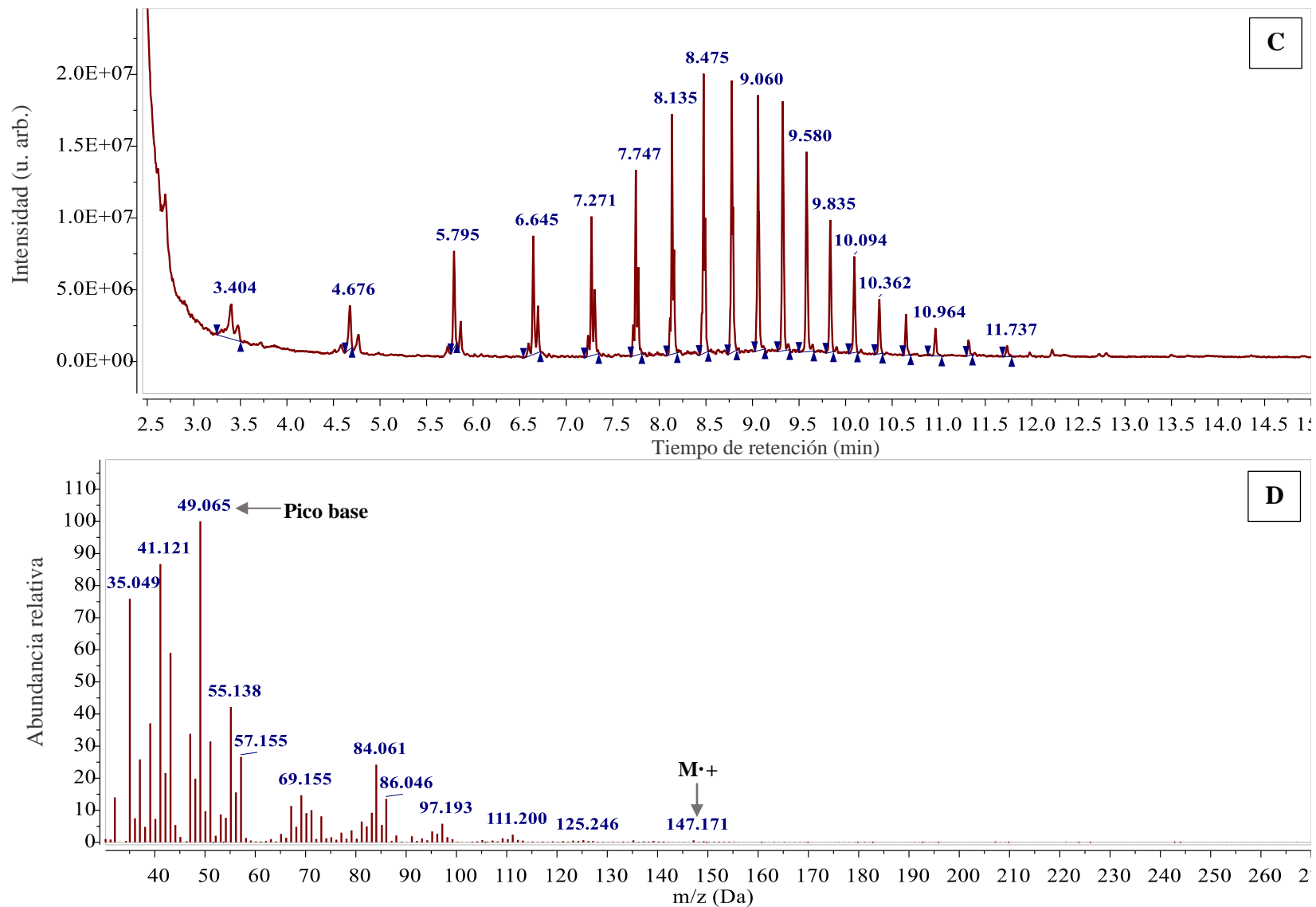
Las Figuras 27–32 muestran los cromatogramas de gases y espectros de masas de los productos líquidos generados experimentalmente por medio de la descomposición de PEAD, variándose el porcentaje de NiWO<sub>4</sub> con respecto a PEAD. En las Figuras 33 y 34 se muestra los espectros de masas para gasolina comercial 87 octanos (GC<sub>87</sub>) y gasolina comercial 91 octanos (GC<sub>91</sub>) como referencia de hidrocarburos de bajo peso molecular. En la Tabla XVI se exponen los resultados obtenidos mediante el análisis por MS de los líquidos producidos en la descomposición de PEAD de acuerdo con la relación NiWO<sub>4</sub>: PEAD (P<sub>0.0:10</sub>, P<sub>0.2:10</sub>, P<sub>1.0:00</sub>, P<sub>1.5:00</sub>, P<sub>2.0:10</sub> y P<sub>4.0:10</sub>), así mismo, se presentan los resultados para gasolina comercial 87 octanos (GC<sub>87</sub>) y gasolina comercial 91 octanos (GC<sub>91</sub>).

**Tabla XVI.** Fragmentos del análisis por MS; Ion molecular (M<sup>+</sup>) del fragmento común, fórmula condensada y cadenas hidrocarbonadas (C<sub>x</sub>–C<sub>y</sub>) de los líquidos (P<sub>0.0:10-4.0:10</sub>) obtenidos por la descomposición de PEAD sobre NiWO<sub>4</sub>, y para gasolinas comerciales GC<sub>87</sub> y GC<sub>91</sub>.

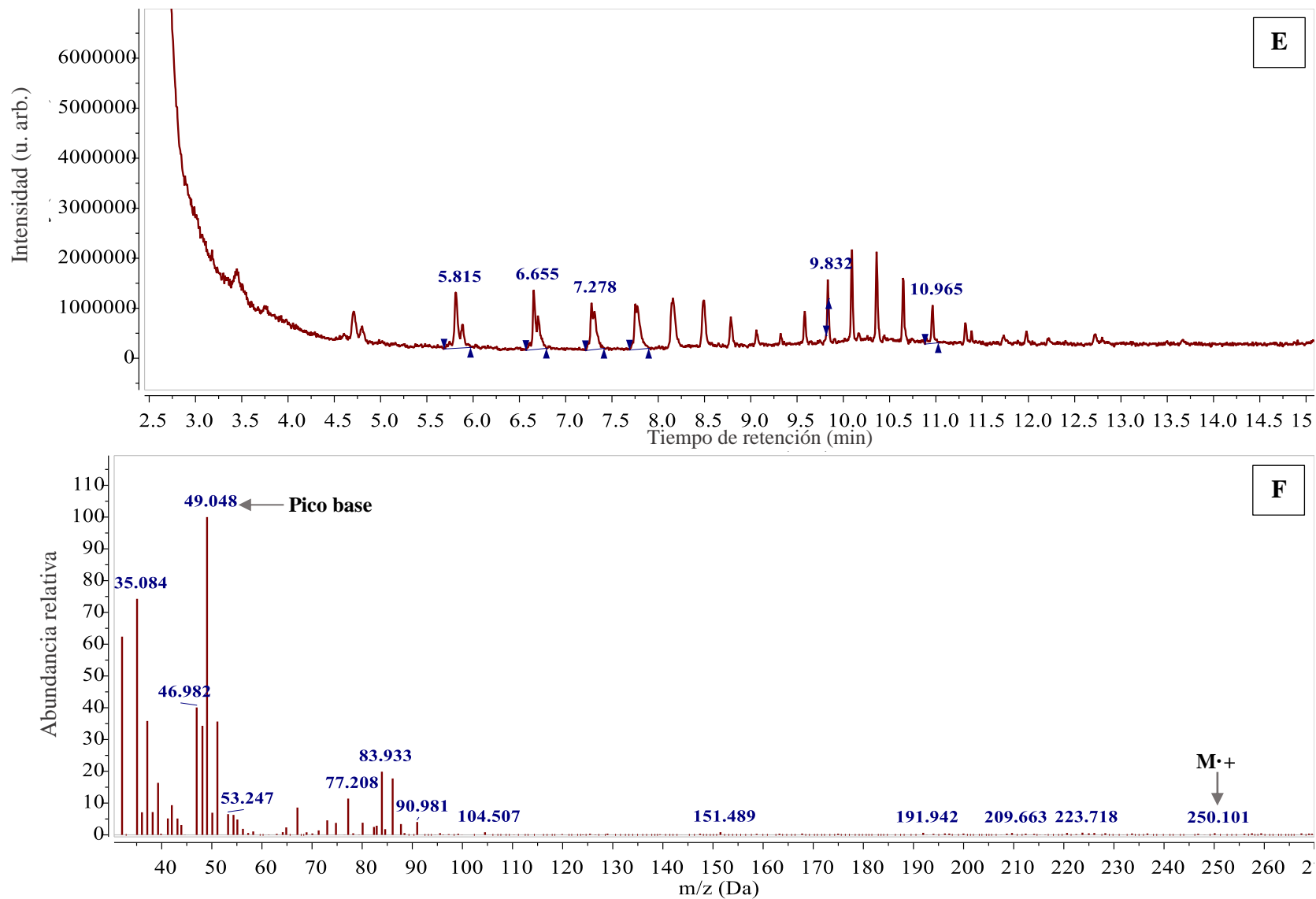
Exp.	Productos	M <sup>+</sup> (Da)	Fórmula	Longitud de cadena
<b>a</b>	PL <sub>0.0:10</sub>	125.27	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>9</sub> –C <sub>15</sub>
<b>1</b>	PL <sub>0.2:10</sub>	147.17	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>8</sub> –C <sub>15</sub>
<b>2</b>	PL <sub>1.0:10</sub>	135.18	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>8</sub> –C <sub>15</sub>
<b>3</b>	PL <sub>1.5:10</sub>	111.22	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> –C <sub>9</sub>
<b>4</b>	<b>PL<sub>2.0:10</sub></b>	<b>97.19</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>13</sub></b>	<b>C<sub>7</sub>–C<sub>8</sub></b>
<b>5</b>	PL <sub>4.0:10</sub>	111.20	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> –C <sub>14</sub>
<b>6</b>	GC <sub>87</sub>	107.06	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> –C <sub>11</sub>
<b>7</b>	GC <sub>91</sub>	134.15	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> –C <sub>19</sub>



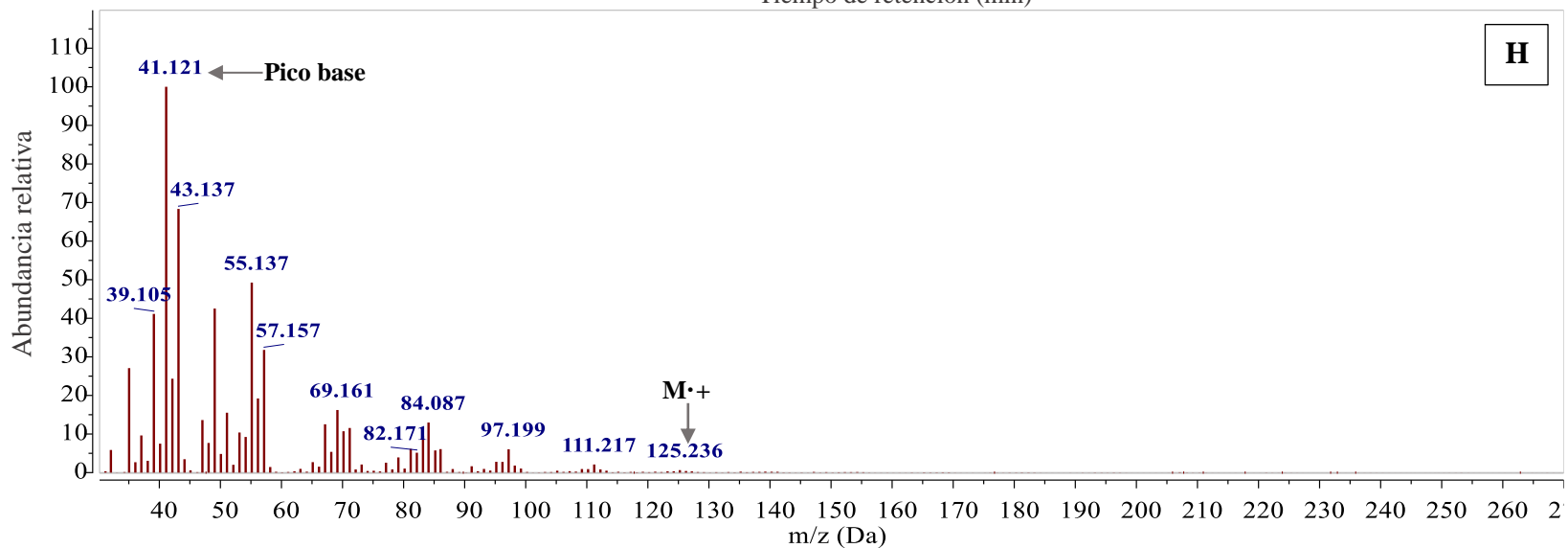
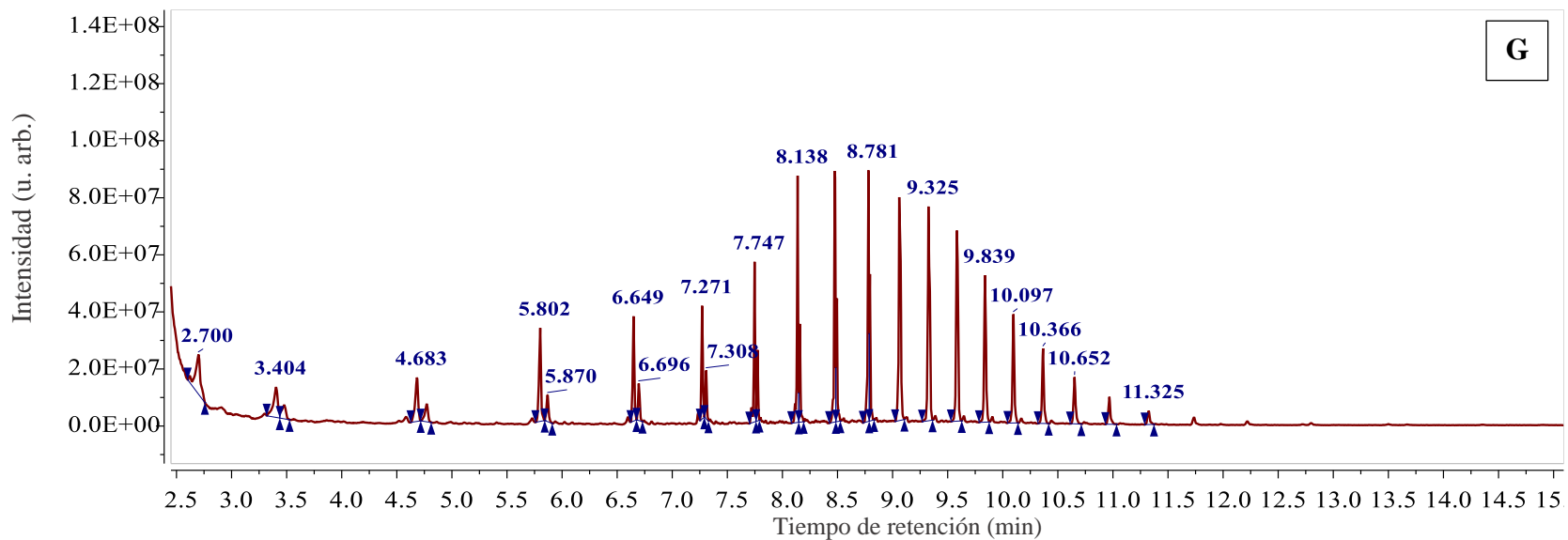
**Figura 27.** Cromatograma (A) y espectro de masas (B) del producto líquido PL<sub>0.0:10</sub>.



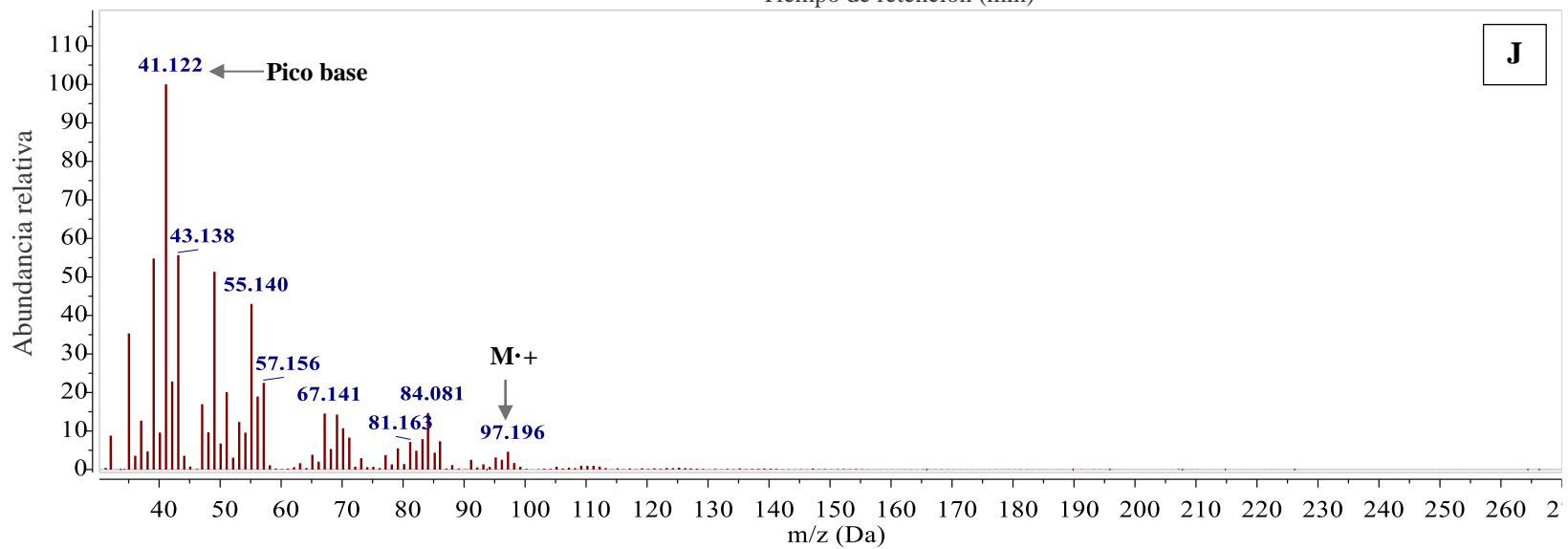
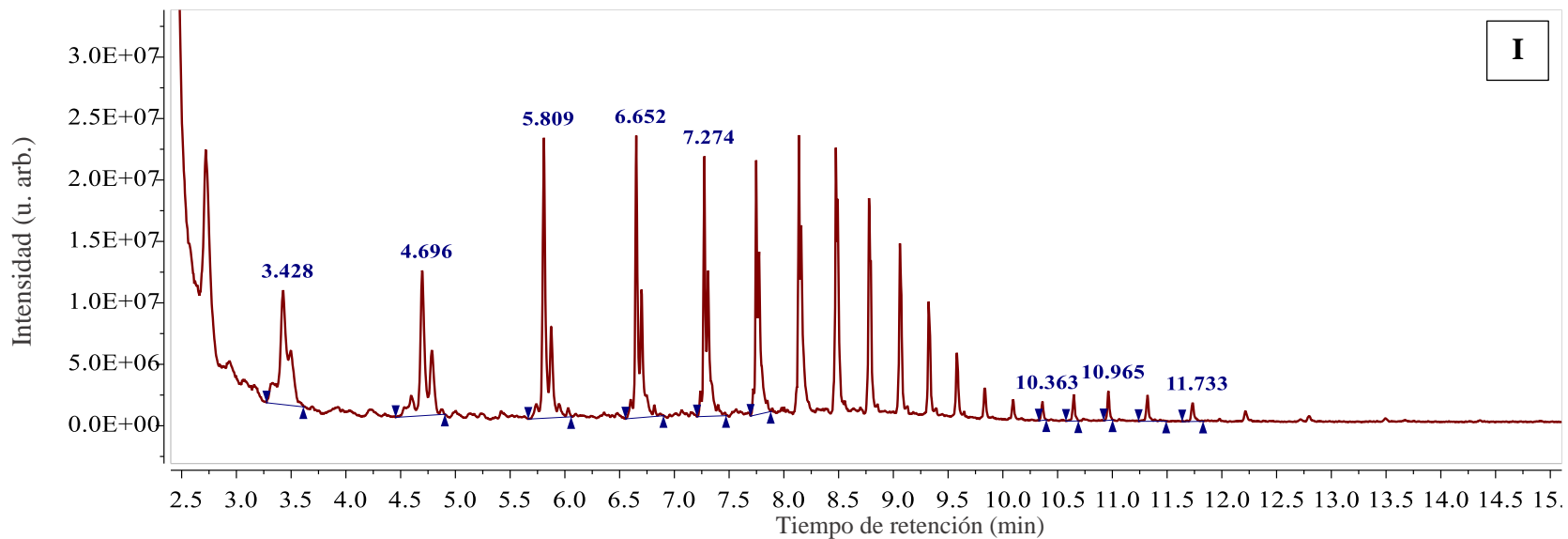
**Figura 28.** Cromatograma (C) y espectro de masas (D) del producto líquido PL<sub>0.2:10</sub>.



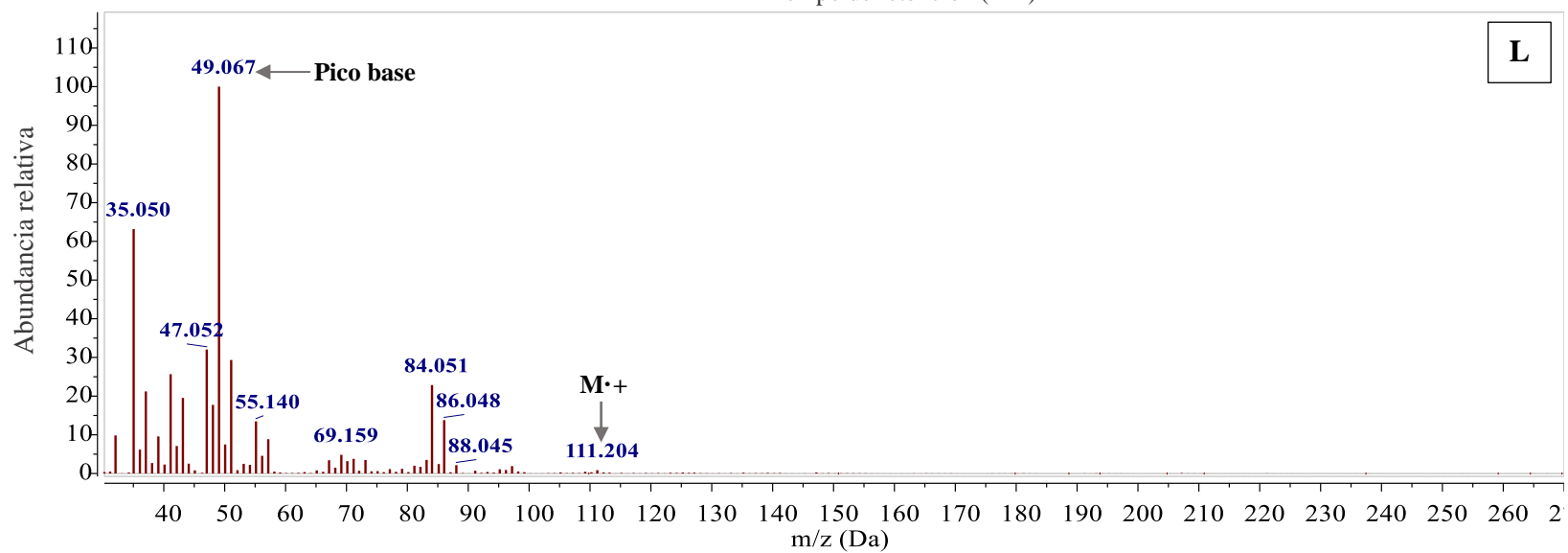
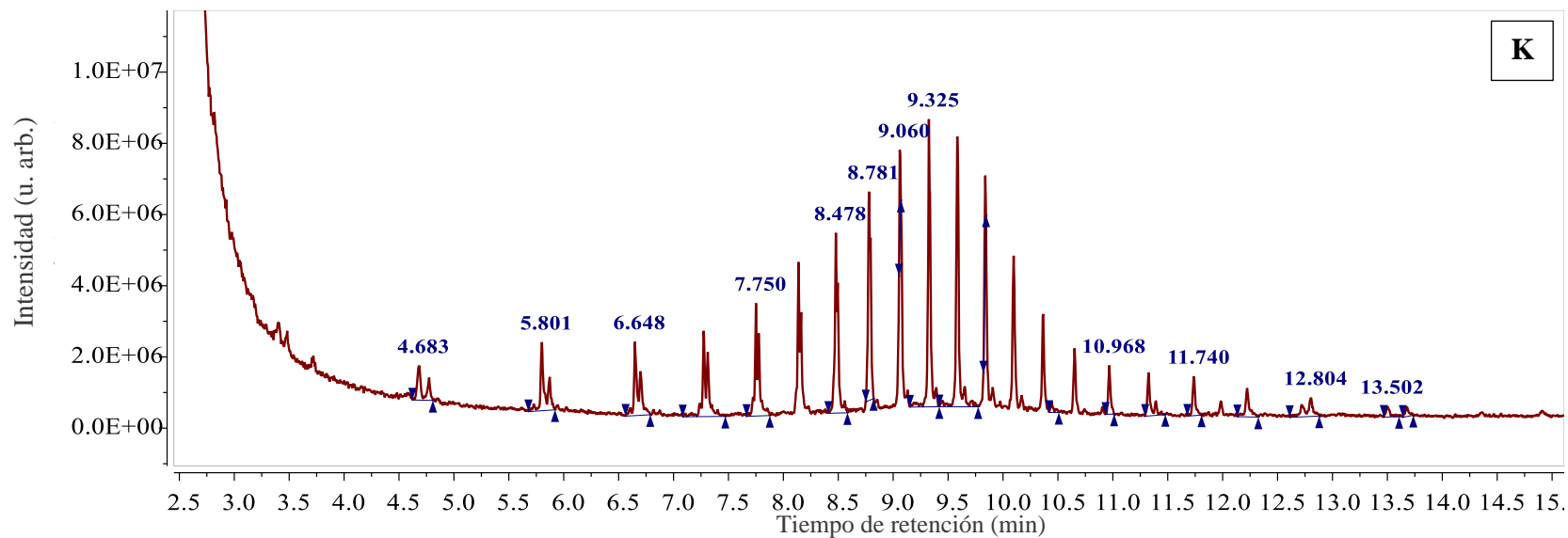
**Figura 29.** Cromatograma (E) y espectro de masas (F) del producto líquido PL<sub>1.0:10</sub>.



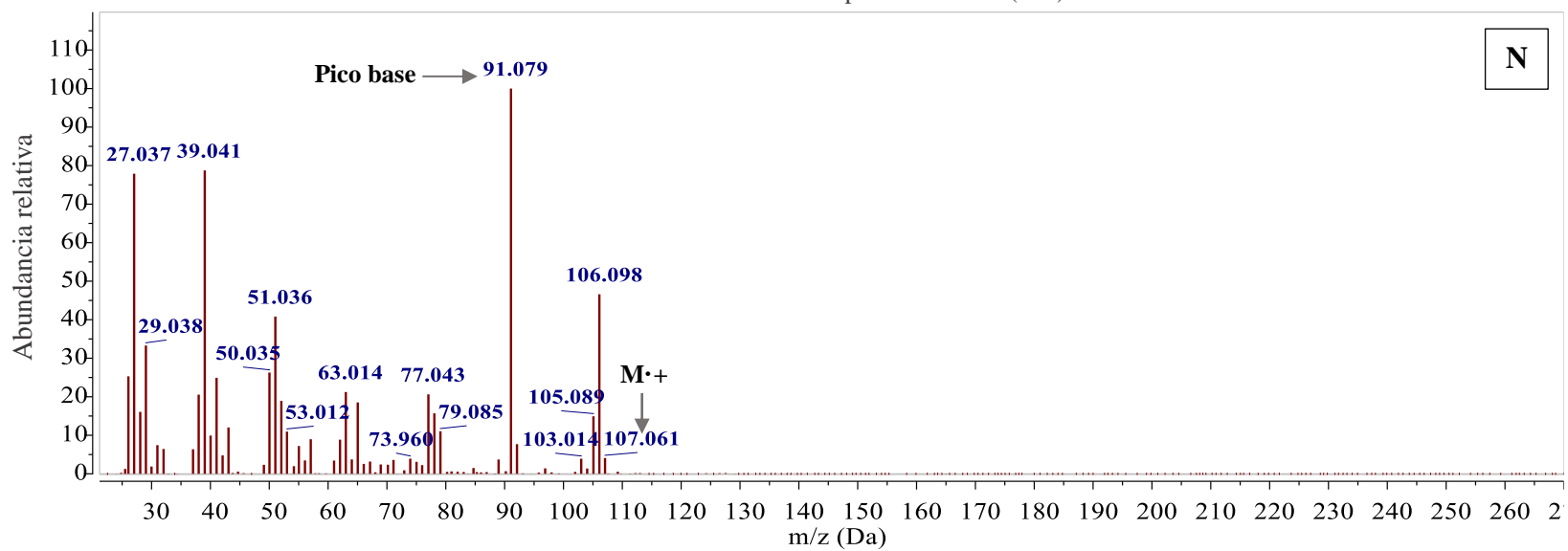
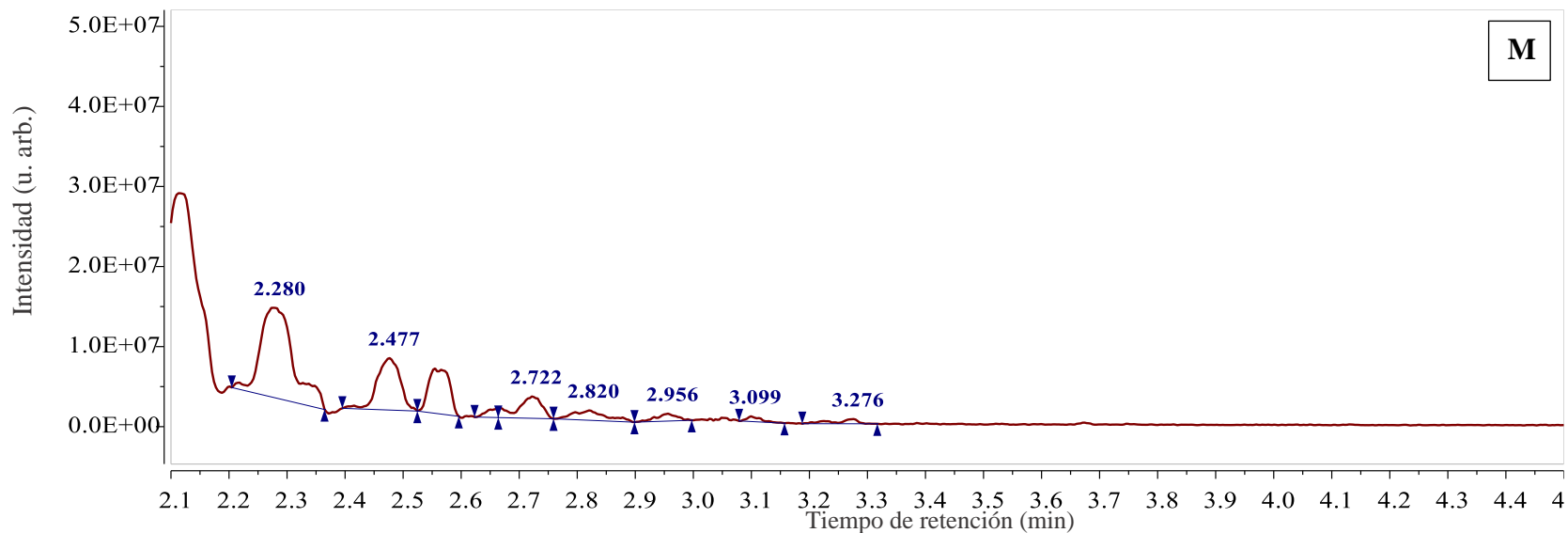
**Figura 30.** Cromatograma (G) y espectro de masas (H) del producto líquido PL<sub>1.5:10</sub>.



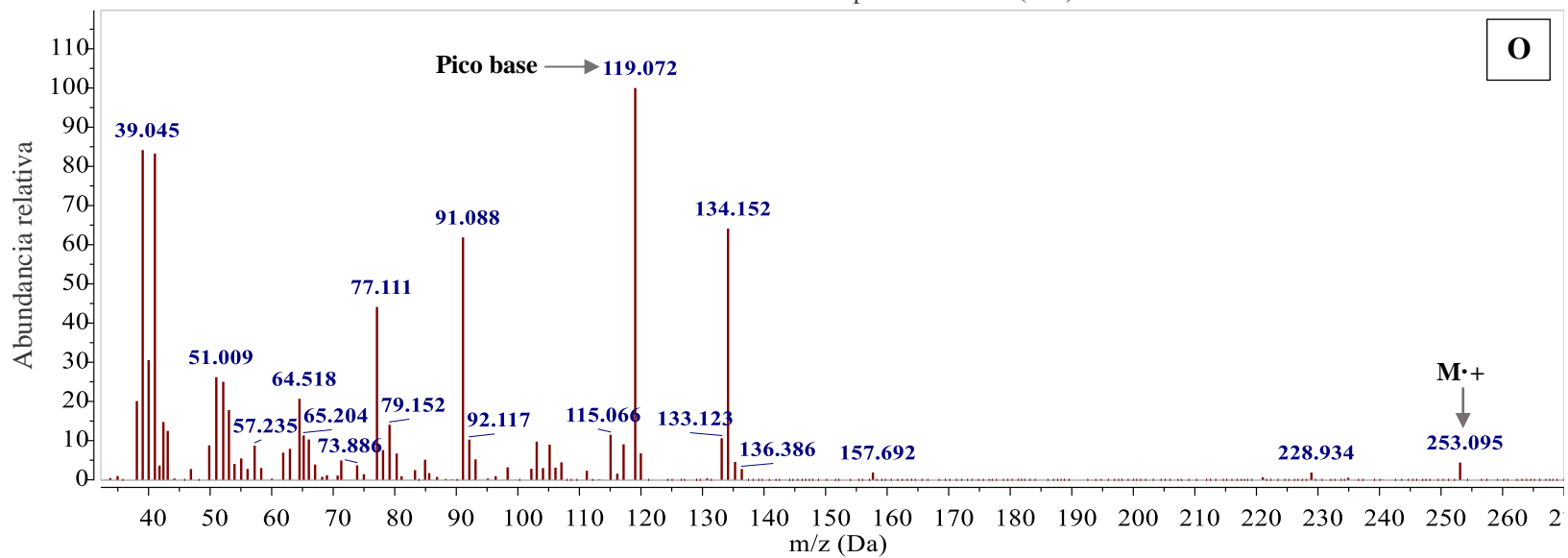
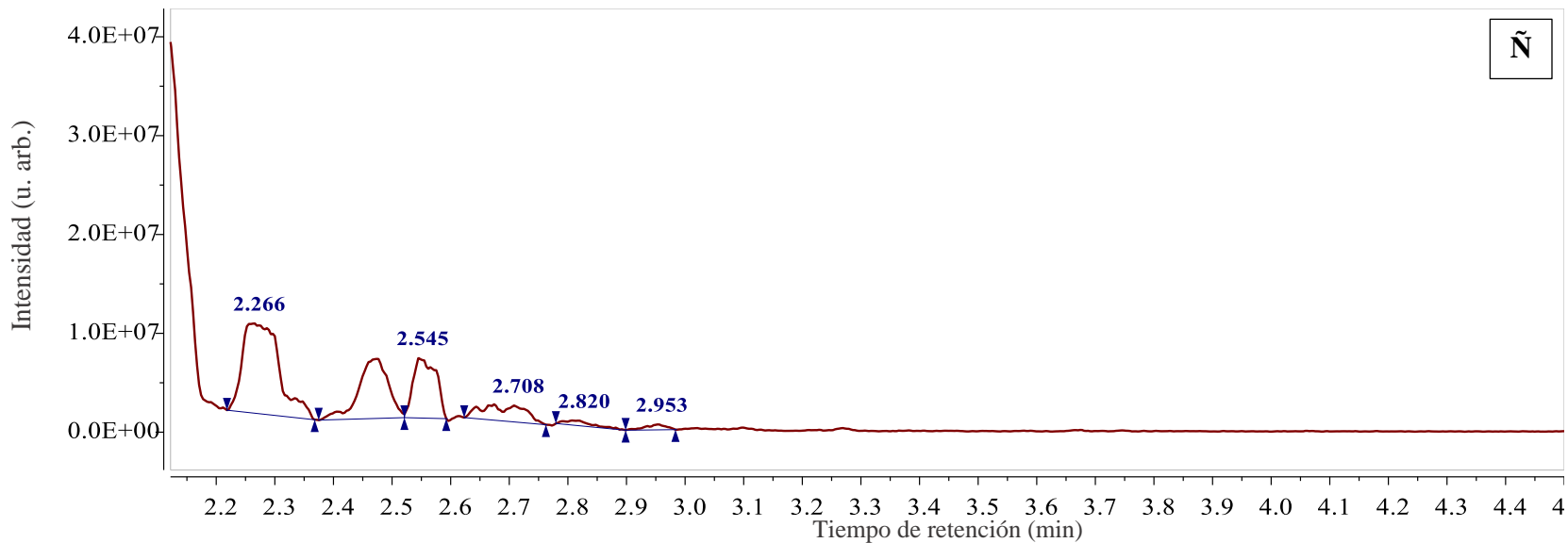
**Figura 31.** Cromatograma (I) y espectro de masas (J) del producto líquido PL<sub>2.0:10</sub>.



**Figura 32.** Cromatograma (K) y espectro de masas (L) del producto líquido PL<sub>4.0:10</sub>.



**Figura 33.** Cromatograma (M) y espectro de masas (N) de gasolina comercial GC<sub>87</sub>.



**Figura 34.** Cromatograma (Ñ) y espectro de masas (O) de gasolina comercial GC<sub>91</sub>.

#### IV.8. Poder calorífico superior de los hidrocarburos

Se obtuvo poder calorífico superior de los productos líquidos obtenidos por descomposición de PEAD sobre NiWO<sub>4</sub>, y las muestras de gasolina comercial 87 octanos (GC<sub>87</sub>) y gasolina comercial 91 octanos (GC<sub>91</sub>), y se comparó con valores del poder calorífico superior (HHV, por sus siglas en inglés) y los valores del poder calorífico inferior (LHV, por sus siglas en inglés) reportados en la literatura especializada [142–144]. En la Tabla XVII se presentan los valores obtenidos experimentalmente del poder calorífico para cada uno de los productos líquidos (PL<sub>0.0:10</sub>–PL<sub>4.0:10</sub>), así como para gasolinas comerciales (GC<sub>87</sub> y GC<sub>91</sub>) de referencia y sus valores de LHV y HHV.

**Tabla XVII.** Valores del poder calorífico experimental de los productos líquidos (PL<sub>0.0:10</sub>–PL<sub>4.0:10</sub>), así como para gasolinas comerciales y sus valores LHV y HHV reportados.

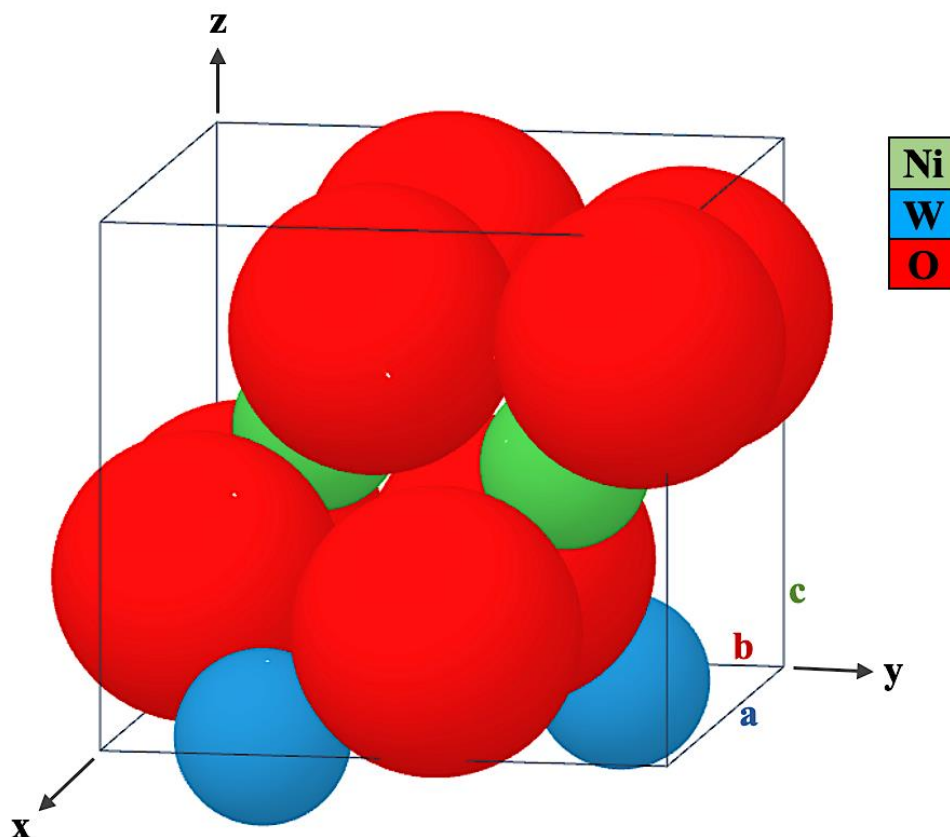
Exp.	Productos	Relación NiWO <sub>4</sub> : PEAD	Líquidos mL	Longitud de cadena	HHV kcal / g
<b>a</b>	PL <sub>0.0:10</sub>	0.0:10	5.07	C <sub>9</sub> –C <sub>15</sub>	10.9648
<b>1</b>	PL <sub>0.2:10</sub>	0.2:10	9.10	C <sub>8</sub> –C <sub>15</sub>	10.9632
<b>2</b>	PL <sub>1.0:10</sub>	1.0:10	8.50	C <sub>8</sub> –C <sub>15</sub>	10.9654
<b>3</b>	PL <sub>1.5:10</sub>	1.5:00	9.30	C <sub>7</sub> –C <sub>9</sub>	10.9776
<b>4</b>	<b>PL<sub>2.0:10</sub></b>	<b>2.0:10</b>	<b>9.50</b>	<b>C<sub>7</sub>–C<sub>8</sub></b>	<b>10.9614</b>
<b>5</b>	PL <sub>4.0:10</sub>	4.0:10	2.30	C <sub>7</sub> –C <sub>14</sub>	10.7477
<b>6</b>	GC <sub>87</sub>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	C <sub>5</sub> –C <sub>11</sub>	10.4512
<b>7</b>	GC <sub>91</sub>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	C <sub>8</sub> –C <sub>19</sub>	10.7076
	LHV	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	C <sub>9</sub> –C <sub>12</sub>	10.3843
	HHV	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	C <sub>8</sub> –C <sub>18</sub>	11.1224

## V. DISCUSIÓN

### V.1. Difracción por rayos-X

La metodología de síntesis del material tungstato de níquel permitió obtener los patrones por difracción de rayos-X con señales que resultan similares a las del patrón por XRD de referencia correspondiente a  $\text{NiWO}_4$  reportado en la base de datos cristalográficos JCPDS-ICDD con número de tarjeta cristalográfica 015-0555 (Apéndice 2.1). El cual presenta un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial  $P2/c$  y número de grupo espacial 13. En la Figura 35 se describe gráficamente la estructura cristalina de  $\text{NiWO}_4$ , en donde se incluye los parámetros de red, los ángulos y los radios de iones  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{W}^{+6}$  y  $\text{O}^{-2}$  con números de coordinación 6, 6 y 8 respectivamente, de acuerdo con lo reportado en la literatura especializada [145, 146]. En la Figura 22 (sección IV.3) se deduce del análisis por comparación de los espectros por XRD que la formación de  $\text{NiWO}_4$  ocurre a una temperatura de 630 °C, dando origen a su fase cristalográfica. El espectro por XRD de la Figura 22 presenta señales correspondientes a  $\text{WO}_3$  remanente de la metodología de síntesis de  $\text{NiWO}_4$ , estas señales aparecen a (23.210, 23.700, 24.455, 26.595, 28.615, 28.937, 34.255, 50.000 y 56.000) de  $2\theta$  con índices de Miller 002, 020, 200, 120,  $\bar{1}22$ , 112, 220, 140 y 420 en ese orden, con una intensidad relativa de (97.6, 91.7, 100, 19, 16, 17, 53.2, 24.8 y 21.6) % respectivamente y de acuerdo con la tarjeta cristalografía con número 43-1035 (•) (Apéndice 2.2) [147]. No se encontraron señales correspondientes a NiO remanente (Apéndice 2.3) [148] de la síntesis de  $\text{NiWO}_4$  en el espectro de la Figura 22. La señal de mayor intensidad del patrón de difracción de  $\text{NiWO}_4$  que corresponde a 31.009 de  $2\theta$  con índices de Miller  $\bar{1}11$  y una intensidad relativa del 100 % proporciona información para determinar el tamaño promedio de cristal (78 nm) y área superficial de 11  $\text{m}^2/\text{g}$  de acuerdo con los métodos de Von P. Scherrer [149, 150] y Brunauer-Emmett-Teller [151]. El tamaño

promedio de cristal de NiWO<sub>4</sub> sintetizado en este trabajo presenta una variación mayor de 4 nm con respecto al NiWO<sub>4</sub> reportado por J. M. Quintana-Melgoza *et al.* [94].

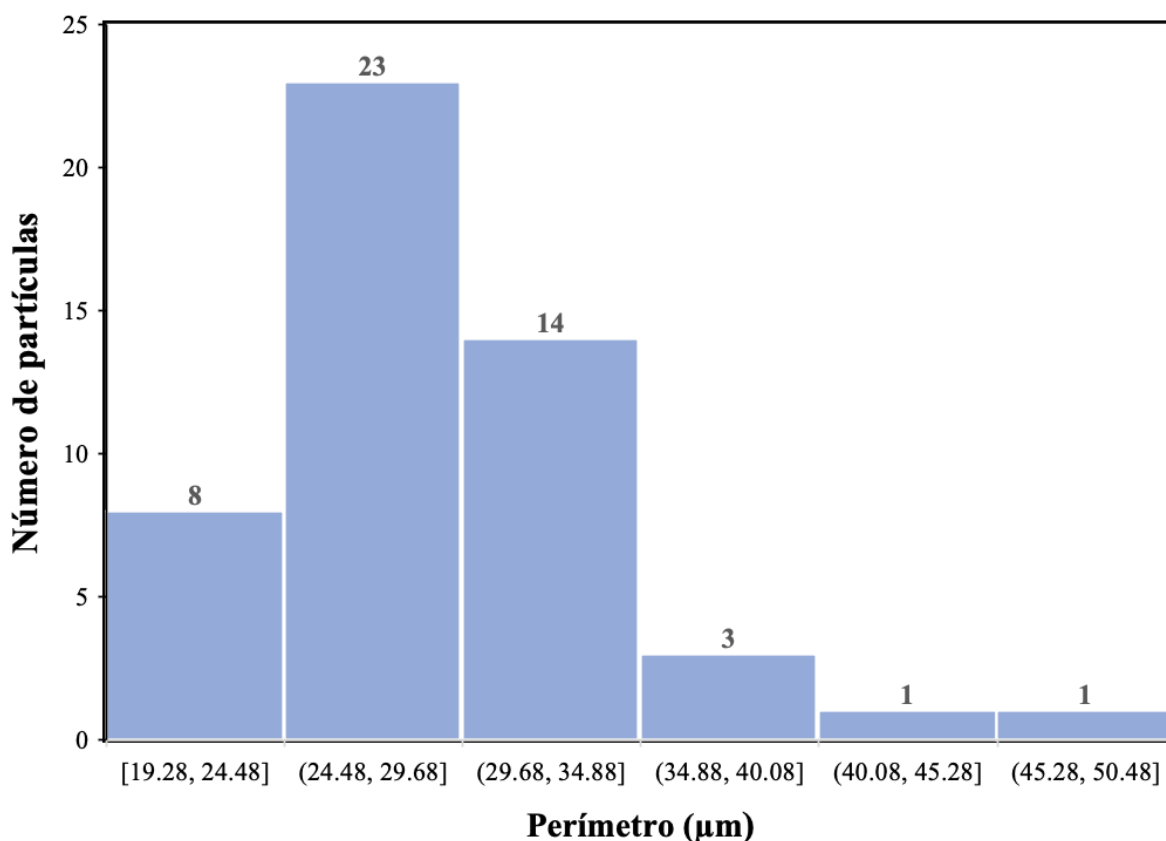


Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial (SG)	P2/c
Numero de SG	13
Parámetros de red	a = 4.674 Å b = 5.027 Å c = 5.739 Å
Ángulos	$\alpha = \gamma = 90.000^\circ$ , $\beta = 90.589^\circ$
Radios de iones	Ni <sup>+2</sup> = 0.83 Å W <sup>+6</sup> = 0.74 Å O <sup>-2</sup> = 1.28 Å

**Figura 35.** Celda unitaria monoclinica de NiWO<sub>4</sub> simulada a partir de la base de datos Materials Project (ID: mp-21179). Los radios de los iones Ni<sup>+2</sup>, W<sup>+6</sup> y O<sup>-2</sup> son reportados en la literatura con los números de coordinación 6, 6 y 8, respectivamente.

## V.2. Microscopía electrónica de barrido

La morfología superficial del material sintetizado tungstato de níquel en las condiciones experimentales descritas en la sección III.4 se observó por microscopía electrónica de barrido en la Figura 23 (a, b, c, y d) mostrada en la sección IV.4. En la micrografía de la Figura 23c se muestra que el material NiWO<sub>4</sub> presenta partículas sin forma definida con un tamaño promedio de partícula de largo  $8.24 \pm \sigma = 1.83 \mu\text{m}$  por ancho  $6.29 \pm \sigma = 1.34 \mu\text{m}$ . En la Figura 36 se presenta el histograma del número de partículas en el eje de las ordenadas con respecto al perímetro de las partículas en el eje de las abscisas, en este grafico se observa la frecuencia de la distribución del tamaño de partícula (50 mediciones) que presenta el material NiWO<sub>4</sub> sintetizado a 630 °C.



**Figura 36.** Histograma de la frecuencia de distribución de los tamaños de partículas medidos por SEM del material sintetizado NiWO<sub>4</sub>.

### V.3. Espectroscopía por dispersión de energía

La composición química del material sintetizado en este trabajo NiWO<sub>4</sub> se realizó por medio de un detector de la dispersión de energía de rayos-X en el microscopio electrónico de barrido descrito en la sección III. 5. En la Figura 24 de la sección IV.5 se muestra el espectro por EDS de NiWO<sub>4</sub> sintetizado en este trabajo. En el espectro de la Figura 24 se observa las transiciones electrónicas L<sub>α</sub> a 0.85 keV y K<sub>α</sub> a 7.47 keV para níquel, M<sub>ξ</sub> a 1.39 keV, M<sub>α</sub> a 1.79 keV, M<sub>γ</sub> a 2.03 keV, L<sub>α</sub> a 8.38 keV y L<sub>β</sub> a 9.66 keV para tungsteno y K<sub>α</sub> a 0.53 keV para oxígeno. Las señales experimentales de la Figura 24 corresponden a las señales para Ni, W, y O reportadas en literatura especializada (Apéndice 4) [152]. En la Figura 24 se presenta la composición porcentual en peso de la muestra en Ni 26.42, W 49.78 y O 23.80, estos valores son aproximadamente correspondientes con la composición porcentual calculada de la muestra NiWO<sub>4</sub> de 19.21, 59.93, 20.85, respectivamente. Por otra parte, la composición porcentual atómica de la muestra resultó en Ni 20.38, W 12.26 y O 67.36, y estos valores son aproximadamente proporcionales a la relación atómica de NiWO<sub>4</sub>: 1:1:4. Es posible que realizando un número mayor de mediciones por EDS de la muestra se encuentre una relación exacta de la composición porcentual en peso y atómica. Estos resultados concuerdan con la identificación de la fase cristalográfica NiWO<sub>4</sub> por XRD.

### V.4. Espectroscopia por radiación infrarrojo

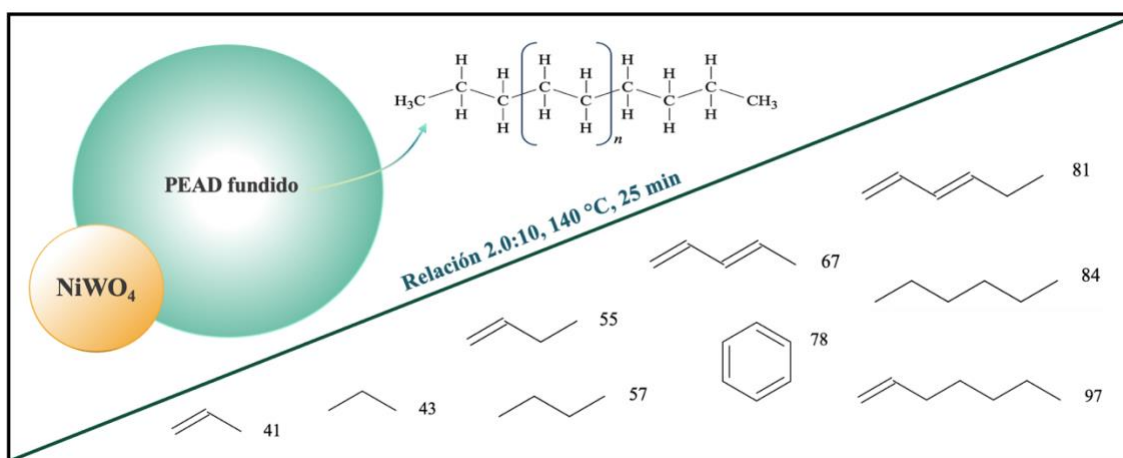
Los espectros por FT-IR de los hidrocarburos líquidos obtenidos en la descomposición de PEAD utilizando NiWO<sub>4</sub> como catalizador y sin catalizador, así como los espectros de las muestras de gasolinas comerciales CG<sub>87</sub> y CG<sub>91</sub> se muestran en la Figura 26. En la Tabla XV de la sección IV.6, se observa las principales bandas de absorción de los enlaces químicos correspondientes a los espectros de la Figura 26. Las bandas de absorción a 3078.88 cm<sup>-1</sup> (*m*),

992.14  $\text{cm}^{-1}$  (*s*) y 908.76  $\text{cm}^{-1}$  (*s*) corresponden al enlace  $=\text{C}-\text{H}$  vinílico de acuerdo con R. C. Asensio *et al.* [153] y lo reportado en la literatura [154], ver la Figura 26 y la Tabla XV. Las tres bandas de absorción (*s*) a 2956.97  $\text{cm}^{-1}$ , 1462.07  $\text{cm}^{-1}$  y 1375.54  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al enlace  $\text{C}-\text{H}$  del grupo  $-\text{CH}_3$  y al grupo  $-\text{CH}_2-$  se asignan las tres bandas de absorción (*s*) a 2922.16  $\text{cm}^{-1}$ , 2852.81  $\text{cm}^{-1}$  y 1462.07  $\text{cm}^{-1}$ , y dos bandas (*w*) a 2732.21  $\text{cm}^{-1}$  y 2676.60  $\text{cm}^{-1}$ , en buen acuerdo con lo reportado por M. Nepesca *et al.* [155] y por M. A. Coronado *et al.* [156], ver la Figura 26 y la Tabla XV. Los sobretonos a 1819.94  $\text{cm}^{-1}$  (*w*) y 1717.13  $\text{cm}^{-1}$  (*w*), y las señales a 1641.42  $\text{cm}^{-1}$  (*m*) y 1302.38  $\text{cm}^{-1}$  (*vw*) pertenecen al enlace  $-\text{C}=\text{C}-$  en acuerdo con Jung *et al.* [157], ver la Figura 26 y la Tabla XV. Algunas olefinas ligeras resultantes de la descomposición de PEAD se convierten en compuestos aromáticos monocíclicos por ciclación o la reacción de Diels-Alder y deshidrogenación [158], esto puede explicar la formación de los sobretonos en el intervalo de (1819.94 a 1717.13)  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al anillo aromático tetrasustituido (1,2,4,5). La señal a 1078.57  $\text{cm}^{-1}$  (*vw*) se asigna al enlace  $\text{C}-\text{C}$  [154], ver la Figura 26 y la Tabla XV. Finalmente, la señal a 720.02  $\text{cm}^{-1}$  (*s*) denota la longitud de la cadena hidrocarbonada  $n > 4\text{C}$  de acuerdo con E. Wembabazi *et al.* [159], ver la Figura 26 y la Tabla XV. En los espectros de gasolinas comerciales CG<sub>87</sub> y CG<sub>91</sub> se presentan señales débiles a 807.2  $\text{cm}^{-1}$  y 698.9  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al enlace  $=\text{C}-\text{H}$  vinílico de compuestos aromáticos [154], proporcionando información adicional de la composición de gasolina comercial mejorando la combustión interna en el motor y las propiedades de los combustible hidrocarburos [160].

## V.5. Espectrometría de masas

En las Figuras 27 a 34 se muestran los cromatogramas de gases y espectros de masas de los hidrocarburos líquidos obtenidos experimentalmente, así como de las muestras de gasolinas comerciales GC<sub>87</sub> y GC<sub>91</sub>, ver la Tabla XV de la sección IV.7. El análisis por MS permite

observar la longitud de cadena ( $n$ ) de los hidrocarburos líquidos es correspondiente a cadenas de carbonos que van desde  $C_7$  hasta  $C_{15}$ . Por lo anterior, el PEAD en su estado puro presenta cadenas hidrocarbonadas largas en un intervalo de  $C_{42814}$  hasta  $C_{171257}$ , con un peso molecular de 50,000 a 250,000 g/mol. Podemos resaltar que la reacción de descomposición a una temperatura en un intervalo de 140 °C a 380 °C, permite la fragmentación en la cadena hidrocarbonada de PEAD a hidrocarburos de bajo peso molecular. Es importante reconocer que el catalizador sintetizado en este trabajo, presenta mayor conversión de PEAD en la relación catalizador-reactivo (2.0:10) al 16.60 % fase activa dando como resultado hidrocarburos con  $n$  en un intervalo de  $C_7$ – $C_8$ . La comparación de este trabajo con respecto a las metodologías reportadas [52–59] ha permitido establecer una mejor metodología experimental termo-catalítica a baja temperatura para la obtención de hidrocarburos de cadena corta ( $C_7$ – $C_8$ ), y además hidrocarburos en el intervalo correspondiente a gasolina y queroseno ( $C_5$ – $C_{17}$ ), ver la Tabla IV de la sección II.4.3. Por otra parte, los hidrocarburos líquidos obtenidos en este trabajo son comparables con los hidrocarburos de las gasolinas comerciales GC<sub>87</sub> y GC<sub>91</sub> con longitud de la cadena en el intervalo de  $C_5$  a  $C_{19}$ .



**Figura 37.** Esquema de la reacción termo-catalítica en condiciones óptimas para la obtención de los hidrocarburos de bajo peso molecular ( $C_7$ – $C_8$ ) a partir de PEAD con  $n=2 \times 10^5$ .

## V.6. Poder calorífico superior

En la Tabla XVII (sección IV.8.) se presenta el HHV de los hidrocarburos líquidos obtenidos en la descomposición de PEAD utilizando  $\text{NiWO}_4$ . Los productos presentan valores de HHV en el intervalo desde 10.9632 kcal/g hasta 10.7477 kcal/g. Los valores medidos de HHV de las gasolinas comerciales CG<sub>87</sub> y CG<sub>91</sub> (C<sub>5</sub>–C<sub>19</sub>) resultaron de 10.4512 kcal/g y 10.7076 kcal/g, respectivamente, por lo tanto, los valores de los productos líquidos obtenidos en el laboratorio se encuentran ligeramente por encima de los valores de HHV de las gasolinas comerciales. El producto con mayor HHV corresponde al hidrocarburo sintetizado utilizando 13.04 % de  $\text{NiWO}_4$ , es decir la relación 1.5:10 PL<sub>1.5:10</sub> (C<sub>8</sub>–C<sub>15</sub>) con un valor de HHV 10.9776 kcal/g. Se observa que el producto sintetizado sin catalizador (PL<sub>0:0:10</sub>) alcanza un valor de HHV 10.9648 kcal/g, debido a que la cadena hidrocarbonada es un poco más grande (C<sub>9</sub>–C<sub>17</sub>) con respecto al producto PL<sub>1.5:10</sub> (C<sub>8</sub>–C<sub>15</sub>). Los valores de HHV de los hidrocarburos líquidos obtenidos son superiores al valor de LHV e inferiores al valor de HHV reportados; encontrándose en el intervalo del poder calorífico superior reportado [14–144], ver la Tabla XVII (sección IV. 8). El aumento en el valor de HHV se puede atribuir a la longitud de la cadena hidrocarbonada en los combustibles de los hidrocarburos. Es importante mencionar que los productos líquidos generados en este trabajo son hidrocarburos de cadena corta (C<sub>7</sub>–C<sub>15</sub>), los mismos que se encuentran en el intervalo de longitud de cadena de gasolina y queroseno (C<sub>5</sub>–C<sub>17</sub>), aportando potencial fuente de energías alternativas como los combustibles hidrocarbonados a partir del polietileno de alta densidad.

## VI. CONCLUSIÓN

En este trabajo de investigación se confirma la síntesis de la fase cristalográfica NiWO<sub>4</sub> por difracción de rayos-X, teniéndose en cuenta el análisis elemental de Ni, W y O mediante espectroscopia por dispersión de energía. El tungstato de níquel presenta actividad catalítica en la conversión de polietileno de alta densidad en un intervalo desde C<sub>42814</sub> hasta C<sub>171257</sub> (PM de 5x10<sup>4</sup> a 2x10<sup>5</sup> g/mol) a los hidrocarburos líquidos de bajo peso molecular con una longitud de cadena en un intervalo desde C<sub>7</sub> hasta C<sub>15</sub> (PM de 97 a 147 g/mol) con rendimiento experimental del 90 %. La metodología experimental en condiciones óptimas para la descomposición de PEAD a hidrocarburos de bajo peso molecular por medio de pirolisis termo-catalítica en una relación catalizador reactivo de 2:10 (NiWO<sub>4</sub>: PEAD) a la temperatura de 140 °C en un tiempo de reacción de 25 min para obtener hidrocarburos en el intervalo correspondiente a gasolina (C<sub>7</sub> a C<sub>8</sub>) con un poder calorífico de 10.9614 kcal/g. Por lo anterior, se recomienda la metodología propuesta en este trabajo como una alternativa para disminuir la contaminación por residuos sólidos urbanos plásticos como el polietileno de alta densidad y a demás para la producción de combustibles alternativos, tal como la síntesis de hidrocarburos con propiedades características de la gasolina comercial.

## VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gornall, T. (2011). Catalytic Degradation of Waste Polymers [Thesis]. University of Central Lancashire. <https://isni.org/isni/0000000427129736>
- [2] Greenpeace. (2016). Plásticos en los océanos. Datos, Comparativas e Impactos. Greenpeace España, Madrid: Dossier de prensa.
- [3] Düsseldorf, M. (2016). Plastics-The Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data. PlasticsEurope. <https://www.plasticseurope.org/application/files/4315/1310/4805/plastic-the-fact-2016.pdf>
- [4] Ian Tiseo. (2021). Global plastic production 1950-2019. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- [5] PEMEX. (2018). Anuario Estadístico 2017. Ciudad de México: Petróleos mexicanos. <https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Anuario%20Estadistico%20Archivos/anu>
- [6] A PlasticsEurope Deutschland e.V. and Messe Düsseldorf (2019). Plastics-The Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data. PlasticsEurope. [https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf)
- [7] Hidalgo Loaiza, H. (2012). Diagnóstico del manejo de los residuos sólidos plásticos y de las actividades de reciclaje que se promueven en la ciudad de Puerto Montt y el análisis de una propuesta de segregación de residuos sólidos plásticos aplicable a una población de la ciudad [Tesis]. Universidad de Austral de Chile, Chile. <http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2012/bpmfcih632d/doc/bpmfcih632d.pdf>
- [8] Unenvironment. (2018). El estado de los plásticos: Perspectiva del día mundial del medio ambiente 2018. ONU: Programa para el medio ambiente. <https://www.unep.org/es>
- [9] SEMARNAT. (2016). Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Ciudad de México: Impresos Santiago. [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Informe15\\_completo.pdf](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Informe15_completo.pdf)
- [10] Onwudili, J. A., Insura, N., Williams, P. T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, 293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.07.008>
- [11] Bagri, R., Williams, P. T. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 63, 29–41. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00139-5)
- [12] Manos, G., Garforht, A. & Dwyer, J. (2000). Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1198–1202. <https://doi.org/10.1021/ie990512q>
- [13] Hoornweg, D., Bhada-Tata, P. (2012). What a Waste: A global review of solid waste management, No. 15. Washington D.C.: Work Bank. <https://hypuco.ga/32ycy1mchch.pdf>
- [14] LGPGIR. (2015). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. Diario Oficial de la Federación. Ley publicada el 8 de octubre de 2003, [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/131748/23\\_LEY\\_GENERAL\\_PARA\\_LA\\_PREVENCI\\_N\\_Y\\_GESTI\\_N\\_INTEGRAL\\_DE\\_LOS\\_RESIDUOS.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/131748/23_LEY_GENERAL_PARA_LA_PREVENCI_N_Y_GESTI_N_INTEGRAL_DE_LOS_RESIDUOS.pdf)

- [15] Poletto, J. A., da Silva, C. L. (2009). Influencia de la separación de residuos sólidos urbanos para reciclaje en el proceso de incineración con generación de energía. *Información Tecnológica*, 20 (2), 105–112. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642009000200013>
- [16] SEMARNAT. (2020). Diagnostico basico para la gestion integral de los residuos. <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/DBGIR-15-mayo-2020.pdf>
- [17] Jiménez Martínez, N. (2015). La gestión integral de residuos sólidos urbanos en México: Entre la intención y la realidad. *Letras Verdes Revista Latinoamericana de Estudios Socioambientales*, 17, 29–56. <https://doi.org/10.17141/letrasverdes.17.2015.1419>
- [18] DOF. (2021). Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación. Constitución publicada el 5 de febrero de 1917. Última reforma DOF 11-02-2021. [http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf\\_mov/Constitucion\\_Politica.pdf](http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf_mov/Constitucion_Politica.pdf)
- [19] LGEEPA. (2015). Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al ambiente. Diario Oficial de la Federación. Ley publicada el 28 de enero de 1988. <https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/148.pdf>
- [20] RLPGGIR. (2014). Reglamento de la Ley General para la Prevención y la Gestión Integral de los Residuos. Diario Oficial de la Federación. Reglamento publicado el 30 de noviembre de 2006. [http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/regley/Reg\\_LGPGIR\\_311014.pdf](http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/regley/Reg_LGPGIR_311014.pdf)
- [21] LPGIREBC. (2007). Ley de Prevención y Gestión Integral de Residuos para el Estado de Baja California. Periódico Oficial No. 40, Congreso del Estado de B.C. <https://docs.mexico.justia.com/estatales/baja-california/ley-de-prevencion-y-gestion-integral-de-residuos-para-el-estado-de-baja-california.pdf>
- [22] SEMARNAT. (2004). Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003 que establece las especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición. Diario Oficial de la Federación. <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/nom-083.pdf>
- [23] Wade, L. G. (2012). Química Orgánica: Volumen 2. Séptima edición. Estado de México: Pearson Educación de México, S.A. de C.V.
- [24] Muñoz, D. B. (2008). Craqueo catalítico de polímeros; Estudios de diferentes sistemas polímero/catalizador [Tesis doctoral]. Universitat d' Alicante, Alicante.
- [25] Cristan Frías, A., *et al.* (2003). La situación de los envases de plástico en México. *Gaceta Ecológica*, No. 69, 67–82. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53906905>
- [26] Vazquez Morillas, A., Velasco Perez, M., Espinosa Valdemar, R., Morales Contreras, M., Hernandez Islas, S., Ordaz Guillen, M. (2016). Generación, legislación y valorización de residuos plásticos en Iberoamérica. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 32 (Especial Residuos Sólidos), 63–76. <http://dx.doi.org/10.20937/RICA.2016.32.05.05>
- [27] Liang, K., Liu, L., Wang, W., Yu, Y., Wang, Y., Zhang, L., Ma, C. & Chen, A. (2019). Conversion of waste plastic into ordered mesoporous carbon for electrochemical applications. *Journal of Materials Research*, 34, 941–949. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.493>
- [28] Aguado, J., Serrano, D. P. & Escola, J. M. (2008). Fuels from Waste Plastics by Thermal and Catalytic Processes: A Review. *Ind. Eng. Chem.*, 47 (21), 7982–7992. <https://doi.org/10.1021/ie800393w>

- [29] Carraher, C. E. (2013). *Introduction to Polymer Chemistry*. Third Edition. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group.
- [30] Visakh, P. M. and Sigrid Lürtl. (2016). *Polyethylene-Based Biocomposites and Bionanocomposites*. Cananada: Scrivener Publishing.
- [31] Gabriel, L. History and Physical Chemistry of HDPE: Chapter 1 [Internet]. [https://plasticpipe.org/pdf/chapter-1\\_history\\_physical\\_chemistry\\_hdpe.pdf](https://plasticpipe.org/pdf/chapter-1_history_physical_chemistry_hdpe.pdf). Access Enero 2019.
- [32] Nowlin, T. R. (2014). *Bussines and Technology of the Global Polyethylene Industry. An In-depth Look at the Technology, Catalysts, and Modern Commercial Manufacture of Polyethylene and its Products*. U.S.A.: Scrivener Publishing LLC.
- [33] American Chemical Society (1999). A National Historic Chemical Landmark. Discovery of polypropylene and the development of a new high-density polyethylene [Internet]. <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/polypropylene.html> (Access: September 14, 2019).
- [34] Roca Girón, I. (2005). Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del polietileno de alta densidad (PEAD) [Tesis]. Guatemala: Universidad de San Carlos. [http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08\\_0639\\_Q.pdf](http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_0639_Q.pdf)
- [35] Malpass, D. (2010). *Introduction to Industrial Polyethylene. Properties, Catalysts, Processes*. Canada: Scrivener Publishing. <https://doi.org/10.1002/9780470900468>
- [36] Kurtz, S. (2004). *The UHMWPE Handbook. Principles and Clinical Applications in Total joint Replacement*. First Edition. Elsevier Academic Press.
- [37] Peacock, A. J. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc. <https://doi.org/10.1201/9781482295467>
- [38] Brydson, J. (1999). *Plastics Materials*. Seventh edition. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann.
- [39] Chen, L., Huan, T. D. & Ramprasad, R. (2017). Electronic structure of polyethylene: Role of chemical, morphological and interfacial complexity. *Scientific Reports*, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06357-y>
- [40] Aggarwal, S. D. and Sweeting, O. J. (1956). Polyethylene: Preparation, structure, and properties. *Chem Rev*, 57, 665–742. <https://doi.org/10.1021/cr50016a004>
- [41] Patel, R. M., Jain, P., Story, B. & Chum S. (2010). Polyethylene: An account of scientific discovery and industrial innovations. *Innovations in industrial and Engineering Chemistry*, Chapter 4, 71–102. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2009-1000.ch004>
- [42] Dean, J. A. (1998). *Lange’s Handbooks of Chemistry*. Fifteenth Edition. United States: McGraw-Hill, Inc.
- [43] Olabisi, O., Adewale, K. (2016). *Handbook of Thermoplastics*. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group.
- [44] Al-Salem, S., Lettieri, P. & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29, 2625–2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>

- [45] Al-Salem, S., Lettieri, P. & Baeyens, J. (2010). The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.09.001>
- [46] Alonso Morales, M. (2008). Obtención de sólidos carbonosos mediante pirolisis de polietileno de baja densidad. [Tesis]. Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid.
- [47] Gonzales Razo, C., Buenrostro Delgado, O. (2012). Composición de residuos sólidos urbanos en dos sitios de disposición final. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 28, 13–18. <https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/34905>
- [48] Intriago Molina, S., Rodríguez Velarde, P. (2017). Degradación térmica de poliestirenos en un reactor pirolítico tipo batch para la producción de combustible alternativo. [Tesis]. Guayaquil, Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral, 20–22.
- [49] Hernández Ferez, M. R. (2007). Evaluación de la pirolisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados [Tesis doctoral]. España: Universidad de Alicante, Alicante, 36–38.
- [50] Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaza, A. S., Rehan, M. & Ismail, I. M. I. (2017). Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 239–252. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017>
- [51] Contreras Canteros, F. E. (2014). Estudio de la pirolisis catalítica de polietileno en un reactor Semi-Batch. [Tesis]. Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- [52] Mesa Upegui, M. P., Ortiz Rodríguez, C. I. (2016). Evaluación del proceso de pirolisis para la producción de diesel a nivel laboratorio a partir de residuos plásticos de industrias de alimentos [Tesis]. Bogotá, D.C.: Fundación Universidad de América.
- [53] Erkiaga, A., López, G., Amutio, M., Bilbao, J. Olazar, M. (2013). Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 109, 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.022>
- [54] Kumar, S., Singh, R. (2013). Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products. *Journal of Petroleum Engineering*, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/987568>
- [55] Kumar, S., Singh, R. (2011). Recovery of Hydrocarbon Liquid from Waste High Density Polyethylene by Thermal Pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 659–667. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000400011>
- [56] Spore, R., Bethea, R. (1972). Techniques for Oxidative Degradation of Polyethylene. *Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 11, 36–45. <https://doi.org/10.1021/i360041a006>
- [57] Zhang, Y., Duan, D., Lei, H., Villota, E. & Ruan, R. (2019). Jet fuel production from waste plastics via catalytic pyrolysis with activated carbons. *Applied Energy*, 251, 113337. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113337>
- [58] Lovás, P. *et al.* (2017). Catalytic cracking of heavy fractions from the pyrolysis of waste HDPE and PP. *Fuel*, 203, 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.128>
- [59] Rothenberger, K.S., Cugini, A.V. (1997). Investigation of first-stage liquefaction of coal with model plastic waste mixtures. *Energy & Fuels*, 11, 849–855. <https://doi.org/10.1021/ef9602077>

- [60] Manjarrez Amaya, K.M., Villalon Lopez, U.A., Avalos Borja, M. & Quintana Melgoza, J.M. (2020). C6-C10 hydrocarbons from residual polyethylene. *Revista de Ciencias Tecnológicas*, 3 (1), 71–75. <https://doi.org/10.37636/recit.v317175>
- [61] Picó, Y. & Barceló, D. (2020). Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry in environmental analysis: Focus on organic matter and microplastics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 130, 115964. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115964>
- [62] Costa, P. A., Pinto, F. J., Ramos, A. M., Gulyurtlu, I. K., Cabrita, I. A. & Bernardo, M. S. (2007). Kinetic evaluation of the pyrolysis of polyethylene waste. *Energy & Fuels*, 21, 2489–2498. <https://doi.org/10.1021/ef070115p>
- [63] Arce Lucin, J., Suarez Moreno, S. (2017). Obtención y caracterización de combustible a partir de desechos termoplásticos PEBD (Low Density Polyethylene) recolectados en la Universidad de Guayaquil [Tesis]. Ecuador: Universidad de Guayaquil, 18–19.
- [64] Espinoza Merchan, J. E., Naranjo Cabrera, T. M. (2014). Estudio de la viabilidad técnica preliminar para la obtención de combustibles mediante la pirolisis de residuos plásticos generados en la Universidad Politécnica Salesiana [Tesis]. Cuenca: Universidad Politécnica Salesiana.
- [65] Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J. Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renewable an Sustainable Energy Reviews*, Vol. 73, 346–368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>
- [66] Celik, G., et al. (2019). Upcycling Single-Use Polyethylene into High-Quality Liquid Products. *ACS Cent. Sci.*, Vol. 11, 1795–1803. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00722>
- [67] Aboulkas, A., El harfi, K. & El Bouadili, A. (2010). Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. *Energy Conversion and Management*, Vol. 51, 1363–1369. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.017>
- [68] Wang, S., et al. (2018). A comparative study on the quality of bio-oil derived from green macroalga *Enteromorpha clathrata* over metal modified ZSM-5 catalysts. *Bioresource Technology*, Vol. 256, 446–455. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.134>
- [69] Che, Q., et al. (2019). Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*, Vol. 278, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.081>
- [70] Yao, D., Li, H., Dai, Y., Wang, C. (2021). Impact of temperature on the activity of Fe-Ni catalysts for pyrolysis and decomposition processing of plastic waste. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 408, 127268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127268>
- [71] Wang, J., Shen, B., Lan, M., Kang, D., Wu, C. (2020). Carbon nanotubes (CNTs) production from catalytic pyrolysis of waste plastics: The influence of catalyst and reaction pressure. *Catalysis Today*, Vol. 351, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.058>
- [72] Awadallah, A. E., et al. (2014). Effect of progressive Co loading on commercial Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for natural gas decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen production and carbon nanotubes. *Energy Conversion and Management*, Vol. 77, 143–151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.09.017>

- [73] Vollmer, I., et al. (2020). Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 59, Issue 36, 15402–15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>
- [74] Domínguez Gómez, J. (2008). *Energías alternativas*. Tercera Edición. Madrid, España: EQUIPO SIRIUS.
- [75] Schallenberg Rodríguez, J.C., et. Al. (2008). *Energías renovables y eficiencia energética*. Instituto Tecnológico de Canarias, S.A.
- [76] Curley, R. (2012). *Renewable and Alternative Energy: Past, Present, and Future*. New York: Britannica Educational Publishing.
- [77] Lee, S., & Shah, Y. (2013). *Biofuels and Bioenergy: Processes and Technologies*. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- [78] Lopez Satow, E. (2009). *Utilización de energías renovables en México: Hacia una transición en la generación de energía eléctrica [Tesis]*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- [79] International Energy Agency. (2018). *World Energy Balances. Statistics*. OECD-IEA.
- [80] SENER. (2018). *Balance Nacional de Energía 2017*. México: Secretaria de Energía. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance\\_Nacional\\_de\\_Energ\\_a\\_2017.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance_Nacional_de_Energ_a_2017.pdf)
- [81] Patureau, P., Dessapt, R., Petit, P. E., Landrot, G., Payen, C. & Deniard, P. (2019). Evidence of wolframite-type structure in ultrasmall nanocrystals with a targeted composition  $\text{MnWO}_4$ . *Inorg. Chem.*, 58 12, 7822–7827. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00464>
- [82] Doudin, N., et. Al. (2017). Epitaxial  $\text{NiWO}_4$  films on Ni (110): Experimental and theoretical study of surface stability. *Surface Science*, 659, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.02.003>
- [83] Mohamed Jaffer Sadiq, M., Krishna Bhat, D. (2018). Novel  $\text{NiWO}_4$ -ZnO-NRGO Ternary Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Materialstoday: Proceedings*, 5, Issue 10, Part 3, 22412–22420. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.610>
- [84] Montini, T., Gombac, V., Hameed, A, Felisari, L., Adami, G. & Fornasiero, P. (2010). Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates. *Chemical Physics Letters*, 498, Issues 1–3, 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.026>
- [85] Gil-Llambias, F. J., Rodríguez, H., Bouyssieres, I., Escudey, M. & Carkovic, I. (1986). Hydrodesulfurization catalysis: Electrophoretic study of Mo(or W)-Co, Mo(or W)-Ni, and Mo(or W)-Ca sulfided phases. *Journal of catalysis*, 102, 37–42. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90138-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90138-7)
- [86] Du, X., Shao, Q. & Zhang, X. (2019). Metal tungstate dominated  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ @ $\text{NiWO}_4$  nanorods arrays as an efficient electrocatalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, Issue 5, 2883–2888. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.061>
- [87] Jian, S., Li, T., Zheng, J., Zhang, H., Li, X. & Zhu, T. (2020). Unveiling the Remarkable Arsenic Resistance Origin of Alumina Promoted Cerium–Tungsten Catalysts for  $\text{NH}_3$ -SCR. *Environ. Sci. Technol.*, 54, 22, 14740c14749. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05152>

- [88] Guo, W., Zhao, B., Huang, L. & He, Y. (2020). One-step synthesis of ZnWO<sub>4</sub>/ZnSnO<sub>3</sub> composite and the enhanced gas sensing performance to formaldehyde. *Materials Letters*, 277, 128377. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128327>
- [89] Arab, M., *et al.* (2013). Strontium and cerium tungstate materials SrWO<sub>4</sub> and Ce<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Methane oxidation and mixed conduction. *Catalysis Today*, 208, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.036>
- [90] Bi, Y., Nie, H., Li, D., Zeng, S., Yang, Q. & Li, M. (2010). NiWO<sub>4</sub> nanoparticles: a promising catalyst for hydrodesulfurization. *Chemical Communications*, 46 (39), 7430–7432. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/CC/c0cc01977a#!divAbstract>
- [91] Diaz-Real, R. A., Mann, R. S. & Sambhi, I. S. (1993). Hydrotreatment of Athabasca bitumen derived gas oil over nickel-molybdenum, nickel-tungsten, and cobalt-molybdenum catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 7, 1354–1358. <https://doi.org/10.1021/ie00019a009>
- [92] Mohamed Mokhtar Mohamed, Ahmed, S. A. & Khairou, K. S. (2014). Unprecedented high photocatalytic activity of nanocrystalline WO<sub>3</sub>/NiWO<sub>4</sub> hetero-junction towards dye degradation: Effect of template and synthesis conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.001>
- [93] Scheffer, B. Molhoek, P. Mouljin, J. A. (1989). Temperature-programmed reduction of NiO–WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulphurization catalysts. *Applied Catalysis*, 46, Issue 1, 11–30. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81391-3](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81391-3)
- [94] Quintana-Melgoza, J. M., Cruz-Reyes, J. & Avalos-Borja, M. (2001). Synthesis and characterization of NiWO<sub>4</sub> crystals. *Materials Letters*, 47, Issue 4–5, 314–318. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00272-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00272-X)
- [95] Hao, M., Meng, X. & Miao, Y. (2017). Synthesis of NiWO<sub>4</sub> powder crystals of polyhedron for photocatalytic degradation of Rhodamine. *Solid State Sciences*, 72, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.018>
- [96] Nguyen Le Minh Tri, *et al.* (2019). Superior photocatalytic activity of Cu doped NiWO<sub>4</sub> for efficient degradation of benzene in air even under visible radiation. *Chemical Physics*, 525, 110411. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110411>
- [97] Fuentes, S., Díaz, G. (1997). Catalizadores, ¿La Piedra Filosofal del Siglo XX? Segunda Edición. México: Fondo de cultura económica. <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>
- [98] Cornish-Bowden, A. (1998). Two centuries of catalysis. *Journal of Biosciences*, 23, 87–92. <https://doi.org/10.1007/BF02702999>
- [99] Shridhar Grade, R. (2003). Century of Nobel Prizes: 1909 Chemistry Laureate Wilhelm Ostwald (1853–1932). *Resonance*, 8, 77–83. <https://doi.org/10.1007/BF02834453>
- [100] Baerns, M. (2004). Basic Principles in Applied Catalysis. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-05981-4>
- [101] Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F., Hagerman, M. (2010). Inorganic Chemistry. Fifth edition. Great Britain: Oxford University Press.
- [102] Palmer, T., Bonner, P. (2007). Enzymes: Biochemistry, Biotechnology, Clinical Chemistry. Second edition. UK: Woodhead Publishing Limited.

- [103] Carballo Suarez, L. (2002). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- [104] Flint, E. (1966). *Principios de Cristalografía*. Moscú, Rusia: Editorial Paz.
- [105] Hammond, C. (2009). *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Third edition. New York: Oxford Science Publications. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1998.0358b.x>
- [106] Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido*. Versión española de la cuarta edición original americana. Segunda edición. Editorial Reverte.
- [107] Liljas, A. (2013). Background to the Nobel Prize to the Braggs. *Acta Cryst.*, A69, 10–15. <https://doi.org/10.1107/S0108767312031133>
- [108] Pina, C. (2014). Los fundamentos de la Cristalografía: una reseña histórica. *An. Quim.*, 110 (4), 294–302. <http://hdl.handle.net/10261/111757>
- [109] Borchardt-Ott, W. (2011). *Crystallography: An Introduction*. Third edition. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16452-1>
- [110] Giacobozzo, C., Monaco, H., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., et Al. (1992). *Fundamentals of Crystallography*. New York: Oxford University Press.
- [111] Rodríguez-Lara, J. (1986). *Fundamentos de Cristalografía Física (Volumen 8)*. Washington, D.C.: The General Secretariat of the Organization of American States.
- [112] Authier, A. (2013). *Early Days of X-ray Crystallography*. First edition. U.K.: Oxford University Press.
- [113] Cullity, B. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. U.S.A.: Addison-Wesley Publishing Company, INC.
- [114] Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta Edición. España: McGraw Hill.
- [115] Lifshin, E. (1999). *X-ray Characterization of Materials*. WILEY-VCH, Weinheim.
- [116] Suryanarayana, C., & Grant Norton, M. (1998) *X-Ray Difraction: A Practical Approach*. New York: Springer Science+Business.
- [117] Brundle, C., Evans, C., & Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, interfaces, thin films*. U.S.A.: Butterworth-Heinemann.
- [118] Renau-Piqueras, J., & Faura, M. *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*. Sección de Microscopia Electrónica. Valencia, España: Centro de Investigacion, Hospital “La Fé”. <https://core.ac.uk/download/pdf/61904764.pdf>
- [119] Goldstein, J., Yakowitz, H., Newbury, D., Lifshin, E., Colby, J., Coleman, J. (1975). *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis*. New York: Plenum Press.
- [120] Garrat-Reed, A., & Bell, D. (2003). *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*. U.K.: BIOS Scientific Publishers Limited.
- [121] Stuart, B.H. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. U.K.: John Wiley & Sons, Chichester.
- [122] Thompson, J. M. (2018). *Infrared spectroscopy*. First edition. Boca Raton, Florida: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. <https://doi.org/10.1201/9781351206037>

- [123] Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. Second edition. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/b10777>
- [124] Ratanasumarn, N. & Chitprasert, P. (2020). Cosmetic potential of lignin extracts from alkaline-treated sugarcane bagasse: Optimization of extraction conditions using response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.328>
- [125] Chen, X., Xu, M., Yuan, L., Huang, G., Chen, X., Shi, W. (2021). Degradation degree analysis of environmental microplastics by micro FT-IR imaging technology. *Chemosphere*, 274, 129779. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129779>
- [126] Elrasheid Tahir, H., *et al.* (2021). Feasibility study for the use of colorimetric sensor arrays, NIR and FT-IR spectroscopy in the quantitative analysis of volatile components in honey. *Microchemical Journal*, 160, 105730. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105730>
- [127] Alaoui Mansouri, M., *et al.* (2021). Classification of polymorphic forms of fluconazole in pharmaceuticals by FT-IR and FT-NIR spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 196, 113922. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.113922>
- [128] Schuchardt, P., Unger, M. & Siesler, H. W. (2018). 2DCOS and PCMW2D analysis of FT-IR/ATR spectra measured at variable temperatures on-line to a polyurethane polymerization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 188, 478–482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.044>
- [129] Dass, C. (2007). *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0470118490>
- [130] Kitson, F. G., Larsen, B. S. & McEwen, C. N. (1996). *Gas chromatography and mass spectrometry: A practical guide*. Orlando, Florida: Academic Press.
- [131] Plascencia Villa, G. (2003). *Espectrometria de masas [Internet]*. Cuernavaca, Morelos: Instituto de Biotecnología, UNAM. <https://fddocuments.mx/document/el-espectrometro-de-masas.html> Accesado: Mayo, 2020.
- [132] Andrew, R. & Homer, N. Z. M. (2020). Mass spectrometry: Future opportunities for profiling and imaging steroids and steroid metabolites. *Current Opinion in Endocrine and Metabolic Research*, 15, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.coemr.2020.11.005>
- [133] Oliveira Martins, R., *et al.* (2021). Miniaturized sample preparation techniques and ambient mass spectrometry as approaches for food residue analysis. *Journal of Chromatography A*, 1640, 461949. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.461949>
- [134] Tian, H., *et al.* (2020). Rapid and sensitive determination of trace fluoroquinolone antibiotics in milk by molecularly imprinted polymer-coated stainless steel sheet electrospray ionization mass spectrometry. *Talanta*, 219, 121282. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121282>
- [135] Azzouz, A. & Ballesteros, E. (2012). Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography–mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge. *Science of the Total Environment*, 419, 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.058>
- [136] Gúc, M., Messyasz, B. & Schroeder, G. (2021). Environmental impact of molecularly imprinted polymers used as analyte sorbents in mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, 772, 145074. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145074>

- [137] Park, D., *et al.* (2021). Chia seed-assisted separation and detection of polyvinyl chloride microplastics in water via gas chromatography mass spectrometry. *Chemosphere*, 273, 129599. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129599>
- [138] Fialkov, A. B., Gordin, A. & Amirav, A. (2008). Hydrocarbons and fuels analyses with the supersonic gas chromatography mass spectrometry—The novel concept of isomer abundance analysis. *Journal of Chromatography A*, 1195, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.04.074>
- [139] Wang, C., Liu, J., Chen, Y., Zhang, L., Li, L., Xu, R. Xing, G. & Yuan, M. (2021). Quantitation of ultra-trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons isomers in water by online solid-phase extraction coupled-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1635, 461738. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461738>
- [140] Apicella, B., Tregossi, A., Oliano, M. M., Russo, C. & Ciajolo, A. (2021). On-line fast analysis of light hydrocarbons, PAH and radicals by molecular-beam time of flight mass spectrometry. *Chemosphere*, 276, 130174. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130174>
- [141] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS®)–International Centre for Diffraction Data (ICDD®). (2018). Powder Diffraction File TM No.: 00-015-0755 (NiWO<sub>4</sub>).
- [142] Gray, T. M., Simpson, B. J., Nicolich, M. J., Murray, F. J., Verstuyft, A. W., Roth, R. N., McKee, R. H. (2013). Assessing the mammalian toxicity of high-boiling petroleum substances under the rubric of the HPV program. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 67, Issue 2, S4–S9. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2012.11.014>
- [143] The American Petroleum Institute. (2008). Gasoline blending streams category assessment document. U.S. EPA. Petroleum HPV Testing Group.
- [144] Boundy, B., Diegel, S. W., Wright, L., Davis, S. C. (2011). Biomass energy data book. Fourth edition. U.S. Department of Energy. <https://doi.org/10.2172/1050890>
- [145] The Materials Project: Base de datos [Internet]. <https://materialsproject.org>
- [146] Huheey, J. Keiter, E. & Keiter, R. (1993). Inorganic chemistry: Principle of structure and reactivity. Fourth edition. New York, NY: HarperCollins College Publishers.
- [147] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS®)–International Centre for Diffraction Data (ICDD®). (2018). Powder Diffraction File TM No.: 00-43-1035 (WO<sub>3</sub>).
- [148] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS®)–International Centre for Diffraction Data (ICDD®). (2018). Powder Diffraction File TM No.: 00-44-1159 (NiO).
- [149] Scherrer P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: Kolloidchemie Ein Lehrbuch. Chemische Technologie in Einzeldarstellungen. Berlin: Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7)
- [150] Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X–ray particle size determination. *Phys. Rev.*, 56 (10), 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
- [151] Brunauer, P., Emmett, P.H. & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60 (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [152] Zschornack, G. H. (2007). Handbook of X-ray Data. First edition. New York: Springer Science & Business. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-28619-6>

- [153] Asensio, R. C., San Andrés Moya, M., de la Roja, J. M. & Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Anal Bioanal Chem*, 395, 2081–2096. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3201-2>
- [154] Jung, M. R., *et al.* (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 704–716. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>
- [155] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. (2001). Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry. Third edition. U.S.A.: Thomson Learning, Inc.
- [156] Nespeca, M. G., Rodrigues Hatanaka, R., Flumignan, D. L., de Oliveira, J. E. (2018). Rapid and Simultaneous Prediction of Eight Diesel Quality Parameters through ATR-FTIR Analysis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, Vol. 2018, article ID 1795624, 10 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/1795624>
- [157] Coronado, M. A., Montero, G., Garcia, C., Valdez, B., Ayala, R., Perez, A. (2017). Quality Assessment of Biodiesel Blends Proposed by the New Mexican Policy Framework. *Energies*, 10 (5), 631. <https://doi.org/10.3390/en10050631>
- [158] Acomb, J. C., Anas Nahil, M., & Williams, P. T. (2013). Thermal processing of plastics from waste electrical and electronic equipment for hydrogen production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 103, 320–327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.014>
- [159] Wembabazi, E. *et al.* (2015). Spectroscopic Analysis of Heterogeneous Biocatalysts for Biodiesel Production from Expired Sunflower Cooking Oil. *Journal of Spectroscopy*, Vol. 2015, Article ID 714396, 8 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/714396>
- [160] He, Z., Zhao, *et al.* (2021). Effects of short chain aromatics in gasoline on GDI engine combustion and emissions. *Fuel*, Vol. 297, 120725. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120725>
- [161] Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C. (2005). Encyclopedia of analytical science. Elsevier.
- [162] Wells, O. C. (2001). Encyclopedia of materials: Science and technology. Second Edition. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01479-0>
- [163] Jürgen Buschow, K. H., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilshner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S. Veyssièrè, P. (2001). Encyclopedia of materials: Science and technology. Second edition. Chapter 1. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00190-X>
- [164] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C. (2017). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Fourth edition. U.S.A.: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- [165] Prebihalo, S. E., *et al.* (2018). Multidimensional gas chromatography: Advances in Instrumentation, Chemometrics, and Applications. *Anal. Chem.*, 90 (1), 505–532. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04226>
- [166] McNair, H. M. & Miller, J. M. (2009). Basic Gas Chromatography. Second edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119450795>
- [167] Sparkman, O. D., Peton, Z., Kitson, F. (2011). Gas chromatography and mass spectrometry, A practical guide. Second edition. Elsevier, Inc. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-17039-3>
- [168] Poole, C. (2012). Gas chromatography. First edition. Elsevier Inc.

- [169] Dettmer-Wilde, K. & Engewald, W. (2014). Practical gas chromatography: A comprehensive reference. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54640-2>
- [170] Vishwanath, V., *et al.* (2011). Evaluation of settled floor dust for the presence of microbial metabolites and volatile anthropogenic chemicals in indoor environments by LC–MS/MS and GC–MS methods. *Talanta*, 85, 2027–2038. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.07.043>
- [171] Hermelin, A., Fabien, L., Fischer, J., Saric, N., Massonnet, G. & Burnier, C. (2021). Analysis of condom evidence in forensic science: Background survey of the human vaginal matrix using DRIFTS and pyrolysis-GC/MS. *Forensic Science International*, 321, 110724. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2021.110724>
- [172] Wang, C., He, L., Wang, N. & Liu, F. (2009). Screening anti-inflammatory components from Chinese traditional medicines using a peritoneal macrophage/cell membrane chromatography-offline-GC/MS method. *Journal of Chromatography B*, 877, 3019–3024. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.07.022>
- [173] Loyo, R. M., Zarate, E., Simoes Barbosa, C. & Simoes Barbosa, A. (2021). Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) reveals urine metabolites associated to light and heavy infections by *Schistosoma mansoni* in mice. *Parasitology International*, 80, 102239. <https://doi.org/10.1016/j.parint.2020.102239>
- [174] Mazzucotelli, M., *et al.* (2020). Ionic liquids as water-compatible GC stationary phases for the analysis of fragrances and essential oils: Quantitative GC–MS analysis of officially-regulated allergens in perfumes. *Journal of Chromatography A*, 1610, 460567. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460567>
- [175] Li, X., Zhen, Y., Wang, R., Li, T., Dong, S., Zhang, W., Cheng, J., Wang, P. & Su, X. (2021). Application of gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry (GC-(APCI)MS/MS) in determination of PCBs (mono-to deca-) and PCDD/Fs in Chinese mitten crab food webs. *Chemosphere*, 265, 129055. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129055>
- [176] Dennenlöhner, J., Thörner, S. & Rettberg, N. (2020). Analysis of Hop-Derived Thiols in Beer Using On-Fiber Derivatization in Combination with HS-SPME and GC-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68 (50), 15036–15047. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.0c06305>

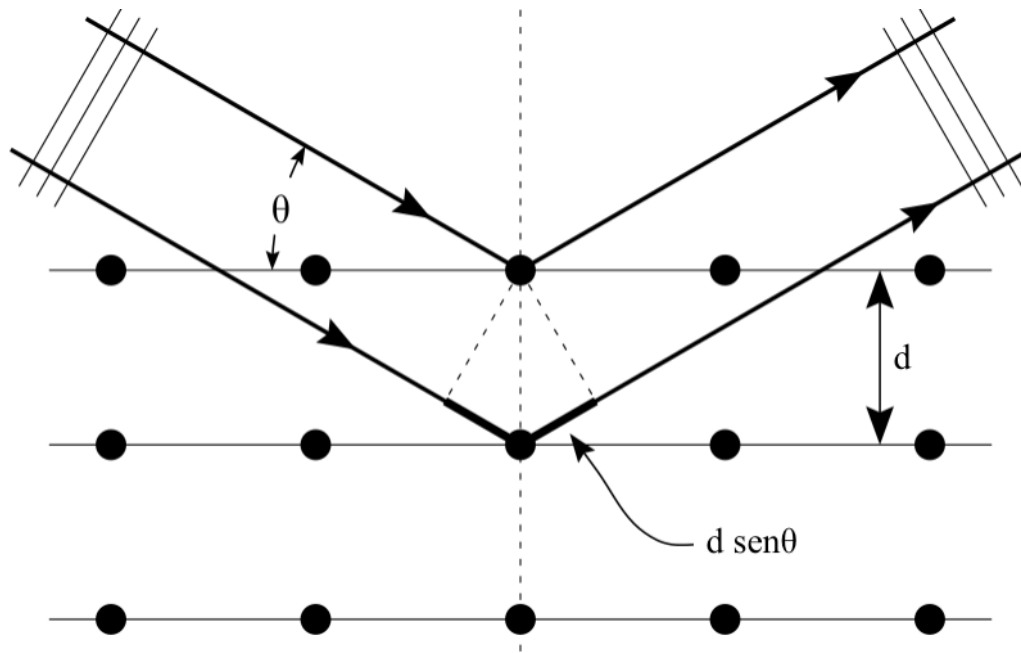
## VIII. APÉNDICES

### Apéndice 1. Ley de Bragg

Fue en el año 1913 cuando W. H. Bragg y W. L. Bragg (padre e hijo, respectivamente) concibieron la difracción en términos de reflejos de planos cristalinos que dan lugar a la relación simple. Los haces difractados solamente aparecen cuando las reflexiones en los planos atómicos paralelos interfieren aditivamente (véase la Figura 38). Consideramos que la difusión es elástica, de forma que la longitud de onda del fotón o del neutrón no cambia en la reflexión. Ahora, consideramos una serie de planos paralelos de la red separados por distancias iguales,  $d$ . La radiación incide según el plano del papel. La diferencia de marcha entre los rayos reflejados por dos adyacentes es  $2d \sin \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo y se mide a partir del plano. La diferencia aditiva se encuentra cuando la diferencia de marcha de la radiación difundida por planos sucesivos es un número entero  $n$  de longitudes de onda,  $\lambda$ . La condición para que exista interferencia aditiva de la radiación incidente es

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. (3)}$$

La ecuación 3 representa la Ley de Bragg. Aun cuando se admite que la reflexión en cada plano es especular, solamente para ciertos ángulos las reflexiones en todos los planos paralelos se suman en fase para producir un haz reflejado intenso (difractado). Naturalmente, si cada plano fuera perfectamente reflector, solamente el primero de una serie de ellos paralelos podría “ver” la radiación y reflejaría cualquier longitud de onda. La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red espacial y no se refiere a la disposición de la base de átomos asociada con cada punto de red. La composición de la base fija la intensidad relativa de los diferentes órdenes de difracción  $n$  de una familia de planos paralelos [106].



**Figura 38.** Deducción de la ecuación de Bragg con interferencia constructiva,  $2d \text{ sen}\theta = n\lambda$

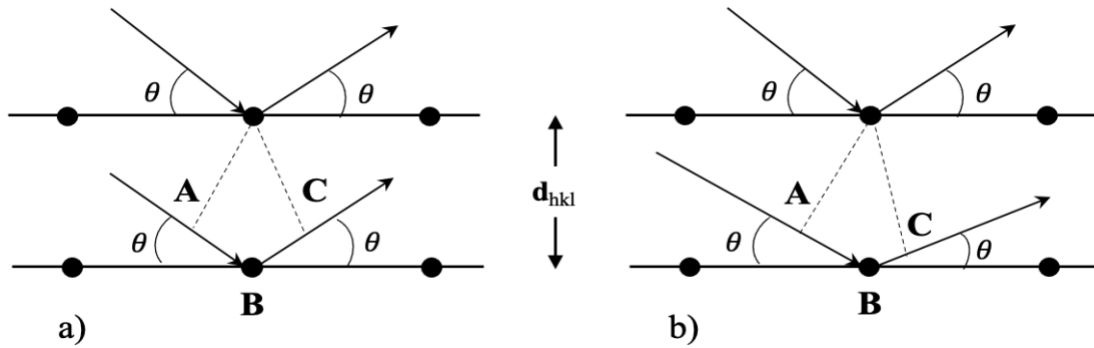
Se puede ver de inmediato, al comparar las ecuaciones de Laue con la ley de Bragg, que el número de variables necesarias para calcular las direcciones de los rayos difractados es muy reducido. La ley de Bragg puede derivarse con referencia a un cristal simple con un átomo en cada punto de la red. La diferencia de trayectoria entre las ondas dispersadas por átomos de planos de celosía adyacentes ( $hkl$ ) de espaciamientos  $d_{hkl}$  está dada por

$$(AB + BC) = (d_{hkl} \text{ sen } \theta + d_{hkl} \text{ sen } \theta) = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad \text{Ec. (4)}$$

Por lo tanto, para la interferencia constructiva tenemos la ecuación 4. Normalmente se incorpora al plano de red símbolo, por ejemplo

$$\lambda = 2 \left( \frac{d_{hkl}}{n} \right) \text{ sen } \theta = 2d_{nh \ nk \ nl} \text{ sen } \theta \quad \text{Ec. (5)}$$

donde  $nh \ nk \ nl$  son los índices de Laue para los planos reflectantes de espaciado  $d_{hkl}/n$ .



**Figura 39.** (a) Ley de Bragg para el caso de una cuadrícula rectangular, es decir,  $AB = BC = d_{hkl} \text{sen}\theta$ ; la diferencia de camino  $(AB + BC) = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$ . (b) Ley de Bragg para el caso general en el que  $AB \neq BC$ . Nuevamente, la diferencia de camino  $(AB + BC) = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$ .

En la Figura 39a se representa una situación geométrica particularmente simple en la que en la red se muestra como una cuadrícula rectangular y los átomos están dispuestos simétricamente con respecto al haz incidente y difractado, es decir,  $AB = BC$ . Con referencia a la difracción de la luz, esto corresponde al caso en el que los haces incidente y difractado forman ángulos iguales a la rejilla de difracción. La Figura 39b muestra una situación más general en la que la red no es rectangular y la distancia  $AB$  no es igual a  $BC$ . Sin embargo, la suma  $(AB + BC)$  no cambia y es nuevamente igual a  $2d_{hkl} \text{sen}\theta$ . El punto importante es que la ley de Bragg se aplica independientemente de las posiciones de los átomos en los planos; es únicamente el espacio entre los planos lo que debe tenerse en cuenta. Se sigue como corolario que la diferencia de trayectoria entre las ondas dispersas por los átomos en el mismo plano es cero, es decir, todas las ondas dispersas desde un mismo plano interfieren constructivamente. Este es solo el caso (para enfatizar una vez más el significado de la ley de Bragg) cuando el ángulo de incidencia de los planos es igual al ángulo de reflexión [105]. En resumidas palabras, la ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos-X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas.

## Apéndice 2. Tarjetas cristalográficas

### Apéndice 2.1. Tarjeta cristalográfica JCPDS-ICDD No. 15-0755 para NiWO<sub>4</sub>

Date: 06/06/2018 Time: 09:50:36 a.m. File: 00-015-0755 User: MIGUEL

#### Name and formula

Reference code: 00-015-0755  
PDF index name: Nickel Tungsten Oxide  
Empirical formula: NiO<sub>4</sub>W  
Chemical formula: NiWO<sub>4</sub>

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic  
Space group: P2/c  
Space group number: 13

a (Å): 4.6000  
b (Å): 5.6650  
c (Å): 4.9120  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7.95  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 128.00  
Z: 2.00

RIR: -

#### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Corrosion  
Common Phase  
NBS pattern  
Quality: Star (S)

#### Comments

Color: Light brown  
General comments: Indexed on pseudoorthorhombic axes.  
Sample preparation: Prepared from solution of NiCl<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Precipitate was washed, dried, heated to 1100 C for 15 minutes.  
Analysis: Spectrographic analysis: 0.01-0.1% of Si; 0.001-0.01% each of Al, Ca, Pb, and Mg.  
Temperature: Pattern taken at 25 C.

#### References

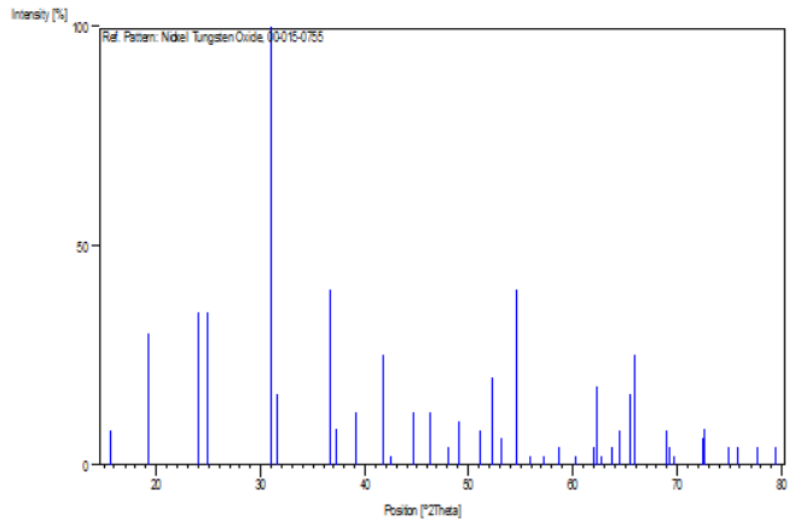
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 252, 27, (1963)

#### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	0	5.67000	15.616	8.0
2	1	0	0	4.60000	19.280	30.0
3	0	1	1	3.71000	23.967	35.0

4	1	1	0	3.57000	24.921	35.0
5	-1	1	1	2.88900	30.928	100.0
6	0	2	0	2.83400	31.544	16.0
7	0	0	2	2.45500	36.573	40.0
8	1	2	0	2.41200	37.249	8.0
9	2	0	0	2.30100	39.117	12.0
10	-1	0	2	2.16600	41.664	25.0
11	2	1	0	2.13100	42.381	2.0
12	-1	1	2	2.02400	44.740	12.0
13	-2	1	1	1.95500	46.409	12.0
14	0	3	0	1.88800	48.158	4.0
15	0	2	2	1.85600	49.043	10.0
16	2	2	0	1.78600	51.100	8.0
17	1	3	0	1.74710	52.323	20.0
18	-1	2	2	1.72080	53.185	6.0
19	-2	0	2	1.67880	54.625	40.0
20	-1	3	1	1.64520	55.836	2.0
21	2	1	2	1.60910	57.203	2.0
22	0	1	3	1.57290	58.646	4.0
23	3	0	0	1.53370	60.298	2.0
24	0	3	2	1.49730	61.923	4.0
25	-1	1	3	1.48820	62.343	18.0
26	3	1	0	1.48010	62.723	2.0
27	2	3	0	1.45960	63.707	4.0
28	-2	2	2	1.44410	64.473	8.0
29	-1	3	2	1.42340	65.527	16.0
30	-3	1	1	1.41730	65.844	25.0
31	0	4	1	1.36090	68.947	8.0
32	-1	2	3	1.35460	69.313	4.0
33	3	2	0	1.34850	69.672	2.0
34	-1	4	1	1.30470	72.371	6.0
35	-3	0	2	1.30080	72.623	8.0
36	-3	1	2	1.26760	74.844	4.0
37	-2	3	2	1.25490	75.734	4.0
38	0	0	4	1.22760	77.730	4.0
39	-2	2	3	1.20680	79.330	4.0

### Stick Pattern



**Apéndice 2.2.** Tarjeta cristalográfica JCPDS-ICDD No. 43-1035 para WO<sub>3</sub>

43-1035		Wavelength= 1.54056						C			
WO <sub>3</sub>		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Tungsten Oxide											
		5.243	<1	1	1	0	2.016	4	1	3	2
		4.309	<1	1	1	1	1.9962	4	3	1	2
		3.844	100	0	0	2	1.9816	1	3	2	1
		3.769	97	0	2	0	1.9697	5	3	1	2
		3.648	99	2	0	0	1.9218	9	0	0	4
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp: Calculated		3.424	1	0	1	2	1.8847	9	0	4	0
Cut off: 15.0 Int.: Calculated I/Cor.: 5.04		3.384	<1	0	2	1	1.8622	1	0	1	4
Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1991)		3.349	19	1	2	0	1.8429	<1	2	2	3
		3.117	16	1	1	2	1.8305	<1	0	4	1
		3.083	17	1	1	2	1.8290	<1	2	3	2
		3.062	<1	1	2	1	1.8244	24	1	4	0
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 <sub>1</sub> /n (14)		2.691	39	0	2	2	1.8244	24	4	0	0
a: 7.297 b: 7.539 c: 7.688 A: 0.9679 C: 1.0198		2.667	27	2	0	2	1.8153	<1	2	3	2
z: β: 90.91 γ: Z: 8 mp:		2.623	62	2	0	2	1.8145	2	3	2	2
Ref: Ibid.		2.623	62	2	2	0	1.8111	13	1	1	4
		2.534	6	1	2	2	1.7977	12	1	1	4
		2.515	6	1	2	2	1.7945	9	3	2	2
		2.515	6	2	1	2	1.7771	1	1	4	1
λ: 7.283 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 114(.0059 . 45)		2.490	1	2	2	1	1.7739	1	1	4	1
		2.479	1	2	1	2	1.7468	<1	1	3	3
		2.473	1	2	2	1	1.7334	<1	4	1	1
		2.430	<1	1	0	3	1.7217	<1	4	1	1
		2.406	<1	1	0	3	1.7118	12	0	2	4
		2.329	<1	3	0	1	1.7118	12	2	0	4
		2.314	<1	3	1	0	1.7048	8	3	1	3
		2.314	<1	1	1	3	1.6922	9	0	4	2
		2.308	<1	3	0	1	1.6892	8	2	0	4
		2.292	<1	1	1	3	1.6745	10	2	4	0
		2.267	1	1	3	1	1.6721	1	1	2	4
		2.226	<1	3	1	1	1.6690	7	2	1	4
		2.207	1	3	1	1	1.6616	1	1	2	4
		2.177	14	2	2	2	1.6581	8	4	0	2
		2.154	14	2	2	2	1.6510	8	1	4	2
		2.119	<1	0	2	3	1.6484	1	2	1	4
		2.103	1	0	3	2	1.6459	10	1	4	2
		2.044	4	3	2	0	1.6419	18	4	2	0
		2.027	3	1	2	3	1.6378	15	4	0	2
		2.027	3	1	3	2	1.6336	<1	2	4	1
Peak height intensity. CAS #: 1314-35-8. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from Loopstra, B., Acta Crystallogr., 21 58 (1966). Atomic positions from same source: W(1) in 4e with x=0.254, y=0.037, z=0.282; W(2) in 4e with x=0.250, y=0.023, z=0.784; O(1) in 4e with x=0.005, y=0.042, z=0.211; O(2) in 4e with x=0.993, y=0.474, z=0.218; O(3) in 4e with x=0.288, y=0.262, z=0.286; O(4) in 4e with x=0.211, y=0.259, z=0.730; O(5) in 4e with x=0.292, y=0.043, z=0.008; O(6) in 4e with x=0.279, y=0.487, z=0.993. Isotropic thermal parameters estimated as B=1.0 for each atom. Intensity threshold for <I=0.1%. 03 W type. C.D. Cell: a=7.688, b=7.539, c=7.297, β=90.91, a/b=1.0198, c/b=0.9679, S.G.=P2 <sub>1</sub> /n(14). PSC: mP32. To replace 24-747. wt: 231.85. Volume[CD]: 422.88.											
		d(A)	Int	h	k	l					
		1.6194	<1	4	1	2					
		1.6171	<1	2	3	3					
		1.6104	<1	4	2	1					
		1.6008	<1	4	2	1					
		1.6008	<1	4	1	2					
		1.5978	1	3	3	2					
		1.5841	2	3	3	2					
		1.5584	4	2	2	4					
		1.5415	4	2	2	4					
© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.00											

VO3		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
ungsten Oxide											
ad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp: Calculated											
ut off: 15.0 Int.: Calculated l/cor.: 5.04											
ef: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid, (1991)											
ys.: Monoclinic S.G.: P2 <sub>1</sub> /n (14)											
7.297	b: 7.539	c: 7.688	A: 0.9679	C: 1.0198							
		β: 90.91	γ:	Z: 8	mp:						
ef: lbid.											
c: 7.283	Dm:	SS/FOM: F <sub>30</sub> = 114 (.0059, 45 )									
Peak height intensity. CAS #: 1314-35-8. Calculation of											
fractometer peak intensities done with MICRO-POWD v.											
2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument											
padding function (NBS Table), diffracted beam monochromator											
polarization correction, and atomic scattering factors corrected											
for anomalous dispersion. Cell parameters from Loopstra,											
Acta Crystallogr., 21 158 (1966). Atomic positions from											
me source: W(1) in 4e with x=0.254, y=0.037, z=0.282;											
(2) in 4e with x=0.250, y=0.023, z=0.784; O(1) in 4e with											
0.005, y=0.042, z=0.211; O(2) in 4e with x=0.993,											
0.474, z=0.218; O(3) in 4e with x=0.288, y=0.262,											
0.286; O(4) in 4e with x=0.211, y=0.259, z=0.730; O(5) in											
with x=0.292, y=0.043, z=0.008; O(6) in 4e with x=0.279,											
0.487, z=0.993. Isotropic thermal parameters estimated											
B=1.0 for each atom. Intensity threshold for <1=0.1%. O3											
type. C.D. Cell: a=7.688, b=7.539, c=7.297, β=90.91,											
γ=1.0198, c/b=0.9679. S.G.=P2 <sub>1</sub> /n(14). PSC: mP32. To											
space 24-747. Mwt: 231.85. Volume[CD]: 422.88.											

2θ	Int	h	k	l
57.151	<1	4	2	1
57.526	<1	4	2	1
57.526	<1	4	1	2
57.644	1	3	3	2
58.190	2	3	3	2
59.244	4	2	2	4
59.960	4	2	2	4

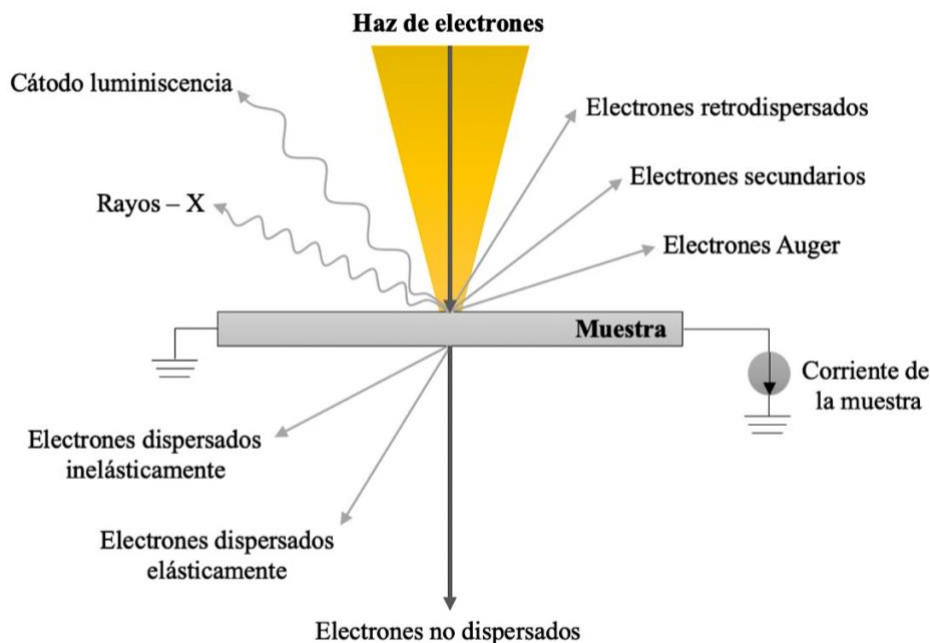
### Apéndice 2.3. Tarjeta cristalográfica JCPDS-ICDD No. 44-1159 para NiO

44-1159		Wavelength= 1.5405981			
NiO	d(A)	Int	h	k	l
Nickel Oxide	2.4119	60	1	0	1
	2.0884	100	0	1	2
	1.4773	30	1	1	0
	1.4760	25	1	0	4
	1.2595	14	1	1	3
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff.	1.2062	9	2	0	2
Cut off: Int.: Diffract. I/ICor.: 2.1	1.2046	4	0	0	6
Ref: Wies, S., Eysel W., Mineral.-Petrograph., Institut der Universitaet Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1992)	1.0443	6	0	2	4
	.9588	4	2	1	1
	.9582	2	2	0	5
	.9576	2	1	0	7
	.9344	7	1	2	2
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)	.9336	7	1	1	6
a: 2.9552(1) b: c: 7.2275(2) A: C: 2.4457	.8528	7	2	1	4
β: γ: Z: 3 mp:	.8519	3	0	1	8
Ref: Ibid.					
λ: 6.808 Dm: SS/FOM: F <sub>15</sub> = 130(.0061, 19)					
Color: Pale green					
Peak height intensity. Pattern taken at 22 C. CAS #: 1313-99-1. Sample obtained from Merck (puriss.). For better crystallization, annealed at 1300 C for 5 hours and quenched. Second cubic polymorph known (see 4-835). Bi O type. Silicon used as an internal stand. PSC: hR2. To replace 22-1189. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 54.66.					
© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.00					

44-1159		Wavelength= 1.5405981			
NiO	2θ	Int	h	k	l
Nickel Oxide	37.249	60	1	0	1
	43.287	100	0	1	2
	62.854	30	1	1	0
	62.914	25	1	0	4
	75.406	14	1	1	3
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff.	79.374	9	2	0	2
Cut off: Int.: Diffract. I/ICor.: 2.1	79.504	4	0	0	6
Ref: Wies, S., Eysel W., Mineral.-Petrograph., Institut der Universitaet Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1992)	95.055	6	0	2	4
	106.909	4	2	1	1
	107.013	2	2	0	5
	107.104	2	1	0	7
	111.057	7	1	2	2
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)	111.188	7	1	1	6
a: 2.9552(1) b: c: 7.2275(2) A: C: 2.4457	129.174	7	2	1	4
β: γ: Z: 3 mp:	129.443	3	0	1	8
Ref: Ibid.					
λ: 6.808 Dm: SS/FOM: F <sub>15</sub> = 130(.0061, 19)					
Color: Pale green					
Peak height intensity. Pattern taken at 22 C. CAS #: 1313-99-1. Sample obtained from Merck (puriss.). For better crystallization, annealed at 1300 C for 5 hours and quenched. Bi O type. Silicon used as an internal stand. PSC: hR2. Second cubic polymorph known (see 4-835). To replace 22-1189. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 54.66.					
© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.00					

### Apéndice 3. Electrones secundarios y retrodispersados

El uso de electrones en lugar de una fuente de luz proporciona un aumento mucho mayor (>10 000 x) de muestras, imágenes únicas y la oportunidad de realizar análisis elementales e identificación de fases. En SEM se utiliza ampliamente para examinar características topográficas muy próximas de muestras metálicas y cerámicas. La mayor profundidad de campo permite enfocar una gran cantidad de la muestra en cualquier momento, por lo que se pueden examinar varias áreas de una muestra sin alterar el campo de visión [161]. Sin embargo, la combinación de gran aumento y resolución junto con la gran profundidad de campo hacen posible estudiar muestras de menos de 0,1 mm de tamaño. La corriente del haz en el SEM está típicamente entre  $10^{-12}$  y  $10^{-7}$  A con una energía del haz  $E_0$  de 200 eV–50 keV. La profundidad de penetración de los electrones puede ser tan grande como un micrómetro y el diámetro del haz de 5–100 nm. En algunos casos, la resolución alcanzable está limitada directamente por la profundidad de penetración del electrón [162]. En SEM después de la emisión de la fuente y la aceleración a alta energía, el haz de electrones es modificado por aperturas, lentes magnéticas y/o electrostáticas y bobinas electromagnéticas que actúan para reducir sucesivamente el diámetro del haz y escanear el haz enfocado en un raster (x–y) para colocarlo secuencialmente en una serie de ubicaciones poco espaciadas pero discretas en la muestra. En cada una de estas ubicaciones discretas en el patrón de exploración, la interacción del haz de electrones con la muestra produce dos productos de electrones salientes: los electrones retrodispersados (BSEs; del inglés backscattered electrons), que son electrones de haz que emergen de la muestra con una gran fracción de su energía incidente intacta después de experimentar dispersión y deflexión por los campos eléctricos de los átomos en la muestra; y el electrón secundario (SEs; del inglés secondary electrons), electrones que escapan de la superficie del espécimen después de que los electrones del haz los hayan expulsado de los átomos de la muestra (véase la Figura 40): [163].



**Figura 40.** Interacción del haz de electrones con muestras sólidas.

### *Electrones secundarios*

Los SEs son electrones con energía inferior a 50 eV. La característica más importante de los SEs es su energía cinética extremadamente baja. Debido a sus bajas energías, se originan en la superficie de la muestra (Figura 41), lo que los hace útiles para el examen de la morfología de la superficie. Este modo también tiene la resolución más alta, típicamente  $\sim 100 \text{ \AA}$  [163]. Estos dejan a los especímenes con una energía típicamente de 1–10 eV. De hecho, muchos de SEs pueden ser excitados dentro de la muestra por un solo electrón primario, pero solo aquellos que están excitados dentro de  $\sim 10 \text{ nm}$  de la superficie pueden escapar al vacío y ser detectados. Por lo tanto, los SEs se pueden subdividir en los que escapan en el punto donde el primario entra en la muestra (SE–I), y los que se excitan en el punto de salida si hay uno (SE–II) [161]. Los SEs se cuantifican mediante el parámetro  $\delta$ , que es la relación entre los electrones secundarios emitidos por la muestra,  $N_{SE}$ , y el número de electrones de haz incidente (primarios),  $N_B$  [164]:

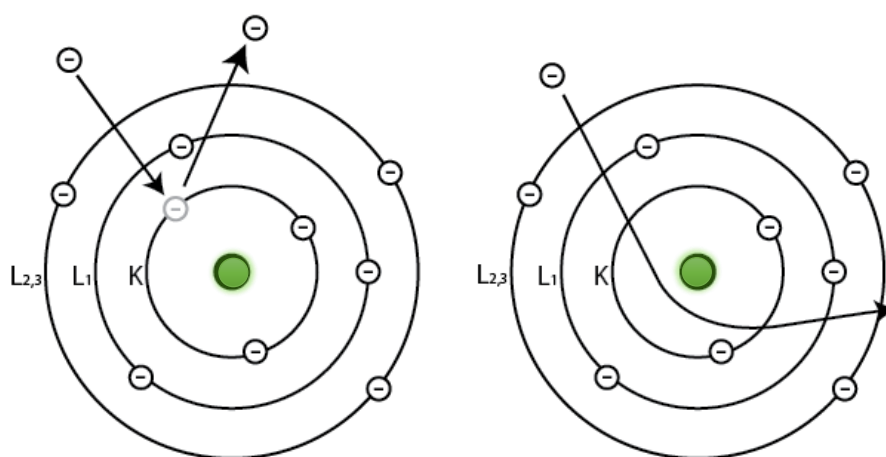
$$\delta = N_{SE}/N_B \quad \text{Ec. (6)}$$

### *Electrones retrodispersados*

Los BEs, son electrones de alta energía superior a 50 eV reemitidos desde la muestra debido a la dispersión elástica de los átomos. Son útiles para revelar diferencias en la composición química (contraste de números atómicos). La resolución de las imágenes es  $\sim 500$  Å debido al tamaño de fuente más grande de estos electrones de alta energía [163]. Los BEs dejan la muestra con una fracción apreciable de la energía del haz primario. Para ser retrodispersado desde una película delgada o desde un objetivo sólido, un electrón primario debe experimentar uno o más encuentros cercanos con los núcleos del átomos objetivo (eventos de dispersión de Rutherford), véase la Figura 41. Los términos electrones redifundidos y electrones reflejados son sinónimos de electrones retrodispersados [162]. Los BEs se cuantifican con el "coeficiente de electrones retrodispersados",  $\eta$ , definido como

$$\eta = N_{BSE}/N_B \quad \text{Ec. (7)}$$

donde  $N_B$  es el número de electrones del haz que entran en la muestra y  $N_{BSE}$  es el número de esos electrones que emergen posteriormente como electrones retrodispersados [1164].



**Figura 41.** Formación de electrones secundarios (izquierda) y electrones retrodispersados (derecha). Los SEs se forman a partir de eventos de dispersión inelástica y los BEs se forman de eventos de dispersión elástica.



line	transition	E/eV	I/eV/h	TPIV	$\Gamma$ /eV
		9262.00	[104]		
$L_{\beta 1}$	$L_2M_4$	9672.58 ± 0.10	[50]	1.138 [488]	2.394(-1) 6.50 [279]
		9672.50	[104]		6.90 [473]
		9667.00	[543]		7.19 [423]
$L_2M_5$	$L_2M_5$	9735.08 ± 0.73	[50]	4.49(-5) [488]	6.38 [423]
		9741.00	[104]		
		10948.00	[104]		
$L_{\gamma 5}$	$L_2N_1$	10948.91 ± 0.39	[50]	7.55(-3) [488]	1.611(-3) 19.18 [423]
		10948.00	[104]		
		11052.00	[50]	3.17(-7) [488]	18.29 [423]
$L_2N_2$	$L_2N_2$	11045.20 ± 0.96	[50]		
		11052.00	[104]		
		11120.5 ± 3.0	[50]	2.61(-4) [488]	5.488(-5) 14.70 [423]
$L_{\gamma 1}$	$L_2N_4$	11120.00	[104]		
		11286.00 ± 0.46	[50]	0.2118 [488]	4.455(-2) 9.80 [279]
		11286.00	[104]		10.28 [473]
$L_2N_5$	$L_2N_5$	11277.00	[543]		11.94 [423]
		11299.89 ± 0.66	[145]		11.55 [423]
		11510.00 ± 1.10	[50]		
$L_2N_6$	$L_2N_6$	11507.48 ± 0.79	[145]	1.175(-4)	
		11510.08 ± 0.72	[145]		
		11511.00	[104]	5.59(-3) [488]	
$L_{\gamma 8}$	$L_2N_{6,7}$	11467.70 ± 0.40	[50]	1.37(-3) [488]	3.089(-4) 10.51 [423]
		11467.00	[104]		
		11488.00 ± 2.10	[50]	3.91(-5) [488]	1.143(-5) 5.52 [423]
$L_{\gamma 6}$	$L_2O_4$	11491.00	[104]		
		11538.70 ± 0.55	[50]	5.86(-3) [488]	1.221(-3) 7.00 [473]
		11539.00	[104]		
$L_{\gamma 7}$	$L_3M_1$	7387.82 ± 0.65	[50]	4.68(-2) [488]	1.253(-2) 22.01 [423]
		7387.70	[104]		
		7372.00	[543]		
$L_{\gamma 7}$	$L_3M_2$	7631.41 ± 0.86	[50]	4.83(-4) [488]	1.072(-4) 16.17 [423]
		7631.20	[104]		
		7926.44 ± 0.93	[50]	4.39(-4) [488]	9.713(-5) 14.74 [423]
$L_{\alpha 2}$	$L_3M_3$	7927.20	[104]		
		8335.34 ± 0.17	[50]	0.1018 [488]	2.127(-2) 7.20 [473]
		8335.40	[104]		7.14 [423]
$L_{\alpha 2}$	$L_3M_4$	8331.00	[543]		
		8398.242 ± 0.054	[50]	0.898 [488]	1.877(-1) 6.50 [473]
		8397.40	[104]		6.32 [423]
$L_{\alpha 1}$	$L_3M_5$	8393.00	[543]		
		9608.199 ± 0.074	[50]	1.119(-2) [488]	2.338(-3) 19.12 [423]
		9611.10	[104]		
$L_{\beta 6}$	$L_3N_1$	9712.7 ± 2.3	[50]	1.08(-4) [488]	2.262(-5) 18.23 [423]
		9712.00	[104]		
		9784.00 ± 1.50	[50]	1.07(-4) [488]	2.231(-5) 14.64 [423]
$L_{\beta 15}$	$L_3N_5$	9784.00	[104]		
		9947.95 ± 0.35	[50]	1.775(-2) [488]	3.711(-3) 11.88 [423]

line	transition	E/eV	I/eV/h	TPIV	$\Gamma$ /eV
		9947.40	[104]		
$L_{\beta 2}$	$L_3N_5$	9964.133 ± 0.078	[50]	0.1593 [488]	3.328(-2) 9.80 [279]
		9961.20	[104]		11.49 [423]
		10173.49 ± 0.62	[50]	4.65(-4) [488]	
$L_{\alpha 4}$	$L_3N_{6,7}$	10173.00	[104]		
		10170.58 ± 0.69	[145]		1.731(-5)
		10173.18 ± 0.68	[145]		9.720(-5)
$L_{\alpha 7}$	$L_3N_7$	10129.20 ± 0.30	[50]	2.01(-3) [488]	4.731(-4) 10.45 [423]
		10129.00	[104]		
		10153.00 ± 2.00	[50]	1.65(-5) [488]	
$L_{\beta 5}$	$L_3O_{2,3}$	10154.00	[104]		
		10200.40 ± 0.25	[50]	4.68(-3) [488]	4.838(-6) 6.75 [423]
		10200.00	[104]		4.560(-6) 5.46 [423]
$L_{\beta 5}$	$L_3O_3$	10200.00	[104]		6.50 [279]
		10200.00	[104]		
		10200.00	[104]		
$L_{\beta 5}$	$L_3O_4$	10200.00	[104]		1.017(-4)
		10200.00	[104]		8.690(-4)
		10200.00	[104]		
<b>M series</b>					
$M_{\beta 2}$	$M_1N_3$	2397.00 ± 4.00	[50]	1.200(-2) [116]	9.076(-4) 27.40 [423]
		2396.00	[104]	2.412(-2) [335]	
		2402.00	[263]		
$M_{\beta 2}$	$M_1O_2$	2799.00	[263]		2.116(-4) 19.51 [423]
		2799.00	[263]		1.964(-4) 18.22 [423]
		2799.00	[263]		
$M_{\beta 2}$	$M_1O_3$	2790.00 ± 13.00	[50]	4.17(-3) [116]	
		1973.00 ± 6.00	[50]	4.35(-3) [116]	6.166(-4) 26.04 [423]
		1971.20	[263]	2.88(-3) [335]	
$M_{\beta 2}$	$M_2N_4$	2314.00 ± 2.00	[50]	2.237(-2) [116]	3.245(-3) 18.70 [423]
		2316.10	[104]	2.458(-2) [335]	
		2319.00	[263]		
$M_{\beta 2}$	$M_3N_1$	1684.00 ± 2.00	[50]	5.88(-3) [116]	1.020(-3) 24.61 [423]
		1684.00	[104]	2.88(-3) [116]	
		1686.90	[263]		
$M_{\beta 2}$	$M_3N_4$	2021.00 ± 1.30	[50]	2.85(-4) [116]	4.942(-4) 17.37 [423]
		2021.00	[104]	2.457(-2) [335]	
		2026.00	[263]		
$M_{\beta 1}$	$M_3N_5$	2035.00 ± 1.00	[50]	2.258(-2) [116]	3.887(-3) 6.00 [279]
		2036.00	[104]	2.458(-2) [335]	16.98 [423]
		2040.00	[263]		
$M_{\beta 1}$	$M_3O_1$	2203.00 ± 3.00	[50]	9.58(-4) [116]	1.896(-4) 15.94 [423]
		2202.00	[104]		
		2208.00	[263]		
$M_{\beta 1}$	$M_3O_3$	2275.20	[104]	7.97(-4) [116]	1.136(-4)
		1378.70 ± 0.80	[50]	2.04(-3) [116]	2.188(-3) 16.11 [423]
		1378.20	[104]	1.20(-3) [335]	
$M_{\beta 2}$	$M_4N_2$	1382.20	[263]		
		1446.00 ± 1.40	[50]	2.67(-4) [116]	2.274(-4) 0.84 [473]

line	transition	E/eV	I/eV/h	TPIV	$\Gamma$ /eV
$M_{\beta 8}$	$M_4N_6$	1445.60	[104]	1.20(-3) [335]	12.52 [423]
		1448.40	[263]		
		1834.90 ± 0.30	[50]	5.09(-6) [116]	1.694(-2) 2.14 [473]
$M_{\beta 7}$	$M_4O_{2,3}$	1835.00	[104]	3.592(-2) [335]	3.01 [473]
		1822.00 ± 2.40	[50]	1.37(-4) [116]	
		1821.00	[104]		5.106(-4) 4.63 [423]
$M_{\beta 1}$	$M_4O_2$	1825.40	[263]		5.383(-5) 3.34 [423]
		1825.00	[263]		
		1383.50 ± 0.60	[50]	1.73(-3) [116]	1.925(-3) 2.30 [473]
$M_{\beta 1}$	$M_5N_3$	1383.50	[104]	1.20(-3) [335]	11.71 [423]
		1386.80	[263]		
		1773.10 ± 0.50	[50]	1.84(-3) [116]	9.166(-4) 0.31 [473]
$M_{\alpha 2}$	$M_5N_6$	1773.50	[104]	3.592(-2) [335]	
		1776.80	[263]		
		1775.40 ± 0.30	[50]	3.565(-2) [116]	1.784(-2) 1.68 [473]
$M_{\alpha 1}$	$M_5N_7$	1775.40	[104]	3.592(-2) [335]	
		1779.10	[263]		
		1770.00 ± 2.30	[50]	1.11(-4) [116]	5.187(-4) 2.53 [423]
$M_{\alpha 1}$	$M_5O_3$	1770.00	[104]		
		1773.70	[263]		
		229.50 ± 0.90	[50]		6.797(-4) 20.86 [423]
<b>N series</b>	$N_2N_4$	222.10 ± 0.40	[50]		1.006(-4)
		208.00 ± 1.00	[50]		4.595(-6)
		212.20	[50]		9.608(-5)

**O Z=8**

[He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

Oxygen

A = 15.9994(3) [260]  $\rho = 1.331(-3)$  g/cm<sup>3</sup> [547]

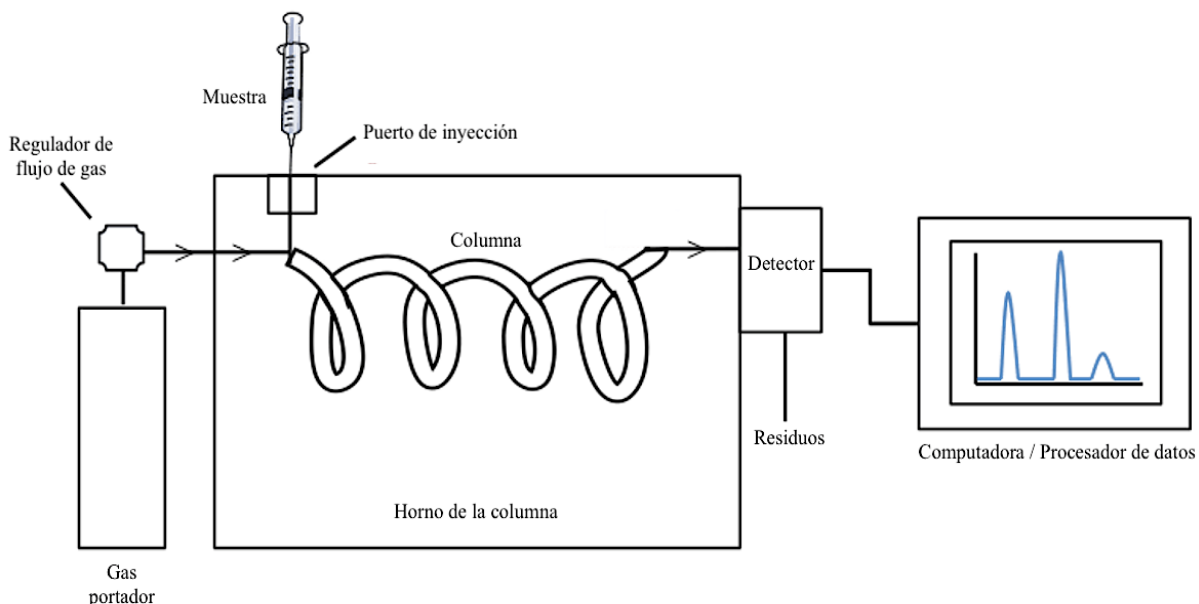
### X-ray transitions

line	transition	E/eV	I/eV/h	TPIV	$\Gamma$ /eV
<b>K series</b>					
$K_{\alpha}$	KL	524.9 ± 0.7	[50]	8.23(-4) [488]	
$K_{\alpha}$	KL	526.48	[104]		
$K_{\alpha 2}$	KL <sub>2</sub>	523.09	[423]		1.908(-3)
$K_{\alpha 1}$	KL <sub>3</sub>	523.13	[423]		3.800(-3)

## **Apéndice 5. Fundamentos de cromatografía de gases**

La cromatografía de gases (GC; del inglés Gas Chromatography) tiene una aplicación amplia en diversos campos de estudios [165]. Se ha utilizado para analizar gases, líquidos y sólidos, y este último generalmente se disuelve en solventes volátiles. Se pueden analizar materiales orgánicos e inorgánicos, y los pesos moleculares pueden variar de 2 a más de 1000 Daltons. Los sistemas automatizados pueden manejar más de 100 muestras por día con un tiempo de inactividad mínimo [166]. Los primeros antecedentes de la GC se atribuyen al botánico ruso Mikhail Semenovich Tsvet en el año 1900, considerado como el creador de la cromatografía durante su investigación sobre pigmentos vegetales, utilizando una columna de absorción líquida con carbonato de calcio como absorbente y mezclas de éter de petróleo/etanol como eluyente, convirtiendo la práctica inicial de la cromatografía en la aplicación de muestras líquidas a columnas cortas caseras de varios absorbentes o al papel absorbente. El informe de cromatografía de partición de Archer John Porter Martin y Richard Laurence Millington Synge en el año 1941 condujo al desarrollo de la GC por Martin y Anthony Tarfford James en 1950 [167]. La técnica consiste en la separación de componentes de mezclas con el fin de obtener información sobre sus composiciones moleculares y cantidades. La información obtenida de un análisis cromatográfico puede incluir un cromatograma (una imagen gráfica de la salida de un detector), información sobre las alturas y las áreas de los picos resueltos (adecuadamente separados), etc. [168]. En términos simples, la cromatografía se puede considerar como una serie de pasos de equilibrio discontinuos que tienen lugar durante una separación. En un pequeño segmento de la columna (placa) se forma un equilibrio entre el soluto en la fase móvil y en la fase estacionaria, que se define por la constante de distribución específica del soluto  $K$ . La porción del soluto que permanece en la fase móvil. se transporta al siguiente segmento de columna y nuevamente se establece un equilibrio entre la fase móvil y la estacionaria. Un

cromatógrafo de gases se encuentra conformado de las siguientes partes fundamentales: Suministro de gas portador, inyector, columna, horno de la columna, detector y procesador de datos, como se muestra en la Figura 42 [169].



**Figura 42.** Descripción esquemática de un cromatógrafo de gases.

La cromatografía de gases puede utilizarse en conjunto con otras técnicas, como en el caso de la espectrometría de masas (GC/MS; del inglés Gas chromatography/mass spectrometry); Siendo una de las técnicas analíticas más ubicua para la identificación y cuantificación de sustancias orgánicas en muestras complejas. La GC/MS puede proporcionar un espectro de masas completo a partir de unos pocos femtomoles de un analito; Idealmente, este espectro proporciona evidencia directa de la masa nominal y proporciona un patrón de fragmentación característico o huella "química" que se puede utilizar como base para la identificación junto con el tiempo de retención del cromatógrafo de gases [167]. Se considera una técnica indispensable en los campos de la ciencia ambiental [170], en medicina forense [171], investigación médica y biológica [172, 173], industria de aromas y fragancias [174], seguridad alimentaria [175, 176] y muchos otros campos.

Apéndice 6. Constancia de participación con ponencia oral en el 2do Congreso Internacional de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología (CICITEC). Universidad Autónoma de Baja California, Campus Valle de las Palmas, 25 de septiembre de 2019



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**  
Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología  
Unidad Valle de Las Palmas



2º Congreso Internacional de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología  
Otorga la presente

# CONSTANCIA

A

**Karla Michelle Manjarrez Amaya, Ulises Alejandro Villalón López, Juan Manuel Quintana Melgoza, Miguel Ávalos Borja**

Por su participación en el Eje Temático Sistemas Energéticos con el trabajo titulado  
Hidrocarburos C 6 –C 10 a Partir de Polietileno Residual

Tijuana, Baja California, México, del 25 al 27 de Septiembre del 2019.



M. Antonio Gómez Roa  
Director de la FCITEC



Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez  
Presidente del Comité Organizador



Dr. Alberto Hernández Maldonado  
Presidente del Comité Científico



Dra. María De Los Angeles Zárate López  
Coordinadora de Posgrado e Investigación

Apéndice 7. Constancia de asistencia al curso “Operación remota de equipo científico” por la Asociación Mexicana de Microscopía, 27 de mayo de 2021



La Asociación Mexicana de Microscopía, A.C.

Otorga la presente

# CONSTANCIA

A

**Karla Michelle Manjarrez Amaya**

Por su asistencia al Curso:

## **OPERACIÓN REMOTA DE EQUIPO CIENTÍFICO**

Celebrado el 27 de mayo de 2021, con duración de 4 horas.

Dr. Luis Felipe Jiménez García  
Presidente de la AMM

Dr. Miguel Ávalos Borja  
Organizador del Curso, AMM

Apéndice 8. Constancia de asistencia al curso “Avances Recientes en Microscopía Electrónica de Barrido” por la Asociación Mexicana de Microscopía, 12 y 13 de Agosto de 2021



Asociación Mexicana  
de Microscopía A.C.

La Asociación Mexicana de  
Microscopía, A. C.

OTORGA LA PRESENTE:

CONSTANCIA

a:

*Karla Michelle Manjarrez Amaya*

Por su Asistencia al curso *Avances recientes en microscopía electrónica de barrido*, llevado a cabo los días 12 y 13 de agosto de 2021.

Ciudad de México, a 13 de agosto de 2021.

Dr. Luis Felipe Jiménez García  
PRESIDENTE

Dr. Rodrigo A. Esparza Muñoz  
SECRETARIO



## Hidrocarburos C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub> a partir de polietileno residual

Manjarrez Amaya Karla Michelle<sup>1</sup>, Villalón López Ulises Alejandro<sup>1</sup>, Avalos Borja Miguel<sup>2</sup>,  
Quintana Melgoza Juan Manuel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, Baja California, México, C.P. 22390, [michelle.manjarrez@uabc.edu.mx](mailto:michelle.manjarrez@uabc.edu.mx), [ulises.villalon@uabc.edu.mx](mailto:ulises.villalon@uabc.edu.mx), [quintana@uabc.edu.mx](mailto:quintana@uabc.edu.mx)

<sup>2</sup>Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología. División de Materiales Avanzados, Camino a La Presa San José, Col. Lomas, Sección 4, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 78216, [miguel.avalos@ipicyt.edu.mx](mailto:miguel.avalos@ipicyt.edu.mx)

**Autor de correspondencia:** Juan Manuel Quintana Melgoza, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad 14418 Parque Industrial Internacional Tijuana, Baja California, México, C.P. 22390. E-mail: [quintana@uabc.edu.mx](mailto:quintana@uabc.edu.mx). ORCID: 0000-0002-3738-0612

**Recibido:** 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 30 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 21 de Enero 2020

**Resumen.** - En este trabajo de investigación se obtienen hidrocarburos líquidos combustibles (gasolina) con rendimiento del 90% por medio de pirólisis del polietileno de alta densidad (PEAD) a  $390 \pm 5$  °C sobre el catalizador  $\alpha$ -PbO. La masa catalítica se varía en 10, 15, 20 y 40% p/p utilizando 10 g de PEAD por cada experimento. El  $\alpha$ -PbO se sintetizó a 550 °C en atmósfera de aire durante 1 hora. Los productos líquidos son caracterizados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS). La relación óptima experimental de PEAD/ $\alpha$ -PbO para la conversión del polietileno residual es 20%  $\alpha$ -PbO. Los análisis por FT-IR y GC/MS, permiten corroborar que los líquidos obtenidos corresponden a hidrocarburos con cadenas en un intervalo de 6 a 10 carbonos (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) y contienen un calor de combustión promedio de 10.9492 kcal/g con potencial aplicación como combustibles alternativos.

**Palabras clave:** PEAD residual; pirólisis;  $\alpha$ -PbO; hidrocarburos líquidos.

**Abstract.** - In this research work, combustible liquid hydrocarbons (gasoline) are obtained with a yield of 90% by means of pyrolysis of high-density polyethylene (HDPE) at  $390 \pm 5$  °C over  $\alpha$ -PbO catalyst. The catalytic mass is varied in 10, 15, 20 and 40% w/w using 10 g of HDPE for each experiment. The  $\alpha$ -PbO is synthesized at 550 °C in an air atmosphere for 1 hour. Liquid products are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). The experimental optimal ratio of HDPE/ $\alpha$ -PbO for the conversion of residual polyethylene is 20%  $\alpha$ -PbO. The analyzes by FT-IR and GC/MS, allow to confirm that the liquids obtained correspond to hydrocarbons with chains in a range of 6 to 10 carbons (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) and contain an average heat of combustion of 10.9492 kcal/g with potential application as alternative fuels.

**Keywords:** Residual HDPE; pyrolysis;  $\alpha$ -PbO; liquid hydrocarbons.



## 1. Introducción

Los plásticos presentan un rol importante en la vida cotidiana de las personas, incorporando avances tecnológicos y mejorando la calidad de vida, esto se debe a su costo bajo de producción, fácil fabricación y de ser livianos [1]. La producción mundial de plásticos en el año 2016 alcanzó 335 millones de toneladas, aumentado un 3.9% en comparación al año 2015. La demanda de plásticos a nivel mundial en 2012 ha sido de 211 millones de toneladas; el 37% corresponde a polietileno de alta densidad y polietileno de baja densidad. En México la producción de polietileno de alta densidad ha sido de 43 mil toneladas en 2017 [2],[3]. Solo una fracción pequeña de los productos plásticos se recicla, una cantidad aproximada de 13 millones de toneladas al año se vierte a océanos ocasionando daños a la biodiversidad, economía y potencialmente a la salud humana; el resto termina en vertederos o basureros como residuos sólidos urbanos (RSU) [4].

México alcanzó en 2015, una generación de 53.1 millones de toneladas de RSU, representando un aumento de 61.2% con respecto a 2003, donde el 10.9% de la composición general de los RSU, corresponden a productos plásticos [5], [6]. La contaminación por plásticos hoy en día representa un problema social y ambiental. Existen diferentes técnicas reportadas en la literatura especializada, tales como gasificación, tratamientos químicos, tratamientos térmicos, craqueo catalítico, entre otros para el reciclaje, reutilización y recuperación de productos plásticos. El enfoque principal se ha basado en aplicar tratamientos adecuados donde podemos obtener nuevos polímeros, fracciones líquidas de hidrocarburos y gases que pueden ser utilizados como combustibles alternativos [7], [8].

La pirólisis catalítica ha sido propuesta como tratamiento viable parte del reciclaje químico (reciclaje terciario), la cual consiste en descomposición térmica en ausencia de oxígeno y presencia de un catalizador que mejora la conversión y la pureza de un producto combustible que se obtiene a temperaturas considerablemente más bajas [9]. Abbas *et al.* [10] llevaron a cabo la pirólisis de PEAD en un reactor autoclave de acero inoxidable de 750 cm<sup>3</sup>, con una temperatura que oscila de 470 a 495 °C y tiempos de reacción de hasta 90 minutos. La condición de craqueo óptima para PEAD que maximizó el rendimiento de aceite a 70% p/p (p: peso) se ha evaluado a 480°C y 20 minutos de tiempo

de reacción. Los resultados mostraron que, a mayor temperatura y tiempos de reacción más largos, hay mayor producción de gas y coque. Kumar *et al.* [11] utilizaron PEAD “virgen” en un reactor sencillo de pirólisis, con el objetivo de optimizar el rendimiento de productos líquidos en un rango de temperatura de 400 a 550 °C. La composición del aceite pirolítico se analizó por GC/MS, encontrado compuestos con cadenas de carbonos de C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>, con propiedades cercanas a la mezcla de productos de petróleo. Por otro lado, Sogancioglu *et al.* [12] realizaron un estudio que ofrece un enfoque de recuperación de plásticos, llevando a cabo pirólisis de PEAD y PEBD en un intervalo de temperatura de 300 a 700 °C dentro de un reactor vertical de cromo, obteniendo fracciones líquidas, gaseosas y sólidas (conocido como char) utilizado como aditivo para la producción de epóxidos.

La finalidad principal de este trabajo es realizar la descomposición del polietileno de alta densidad por medio de pirólisis catalítica, utilizando el catalizador alfa óxido de plomo  $\alpha$ -PbO en un equipo sencillo tipo destilación. Las ventajas que se presenta con respecto a los trabajos ya reportados, son el uso de un sistema sencillo de bajo costo para para la síntesis de hidrocarburos y la disminución del costo energético, debido a que la temperatura del tratamiento es más baja que las reportadas por algunos autores [10]-[12]. El material catalítico se identificó por difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopia por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) y microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Asimismo, los productos se analizaron por espectroscopia de radiación infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), cromatografía de gases y espectroscopia de masas (GC/MS por sus siglas en inglés).

## 2. Metodología

### 2.1. Síntesis de óxido de plomo

El plomo residual proveniente de las terminales de las baterías ácidas y el ácido nítrico HNO<sub>3</sub> concentrado son utilizados para la síntesis de nitrato de plomo Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, el mismo que es un precursor del óxido de plomo. La síntesis se realizó pesando una cantidad de 23.7225 g (0.0716 moles) de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y se vertió a una canoa de porcelana. Posteriormente, la canoa y su contenido se colocó en el interior de un tubo de cuarzo cuya longitud es de



90 cm y un diámetro de 2.5 cm, que se encuentra a su vez dentro de un horno eléctrico en posición horizontal marca Thermo Scientific, modelo Lindberg/Blue M Mini-Mite Tubek Furnaces TF55035C-1. La canoa junto con su contenido se sometió a un tratamiento térmico de 550 °C durante una hora en cada experimento con un flujo de aire a 60 cm<sup>3</sup>/min.

### 2.2. Actividad catalítica

Se evalúa la actividad catalítica del alfa óxido de plomo ( $\alpha$ -PbO) sintetizado en este trabajo. En un sistema de destilación simple se deposita la mezcla de PEAD y  $\alpha$ -PbO al 20%, la reacción se lleva a cabo a 390 °C durante 1 hora para la producción de hidrocarburos líquidos en el intervalo de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>.

### 2.3. Técnicas de caracterización

La técnica por XRD se utilizó para identificar la fase cristalográfica de  $\alpha$ -PbO, por medio de un difractómetro marca Phillips, modelo con radiación CuK $\alpha$  (40 kV, 30 mA) con  $\lambda = 0.15405$  nm. Así mismo, se determinó el tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer [13] usando el pico (101), por ser el de mayor intensidad. La identificación de la fase cristalina se corroboró utilizando la base de datos JCPDS-ICCD. La estructura morfológica y la composición elemental de las partículas se estudiaron por SEM con un microscopio marca JEOL modelo JSM 5300, acoplado a un detector de EDS marca Thermo Fisher Scientific modelo Super Dry II. Para la determinación del tamaño promedio de partícula (TPP) se escogieron 30 partículas lo más homogéneas posibles de las micrografías SEM, de ellas se determinó el largo y ancho. La medición se realizó con un vernier digital marca HUSKY.

### 2.4. Descomposición de polietileno residual

El polietileno de alta densidad se descompone por medio de un tratamiento termo-catalítico variando el % p/p de  $\alpha$ -PbO en 10, 15, 20 y 40. El PEAD residual proveniente de envases de leche marca Nutrileche®, es cortado en tamaños pequeños (1 cm<sup>2</sup>). Se pesa una cantidad exacta de 10 g de PEAD en balanza analítica y se coloca en un matraz bola 24/40 de 500 mL, mezclado con el catalizador. Cada experimento tiene un tiempo de reacción de 25 min a 390  $\pm$  5 °C. El sistema de reacción utilizado es un equipo sencillo de tipo destilación.

### 2.5. Caracterización de los productos líquidos

Los productos son analizados por FT-IR con un espectrometro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX, en modo transmitancia realizando 3 escaneos a una resolución de 5 cm<sup>-1</sup> en un intervalo de 4000–500 cm<sup>-1</sup>. La técnica por GC/MS se utilizó para determinar la longitud de cadena de hidrocarburos por medio de ionización por impacto electrónico, con un cromatografo de gases Thermo Fisher Scientific modelo TRACE 1310 y un detector de masas de cuádruplo sencillo Thermo Fisher Scientific modelo ISQ LT, con un tiempo de análisis de 15 min. El poder calorífico ( $\Delta H$ ) de cada producto líquido se mide por medio calorímetro de bomba de oxígeno marca Parr Instrument Company.

## 3. Resultados

La Figura 1 muestra los patrones de difracción por XRD correspondiente al material obtenido por medio de este trabajo  $\alpha$ -PbO y su precursor Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Se observa una similitud en las señales con respecto a las señales reportadas en la base de datos cristalográficos JCPDS con el número de tarjeta 036-1462 y 005-0561 para Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y  $\alpha$ -PbO respectivamente [14]. El material sólido,  $\alpha$ -PbO presenta una estructura tetragonal con un grupo espacial P4/nmm (véase Figura 2) y los resultados obtenidos por el método de Scherrer, indican que el tamaño de cristal es de 92.19 nm.

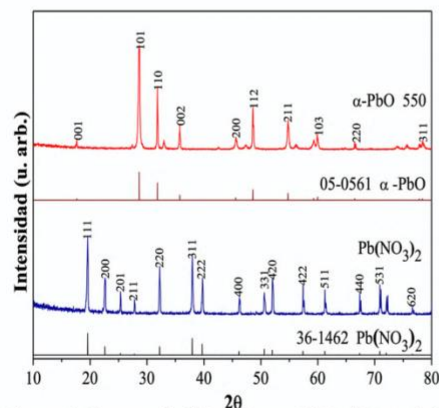
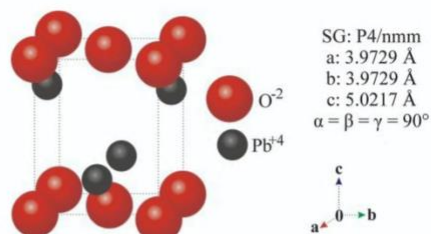
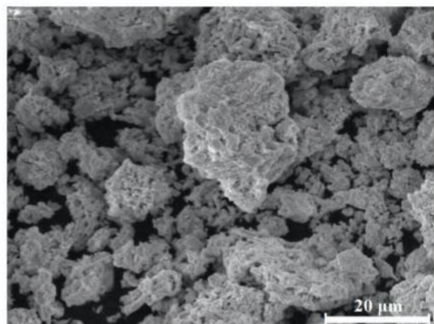


Figura 1. Patrones de difracción por XRD del material sintetizado y su precursor. Patrones de referencia reportados por la base de datos cristalográficos JCPDS-ICCD para Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y la fase  $\alpha$ -PbO.



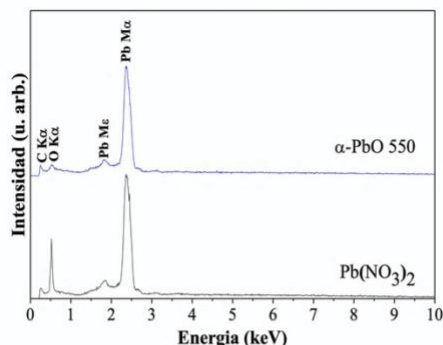
**Figura 2.** Celda unitaria de  $\alpha$ -PbO sistema tetragonal obtenido por la base de datos AMCS. Donde el tamaño de iones es:  $O^{2-} = 121$  pm y  $Pb^{4+} = 79$  pm [15].

El tamaño promedio de partícula (TPP) se determinó vía micrografías por SEM. En la figura 3 se presenta se muestran partículas en la superficie de la fase  $\alpha$ -PbO sin forma definida, con un TPP de  $12.49 \times 16.66 \mu\text{m}$ .



**Figura 3.** Micrografía determinada por SEM del material sintetizado a  $550^\circ\text{C}$  correspondiente a la fase  $\alpha$ -PbO. Presenta partículas sin forma definida (Ampl. 1500x).

El análisis de la composición elemental del material se realizó por medio de EDS. En la Figura 4 se muestra el espectro para  $\alpha$ -PbO y para su precursor  $Pb(NO_3)_2$ . Se observan señales de plomo (Pb) a 1.85 keV y 2.37 keV, correspondientes a las transiciones  $M_{2e}$  y  $M_{4e}$  respectivamente, así como la señal a 0.52 keV correspondiente a la transición  $K_{\alpha}$  de oxígeno (O) y la señal a 0.27 keV, que corresponde a la transición  $K_{\alpha}$  de carbono (C), esta señal corresponde a la cinta donde se monta la muestra para el previo análisis. Los valores son corroborados con valores reportados [16].



**Figura 4.** Espectro de EDS de  $Pb(NO_3)_2$  y la fase  $\alpha$ -PbO sintetizado a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$ .

La Tabla 1 muestra los datos obtenidos experimentalmente mediante el análisis por FT-IR correspondiente a los hidrocarburos líquidos obtenidos en la reacción de descomposición por pirólisis catalítica del PEAD variando el porcentaje del catalizador  $\alpha$ -PbO en 0%, 10%, 15%, 20% y 40%. Las señales fuertes (S) y medio fuertes (M) ocurren a  $2921.97\text{ cm}^{-1}$ ,  $2852.81\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462.07\text{ cm}^{-1}$  y  $1378.54\text{ cm}^{-1}$ ; las mismas que son características de los grupos metilo y metileno enlazados a las cadenas de hidrocarburos ( $C_6$ - $C_{10}$ ). La señal débil (W) a  $3078.48\text{ cm}^{-1}$  pertenece al enlace vinílico C-H, asimismo las señales a,  $992.14\text{ cm}^{-1}$  (S),  $964.91\text{ cm}^{-1}$  (S) y  $908.26\text{ cm}^{-1}$  (S) pertenecen a este mismo enlace. Las señales a  $1822.94\text{ cm}^{-1}$  (W) y  $1642.42\text{ cm}^{-1}$  (M) se asignan al doble enlace carbono-carbono. Finalmente, la señal a  $721.02\text{ cm}^{-1}$  (S) denota la longitud de la cadena hidrocarbonada  $n > 4C$ .

En la Tabla 2 se exponen los resultados obtenidos mediante el análisis por GC/MS de los productos líquidos generados experimentalmente variando el porcentaje de masa catalítica  $\alpha$ -PbO: 0.0% ( $P_0$ ), 10% ( $P_{10}$ ), 15% ( $P_{15}$ ), 20% ( $P_{20}$ ), 40% ( $P_{40}$ ), así como para gasolina comercial 87 octanos ( $GC_{87}$ ) y los valores mínimos y máximos ( $V_{\min}$  y  $V_{\max}$ , respectivamente) reportados en la literatura [17], [18]. El análisis permite observar que la longitud de cadena (n) de los hidrocarburos obtenidos por medio de la descomposición de PEAD corresponde a cadenas de carbonos que van desde  $C_6$  hasta  $C_{10}$ .



**Tabla 1.** Datos del análisis por FT-IR de los hidrocarburos líquidos obtenidos en la descomposición de PEAD variando el porcentaje de masa catalítica.

Número de onda $\text{cm}^{-1}$	Intensidad	Enlace químico
3078.48	<i>W</i>	
2921.97	<i>S</i>	$\text{—CH}_3$
2852.81	<i>S</i>	$\text{—CH}_2\text{—}$
1822.94 1642.42	<i>M</i>	
1462.07	<i>S</i>	$\text{—CH}_2\text{—}$
1378.54	<i>M</i>	$\text{—CH}_3$
992.14 964.91 908.26	<i>S</i>	
721.02	<i>S</i>	$\text{—(—CH}_2\text{—)}_{n=4C}$

**Tabla 2.** Ion molecular ( $M^+$ ) del fragmento más común, longitud de las cadenas ( $C_x\text{—}C_y$ ) y capacidad calorífica ( $\Delta H$ ) de los productos ( $P_{0-40}$ ) obtenidos por medio de la descomposición de PEAD y gasolina comercial GC87.

Producto	$M^+$ Da	Fórmula	Longitud	$\Delta H$ kcal/g
<b>P<sub>0</sub></b>	125.27	$C_9H_{17}$	$C_6\text{—}C_{15}$	10.9648
<b>P<sub>10</sub></b>	111.24	$C_8H_{15}$	$C_6\text{—}C_{10}$	10.9398
<b>P<sub>15</sub></b>	111.24	$C_8H_{15}$	$C_6\text{—}C_{10}$	10.9521
<b>P<sub>20</sub></b>	111.25	$C_8H_{15}$	$C_6\text{—}C_8$	10.9626
<b>P<sub>40</sub></b>	111.24	$C_8H_{15}$	$C_6\text{—}C_{10}$	10.9358
<b>GC87</b>	134.12	$C_9H_{12}$	$C_5\text{—}C_{11}$	10.4512
<b>V<sub>min</sub></b>	-	-	$C_9\text{—}C_{12}$	10.3843
<b>V<sub>max</sub></b>	-	-	$C_8\text{—}C_{18}$	11.1224

#### 4. Conclusiones

En este trabajo experimental se confirmó la síntesis del material catalizador  $\alpha\text{-PbO}$  a la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  con un porcentaje de rendimiento experimental 99.5%. Asimismo, se confirmó la obtención de hidrocarburos líquidos de bajo peso molecular en un intervalo de  $C_6\text{—}C_{10}$  a una temperatura de  $390 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  con un rendimiento de 90%. La conversión catalítica óptima corresponde a la relación  $\alpha\text{-PbO/PEAD}$  20% del catalizador. En esta investigación se propone una metodología que permite la disminución de contaminación ambiental por residuos plásticos, además los residuos plásticos pueden ser utilizados como precursores para la obtención eficiente de combustibles alternativos.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de esta investigación con el proyecto 300/6/N/84/19, de igual manera se agradece el apoyo brindando a Karla Michelle Manjarrez Amaya a través de la beca de apoyo SNI ayudante de investigador nivel III por Dr. Miguel Ávalos Borja. Agradecemos a UABC y CNYN por proporcionar soporte de laboratorio en la síntesis y caracterización de los materiales. Asimismo, agradecemos a Dr. Salvador Valera Lamas y M.C. Arturo Estolano por apoyo técnico en la medición de calorimétrica y por GC/MS.



### Referencias

- [1] T. Gornall, "Catalytic Degradation of Waste Polymer", Ph.D. dissertation, Centre for Materials Science, University of Central Lancashire, Preston, UK, 2011.
- [2] APM, EPRO, "Plásticos-Situación en 2017: Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa", España: PlasticsEurope, 2018.
- [3] PEMEX, "Anuario Estadístico 2017", Ciudad de México: Petroleos Mexicanos, 2018.
- [4] Unenviroment, "El estado de los plásticos. Perspectiva del día mundial del medio ambiente 2018", India, 2018.
- [5] INECC. *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales*. Ciudad de México: Impresos Santiago S.A. de C.V., 2016.
- [6] SEMANART. *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental. Edición 2012, Ciudad de México*, 2013.
- [7] D. B. Muñoz, "Craqueo catalítico de polímeros; estudios de diferentes sistemas polímero/catalizador" tesis doctoral, Universitat d' Alicante, Alicante, ES, 2008.
- [8] J. Zeaiter, "A process study on the pyrolysis of waste polyethylene", *Fuel*. vol. 133, pp. 276-282, May 2014.
- [9] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, "Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures", *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, no. 5, pp. 1198-1202, March 2000.
- [10] A. Abbas, S. Shubar, "Pyrolysis of high-density polyethylene for the production of fuel-like liquid hydrocarbon", *IJCPE*, vol. 9, pp. 23-29, March 2008.
- [11] S. Kumar, R. Singh, "Thermolysis of high-density polyethylene to petroleum products", *Journal of Petroleum Engineering*, vol. 2013, pp. 1-7, May 2013.
- [12] M. Sogancioglu, Y. Esra, G. Ahmetli, "Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis char", *J. Clean. Prod.*, vol. 165, pp. 369-381, July 2017.
- [13] A. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical Review*, vol. 56, pp. 978-982, November 1939.
- [14] JCPDS. *Base de Datos de la fase cristalografica*. Joint Committe on Powder Diffraction Standars - International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2018.
- [15] J. Huheey, E. Keiter, and R. Keiter, *Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed. New York: HarperCollins College Publishers, pp. 115-116, 2013.
- [16] G. Zschornack, *Handbook of X-Ray Data*, 1st ed. New York: Springer, 2007.
- [17] B. Boundy, S. Diegel, L. Wright, and S. Davis, *Biomass Energy Data Book*, 4th ed. Tennessee: U.S. Department of Energy, pp. 201, 2011.
- [18] US EPA, "Gasoline Blending Streams Category Assesment Document" The American Petroleum Institute, 1100997, 2008.