

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

**Descomposición Catalítica de Polietileno de Baja Densidad a
Hidrocarburos de Bajo Peso Molecular Sobre Óxidos de Plomo**

T E S I S

Que para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

Ulises Alejandro Villalón López

Directores de Tesis:

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza

Dr. Miguel Ávalos Borja

Tijuana Baja California, México

Enero de 2020

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

FOLIO No. 293

Tijuana, B. C., a 7 de Enero del 2020

C. Ulises Alejandro Villalón López
Pasante de: Doctor en Ciencias
Presente

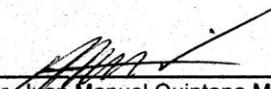
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

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

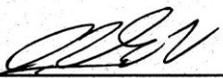
Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
referido al tema “Descomposición Catalítica de Polietileno de Baja
Densidad a Hidrocarburos de Bajo Peso Molecular Sobre Óxido de
Plomo”

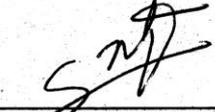
El cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS
- V.- DISCUSIÓN
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- BIBLIOGRAFÍA
- VIII.- APÉNDICES


Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Director de Tesis


Dr. Miguel Ávalos Borja
Co-Director de Tesis


Dr. José Luis González Vázquez
Director


Dra. Rocío Alejandra Chávez Santoscóy
Sub-Directora

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

RESUMEN de la Tesis presentada por **Ulises Alejandro Villalón López**, como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS. Tijuana, Baja California, México. Enero de 2020.

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Director de tesis

Dr. Miguel Ávalos Borja
Co-Director de tesis

DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE PEBD A HIDROCARBUROS DE BAJO PESO MOLECULAR SOBRE ÓXIDOS DE PLOMO

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de nitrato de plomo a partir de plomo metálico. Posteriormente el nitrato obtenido se sometió a tratamiento térmico desde 500 hasta 800 C, variando la temperatura en intervalos de 50 C. La caracterización de los materiales obtenidos se realizó por difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Así mismo, una vez sintetizados los materiales fueron probados en la descomposición termo-catalítica del PEBD, generando hidrocarburos de bajo peso molecular que fueron caracterizados por espectroscopía por radiación infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS). También se les determinó la capacidad calorífica y octanaje, dando como resultado hidrocarburos que por sus características pueden ser utilizados como combustibles alternos.

Palabras clave: PEBD, óxido de plomo, catálisis, hidrocarburos de bajo peso molecular

ABSTRACT of the thesis, presented by **Ulises Alejandro Villalón López**, as a partial requirement to obtain the DOCTOR IN SCIENCES degree. Tijuana, Baja California, México. January 2020

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Thesis Advisor

Dr. Miguel Ávalos Borja
Thesis Co-Advisor

CATALYTIC DECOMPOSITION OF PEBD TO LOW MOLECULAR HYDROCARBONS ON LEAD OXIDES

In this research work the synthesis of lead nitrate from metallic lead was performed. Subsequently, the nitrate obtained was subjected to heat treatment from 500 to 800 C, varying the temperature in intervals of 50 C. The characterization of the materials obtained was performed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersion spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). Likewise, once the materials were synthesized they were tested in the thermo-catalytic decomposition of the LDPE, generating low molecular weight hydrocarbons that were characterized by infrared radiation spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) and gas chromatography coupled to spectrometry mass (GC/MS). The heat capacity and octane rating were also determined, resulting in hydrocarbons that, due to their characteristics, can be used as alternative fuels.

Keywords: LDPE, lead oxide, catalysis, low molecular weight hydrocarbons

AGRADECIMIENTOS

Manifiesto mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

A mi madre, Norma Leticia López Ventura

Por darme la vida y siempre hacer lo que estuvo a tu alcance para que mis hermanos y yo pudiéramos lograr nuestros sueños. Gracias por estar siempre conmigo. Querías un hijo Doctor, ya pronto lo tendrás.

A mi papá, Ulises Alejandro Villalón Ordaz

Por tus consejos y forma tan peculiar de ver la vida, por ser mi ejemplo a seguir y el padre que eres, por el apoyo que siempre nos has dado a mis hermanos y a mí en todo momento, por sorprenderme cada día y por supuesto, por ser mi amigo.

A mi esposa, Xiomara Rubio Sandoval

Por ser la mujer con quien quiero compartir el resto de mi vida, por haberme dado ese par de angelitos. Con tu paciencia me inspiraste a ser mejor para ti y nuestros hijos.

A mis hijos, Xareni y Úxbal Villalón Rubio

Por ser la chispa que enciende el motor que me mueve cada día y la luz que ha iluminado mi vida haciendo que el camino sea más claro. Ustedes son mi inspiración para ser mejor cada día y que puedan sentirse orgullosos de lo que pueda lograr.

A mis hermanos, Jorge E. y Sergio A. Villalón López

Por preocuparse de su hermano mayor, compartir sus vidas y por estar conmigo en otro momento importante de mi vida. Sin su apoyo, dar este paso hubiera sido imposible.

A mis abuelas, Ma. Teresa Ventura y Ernestina Ordaz

A pesar de no tenerlas tan cerca como quisiera, siempre están al pendiente de mí, mis hijos y toda la familia. Gracias por siempre llevarnos en sus oraciones, sé que lo hacen.

A Estelita Sandoval, mi suegra querida

Por el gran apoyo para poder sacar adelante no sólo esto, sino muchas cosas de nuestra vida, de verdad muchas gracias por su apoyo total.

A mis primos Diego, Sandra, Jairo y Agustín Villalón Martínez

Han demostrado que cuando las cosas se ponen difíciles ahí están ustedes para ayudar.

A mi amiga Aurorita Dávalos

Por tu amistad incondicional y tratar a mis hijos como si fueran tus propios nietos.

A Damián Cisneros, Ulises Cocco, José Soto y David Guiott

Mis grandes amigos, compañeros de historias, alegrías, tristezas y demás.

A mi cuñada Johanna González

Por tantas cosas que has hecho por todos nosotros, por ser como mi hermana, cómplice de tantas cosas, en verdad nunca cambies.

A mi cuñada Paullete Alejandre

Por ser la amiga, compañera y buena mujer de mi hermano.

A mi tía Mayra Patricia López

Ese apoyo familiar que nunca deja de ser un pilar importante para mantenerse de pie.

A mis cuñados Yenifer y Sergio Rubio Ortega

Que a pesar de la distancia siempre estás al pendiente de tus sobrinos y de nosotros.

A Sergio Rubio Ortega

Sigue por el camino que ibas y llegarás lejos. Siempre estaré para apoyarte.

A mis sobrinos Jorgito, Íker y Samantha Villalón González

Espero algún día verlos haciendo algo grande porque para allá van, más tú Jorgito.

A la QFB. Berenice Cervantes Soto.

Por ser una parte muy importante en mi formación e inspiración para tomar este camino, gracias a usted he llegado hasta aquí, le estaré eternamente agradecido.

Al Profesor Zaragoza

Por siempre meterme presión y hacerme ver de lo que era capaz cuando ni yo sabía todo lo que podía lograr, mariachi.

Al Ing. Jesús Martínez Cuevas

Por su apoyo y amistad incondicional y las oportunidades brindadas en COBACH,

A mi compañeros de equipo y amigos Luis Flores y Michelle Manjarrez

Por su ayuda siempre acertada e incondicional dentro y fuera del programa de posgrado.

A David Manjarrez Zazueta

Por ver en mí algo que te inspiró a darle por el mundo de las ciencias experimentales

Al Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza

Asesor y director de esta tesis, por las enseñanzas y conocimientos transmitidos. Por su apoyo total y confianza en el desarrollo de este trabajo de investigación. Por su amistad incondicional ya que en los momentos difíciles siempre estuvo ahí para apoyarme.

Al Dr. Miguel Ávalos Borja

Por aceptar ser mi codirector de tesis en mi programa de maestría y doctorado, por su asesoría, gran apoyo y confianza en el desarrollo de este proyecto de investigación. Por su atención brindada dentro del LINAN-IPICYT.

Al Dr. Juan Cruz Reyes

Miembro del comité de tesis, por su apoyo en este trabajo de investigación y por brindarme la oportunidad y avalarme para entrar al programa de doctorado.

Al Dr. Juan Manuel Cornejo Bravo

Miembro del comité de tesis, por su contribución a este trabajo de investigación.

A la Dra. María Guadalupe Moreno Armenta

Miembro del comité de tesis, por su contribución a este trabajo de investigación.

Al Dr. Eduardo Rogel Hernández

Miembro del comité de tesis, por su contribución a este trabajo de investigación.

Al Dr. José Luis González Vázquez

Director de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, por su apoyo económico.

Al Dr. Paul Adolfo Taboada González

Coordinador de Investigación y Posgrado en el programa MyDCI

A la Dra. Eloísa Aparicio

Por su apoyo técnico en difracción de rayos-X (XRD).

Al M. en C. Israel Gradilla

Por su apoyo técnico en microscopía electrónica de barrido y EDS

Al M. en C. Arturo Estolano

Por su apoyo técnico en los análisis de GC/MS

Al Dr. Salvador Valera Lamas

Por su apoyo en las mediciones de capacidad calorífica

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UABC.

Por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de licenciatura y posgrado

Al programa Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI)

Por darme la oportunidad de pertenecer a su programa de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

Por haberme otorgado la beca para realizar mis estudios de maestría.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT)

Por permitirme realizar la caracterización de los materiales sólidos en las instalaciones de su Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM en Ensenada

Por permitirme realizar la caracterización de los materiales sólidos en sus instalaciones

También quiero agradecer a Dios por permitirme finalizar este proyecto y a todos aquellos que no están aquí pero ayudaron a que este gran esfuerzo se volviera realidad.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Objetivo general	2
I.2. Objetivos específicos	2
I.3. Metas	2
I.4. Hipótesis	2
	3
II. ANTECEDENTES	
II.1. Combustibles	3
II.2. Plomo	5
II.3. Residuos sólidos	9
II.4. Polietileno	13
II.4.1. Propiedades físicas y químicas del polietileno	14
II.4.2. Aplicaciones del polietileno	16
II.4.3. Polietileno de Baja Densidad	17
II.5. Catalizadores	18
II.5.1. Soportes	21
II.6. Difracción de rayos-X	23
II.7. Microscopía electrónica de barrido	26
II.8. Espectroscopía por dispersión de energía	28
II.9. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	30
II.10. Espectroscopia de radiación infrarroja con transformada de Fourier	32
III. EXPERIMENTAL	34
III.1. Materiales	34
III.2. Síntesis de catalizadores	34
III.2.1. Síntesis de nitrato de plomo	34
III.2.2. Síntesis de óxidos de plomo	35
III.3. Descomposición del PEBD	36
III.4. Caracterización de los productos de reacción	37

CONTENIDO (continuación)

	Página
III.4.1. Difracción de rayos-X	37
III.4.2. Microscopía SEM y análisis por EDS	38
III.4.3. Análisis por FT-IR	39
III.4.4. Análisis por GC/MS	40
III.4.5. Medición del octanaje	41
III.4.6. Medición de la capacidad calorífica ΔH_c	42
IV. RESULTADOS	44
IV.1. Difracción de rayos-X	44
IV.2. Microscopía SEM	45
IV.3. Análisis por EDS	47
IV.4. Análisis por FT-IR	48
IV.5. Análisis por GC/MS	50
IV.6. Medición de la capacidad calorífica ΔH_c y octanaje	51
V. DISCUSIÓN	52
V.1. Difracción de rayos-X	52
V.2. Microscopía SEM	54
V.3. Análisis por EDS	55
V.4. Análisis por FT-IR	57
V.5. Análisis por GC/MS	57
VI. CONCLUSIONES	59
VII. BIBLIOGRAFÍA	60
VIII. APÉNDICES	72
Apéndice	
1. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de α -PbO JCPDS 05-0561	72
2. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de Pb ₁₂ O ₁₉ JCPDS 19-0697	72
3. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de Pb(NO ₃) ₂ JCPDS 36-1462	73

CONTENIDO (continuación)

	Página
4. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de Pb JCPDS 65-2873	74
5. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de β -PbO JCPDS 88-1589	74
6. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 500 C	75
7. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 550 C	76
8. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 600 C	77
9. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 650 C	78
10. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 700 C	79
11. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 750 C.	80
12. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 800 C. catalítica de PEBD a Carbono e Hidrocarburos” el 27-nov-2014	81
13. Constancia de la ponencia impartida en el CI2T 2016	82
14. Constancia de la ponencia impartida en el CICITEC 2019	83
15. Ley de Bragg	84
16. Propiedades típicas del PEBD (prueba ASTM)	86
17. Artículo publicado en la revista Aristas; “Pirólisis Catalítica de PEBD a Carbono e Hidrocarburos”	87
18. Artículo publicado en la revista RECIT “Transformación de Plomo Potencialmente Tóxico a $Pb(NO_3)_2$ Cristalino”	93

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Relación porcentual de la demanda mundial de algunos plásticos en el año 2011 (205×10^6 t): Polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno lineal de baja densidad (PELBD), polietileno de alta densidad (PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), Nylon, acrilonitrilo-butadienestireno (ABS), policloruro de vinilo (PVC) y tereftalato de polietileno (TPE).	10
2	Perfil energético en una reacción catalizada y una sin catalizar.	19
3	Proceso de la generación de rayos-X en un átomo con sus orbitales K, L, M y N, así como la distancia escalada que existe entre cada uno de ellos y el núcleo.	14
4	Diferencia entre la relación de fases en las ondas	15
5	Tipos de interacción de un haz de electrones sobre una muestra [116]	16
6	Componentes y proceso que sigue un espectrómetro de masas	17
7	Sección del espectro electromagnético que muestra en que parte se encuentra el infrarrojo vibratorio y su relación con otros tipos de radiación.	18
8	Sistema de reacción utilizado para la síntesis de los óxidos de plomo	19
9	Sistema de reacción utilizado para la descomposición del PEBD	19
10	Difractómetro de rayos-X para polvos Phillips, modelo X'pert MPD	20
11	Microscopio JEOL modelo JSM-5300 y detector EDAX SuperDry II	20
12	Espectrómetro de radiación infrarroja con transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo Spectrum GX	21
13	Espectrómetro de masas (GC/MS) Thermo Scientific™ TRACE™ 1310	22
14	Octanómetro modelo OKTNC-2 utilizado para la medición del octanaje en los productos líquidos obtenidos en la descomposición del PEBD	23
15	Calorímetro de bomba de oxígeno de la marca Parr instrument company, Inc., utilizado para medir el calor de combustión en los productos líquidos obtenidos en la descomposición del PEBD.	26
16	Patrones de XRD de los materiales sintetizados a base de Pb, así como las referencias de Pb (JCPDS 65-2873), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (JCPDS 36-1462), α -PbO (JCPDS 05-0564), β -PbO (JCPDS 88-1589) y $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS 19-0697).	30

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
17	Micrografías determinadas por SEM de: a) plomo metálico utilizado como precursor con aumento de 1500X, b) nitrato de plomo sintetizado a partir del plomo metálico con aumento de 750X, c) óxido de plomo sintetizado a 500 C con aumento de 1500X y d) óxido de plomo sintetizado a 550 C con aumento de 1500X.	31
18	Micrografías determinadas por SEM de: a) óxido de plomo sintetizado a 600 C aumentado 1500X, b) óxido de plomo sintetizado a 650 C con aumento de 1500X, c) óxido de plomo sintetizado a 700 C aumentado 1500X, d) óxido de plomo sintetizado a 750 C aumentado 1500X, e) óxido de plomo sintetizado a 800 C aumentado 1500X y f) óxido de plomo sintetizado a 800 C pero aumentado 750X.	32
19	Espectros por EDS del plomo metálico, nitrato de plomo y los óxidos de plomo obtenidos a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C	36
20	Espectros por FT-IR de: gasolina de 91 octanos, del PEBD sin ningún tipo de tratamiento y de los productos líquidos obtenidos en la descomposición del PEBD usando como catalizadores los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C.	38
21	Tamaño promedio de cristal de los materiales sintetizados calculado a partir de las señales más intensas en los difractogramas por XRD utilizando la ecuación de Scherrer [140,141].	39
22	Variación del tamaño de partícula de los Pb_xO_y obtenidos respecto a la temperatura de síntesis	43

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Propiedades físicas y químicas de los combustibles más comunes utilizados	4
II	Valores estándar para plomo, establecidos por algunas agencias federales de los Estados Unidos de América.	6
III	Valores de dosis letal (LD50) de las fases de plomo más comunes	7
IV	Características de las fases más comunes de óxidos de plomo como la estructura cristalina, energía libre de Gibbs (ΔfG_0) y aplicaciones.	8
V	Metodologías reportadas para la descomposición de polímeros tomando en cuenta la temperatura, presión, sistema catalítico y productos.	12
VI	Propiedades físicas del polietileno de baja densidad.	15
VII	Principales usos y aplicaciones del polietileno de alta y el de baja densidad	16
VIII	Clasificación de catalizadores heterogéneos según S. Z. Roginskii.	20
IX	Soportes catalíticos más importantes y sus aplicaciones.	22
X	Comparación de parámetros en los microscopios más comunes: óptico, electrónico de barrido y electrónico de transmisión.	27
XI	Datos del análisis de los espectros por FT-IR de: gasolina de 91 octanos, del PEBD y de los productos líquidos obtenidos usando como catalizadores los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C	48
XII	Datos calculados del análisis de GC/MS de los productos líquidos obtenidos usando como catalizadores los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C, sin catalizador, gasolina comercial de de 91 octanos (GC-91) y del PEBD	50
XIII	Valores de (ΔH_c) y octanaje de los productos líquidos obtenidos usando como catalizadores los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C, sin catalizador, gasolina comercial de 91 octanos (GC-91) y valores reportados.	51
XIV	Rendimiento de la reacción (%), tamaño de cristal (D) y tamaño de partícula (P) de los materiales utilizados como precursores [Pb y Pb(NO ₃) ₂], y óxidos de plomo sintetizados (Pb ₁₂ O ₁₉ , α -PbO y β -PbO) en la reacción. Donde T: temperatura de reacción. σ : Desviación estándar, L: largo y A: ancho.	56

LISTA DE ACRÓNIMOS

Abreviatura	Significado
Å	angstrom
ABS	acrilonitrilo-butadienestireno
Al	aluminio
ASTM	asociación internacional de Prueba de Materiales
atm	atmósfera estándar
bcc	body-centered cubic, referente a celdas unitarias
C	carbono
cal	caloría
CAT	catalizador
cm	centímetro
cm ²	centímetro cuadrado
cm ³	centímetro cúbico
CPEUM	constitución política de los estados unidos mexicanos
Cr	cromo
d	densidad relativa
DMA	dynamic mechanical analysis
DOF	diario oficial de la federación
DualBSD	dual backscattered and secondary electron detector
Ea	energía de activación
e ⁻	electrón
EDS	energy dispersive spectroscopy
<i>et al.</i>	de la expresión latina <i>et alii</i> , que significa ‘y otros’
ETD	everhart-thornley detector, detector de xlectrons secundarios
Ev	electron volt
fa	fase activa
fcc	face-centered cubic, referente a celdas unitarias
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
g	gramo

LISTA DE ACRÓNIMOS (continuación)

Abreviatura	Significado
gap	rango de energía donde no pueden existir estados electrónicos
GPa	gigapascales
gr	gravedad específica
hcp	hexagonal close-packed, referente a celdas unitarias
HCs	hidrocarburos
HDPE	high density polyethylene
HRTEM	microscopía electrónica en alta resolución
I	Intensidad
ICI	imperial chemical industries
IR	infrared spectroscopy
J	joule
JCPDS	joint committee on powder diffraction standards
K	kelvin
kat	katal
kbar	kilobar
keV	kiloelectron volt
kg	kilogramo
kJ	kilojoule
km	kilómetro
kPa	kilopascal
K α	transición electrónica procedente del orbital K alfa
LGPGIR	ley general para prevención y gestión integral de residuos
LGS	ley general de salud.
L α	transición electrónica procedente del orbital L alfa
m	metro
<i>m</i>	intensidad mediana
m/z	relación masa/carga
M ⁺	ión molecular
m ²	metro cuadrado

LISTA DE ACRÓNIMOS (continuación)

Abreviatura	Significado
mg	miligramo
min	minuto
mm	milímetro
Mo	molibdeno
mol	mol
MPa	megapascal
MS	mass spectroscopy
MSW	municipal solid waste
M_w	peso molecular, por sus siglas en inglés molecular weight
MWNTs	nanotubos de pared o capa múltiple
NFC	nanofibras de carbono
nm	nanómetro
NMX	normas mexicanas
NOM	normas oficiales mexicanas
NTC	nanotubos de carbono
OECD	the organization for economic co-operation and development
P	presión
Pa	pascal
PEAD	polietileno de alta densidad
PEBD	polietileno de baja densidad
PELBD	polietileno lineal de baja densidad
PEPMUA	polietileno de peso molecular ultra-alto
PIB	producto interno bruto
pm	picómetro
PM	peso molecular
PP	polipropileno
PS	poliestireno
PVC	policloruro de vinilo
RME	residuos de manejo especial
RP	residuos peligrosos

LISTA DE ACRÓNIMOS (continuación)

Abreviatura	Significado
RSM	residuos sólidos municipales
RSU	residuos sólidos urbanos
s	segundo
s	intensidad fuerte (strong)
sc	simple cubic, referente a celdas unitarias
SD	standard deviation
SEDESOL	secretaría de desarrollo social
SEM	scanning electron microscopy
SEMARNAT	secretaría de medio ambiente y recursos naturales
Sn	estaño
st	sobre tono en la intensidad
SWNTs	nanotubos de pared o capa única
t	tonelada
T	temperatura
TEM	transmission electron microscopy
Ti	titanio
TPE	tereftalato de polietileno
u.a.	unidades arbitrarias
UHMWPE	ultra-high-molecular-weight polyethylene
UV	ultravioleta
V	vanadio
w	intensidad débil (weak)
w/w	relación peso/peso
XRD	X-ray diffraction
Z	número atómico
Zr	zirconio
α	alfa
β	beta
γ	gamma

LISTA DE ACRÓNIMOS (continuación)

Abreviatura	Significado
λ	lambda, longitud de onda
μm	micrómetro
%	por ciento
% w	por ciento peso
$-(\text{CH}_2)_n-$	monómero de metileno
$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$	monómero de etileno
'	minutos (ángulos)
\leq	menor o igual
°	grado
°C	grado Celsius
1D	unidimensional
2D	bidimensional
2θ	dos theta, ángulo entre los rayos incidente y reflejado
3D	tridimensional

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los mayores retos de la humanidad es la obtención de recursos energéticos alternativos debido a que los combustibles fósiles no renovables se han ido agotando de manera muy considerable. Es por lo anterior que se buscan soluciones para la obtención de energía alternativa, entre ellas están distintos tipos de biomasa, tales como: biochar [1] hemicelulosa, celulosa y lignina [2], residuos alimenticios [3, 4], e incluso heces fecales [5]. Uno de los combustibles más utilizados es la gasolina, cuyas características son una mezcla de hidrocarburos con una longitud de entre 4 y 12 carbonos, puntos de ebullición en el rango de 30 a 220 °C y el octanaje, que de acuerdo con Mark Myers [6] se ve afectado por la presencia de hidrocarburos aromáticos, isoparafinas, aditivos, entre otros. Por otra parte, la acumulación por los residuos sólidos urbanos (RSU) se ha incrementado; anualmente se generan en el mundo alrededor de 1.3×10^9 t, aunque se estima que para el 2025 esta cifra aumentará a 2.2×10^9 t [7]. En el caso particular de los plásticos la demanda mundial en el 2012 fue de 2.11×10^8 t, de los cuales los que más se generan son el polietileno de baja densidad (PEBD) y alta densidad (PEAD) con un 37 % [8]. El PEBD es uno de los principales componentes de los RSU. Se reportan en la literatura diferentes procedimientos para su tratamiento, como la gasificación catalítica [9]. La influencia de la temperatura en presencia de zeolitas [10]. Jong *et al.* [11] realizan la pirólisis catalítica en presencia del sistema $\text{NiO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Otros autores prueban cenizas volantes como catalizador [12], la pirólisis y craqueo catalítico para la producción de hidrocarburos de cadenas cortas [13-15]. El objetivo de este trabajo es obtener hidrocarburos de bajo peso molecular a partir de PEBD utilizando una metodología simple y materiales a base de plomo como catalizadores.

1.1. Objetivo general

Transformar el polietileno de baja densidad a hidrocarburos de bajo peso molecular con la finalidad de utilizarlos como una fuente de energía alternativa, esto mediante un proceso termo-catalítico usando materiales a base de plomo residual como catalizadores.

1.2. Objetivos específicos

1.2.1. Identificar los productos de reacción por difracción por rayos-X (XRD)

1.2.2. Analizar los materiales obtenidos por espectroscopía por dispersión de energía (EDS)

1.2.3. Analizar los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM)

1.2.4. Calcular el tamaño promedio de partícula vía micrografías obtenidas por SEM

1.2.5. Analizar los HC's por radiación infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

1.2.6. Analizar los HC's obtenidos por espectrometría de masas (MS)

1.2.6. Medir el octanaje y calor de combustión (ΔH) los HC's obtenidos

1.3. Metas

1.3.1. Obtener el grado de Doctor en Ciencias al término de éste trabajo de investigación

1.3.2. Presentar los resultados de esta investigación en un congreso nacional o internacional

1.3.3. Publicar los resultados de esta investigación en una revista arbitrada

1.4. Hipótesis

El polietileno es un residuo contaminante del ambiente que puede ser transformado a hidrocarburos de bajo peso molecular por un método termo-catalítico, utilizando materiales a base de plomo como catalizadores.

II. ANTECEDENTES

II.1. Combustibles

Uno de los combustibles más utilizados a nivel mundial es la gasolina, cuyas características son una mezcla de hidrocarburos con una longitud de entre 4 y 12 carbonos, puntos de ebullición en el rango de 30 a 220 °C y el octanaje, que de acuerdo con Mark Myers [6] se ve afectado por la presencia de hidrocarburos aromáticos, isoparafinas, aditivos a base de azufre y plomo, entre otros. Este tipo de combustible además de tener una gran demanda a nivel mundial tiene un impacto ambiental negativo y proviene de una fuente no renovable. Tanto la preocupación ambiental como la disponibilidad de combustibles hacen que en la actualidad uno de los mayores retos de la humanidad sea la obtención de recursos energéticos alternativos debido a que los combustibles fósiles no renovables se han ido agotando de manera muy considerable. Actualmente alrededor del mundo se está trabajando en tecnologías de producción y propiedades de combustibles alternativos para vehículos de transporte. El término "combustible alternativo" se ha utilizado para describir cualquier combustible sugerido para su uso en vehículos de transporte que no sean gasolina o diesel [16]. Actualmente se dispone de una variedad de métodos, tecnologías y fuentes para la producción de combustibles alternativos. Algunos autores toman como fuente de energía alterna distintos tipos de biomasa, tales como: biochar [1] hemicelulosa, celulosa y lignina [2], residuos alimenticios [3, 4], e incluso heces fecales [5]. Por otra parte, algunos autores han optado por la síntesis de etanol como combustible alternativo [17], pero la presencia de éste en el combustible provoca la corrosión de los componentes metálicos del sistema de combustión y daños en el motor debido a las altas presiones de vapor y los bajos puntos de ebullición. Otras de las alternativas más prometedoras y que tiene el beneficio de ser una energía totalmente limpia,

es el hidrógeno. En la actualidad existen muchas tecnologías disponibles para la producción de hidrógeno, pero la viabilidad económica en términos de producción, almacenamiento y seguridad siguen siendo algunos de los obstáculos para la plena utilización del hidrógeno como combustible alternativo [18]. En la Tabla I se muestran algunas de las propiedades más significativas de los combustibles ordinarios que son la gasolina y el diesel así como de algunos combustibles alternativos. [19]

Tabla I. Propiedades físicas y químicas de los combustibles más comunes utilizados

Combustible	Fórmula	Contenido energético máximo (Btu/gal)	Octanaje	Temperatura de autoignición (C)
Gasolina	C ₄ a C ₁₂	124,340	84-93	257.2
Diesel	C ₈ a C ₂₅	138,490	N/A	315.5
Biodiesel	Ácidos grasos C ₁₂ a C ₂₂	127,960	N/A	148.8
Metanol	CH ₃ OH	65,200	112	480.5
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	84,530	110	422.7
Hidrógeno	H ₂	61,013	130	582.2
Propano	C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀	91,420	105	482.2

II.2. Plomo

El plomo no se encuentra en su forma elemental en la naturaleza, aunque la industria del plomo se encarga de su extracción a partir de compuestos como galena (PbS) [20], anglesita (PbSO₄) [21] y cerusita (PbCO₃) [22]. Se ha reportado que los egipcios obtuvieron el plomo metálico desde el año 3000 a. C. [23]. Hoy en día, el plomo tiene muchas aplicaciones industriales [24], debido a sus propiedades como alta densidad (11.34 g·cm⁻³ a 20 °C), bajo punto de fusión (327.4 °C), alto punto de ebullición (1740 °C), maleabilidad, por ser dúctil, su solubilidad, resistencia a la corrosión y reactividad química. Los compuestos de plomo son de interés especialmente en la industria de las baterías de plomo-ácido, pinturas, pigmentos y fabricación de vidrio óptico. El uso principal del plomo es para la composición de baterías de almacenamiento de energía, que pueden estar mezcladas con antimonio de 9.0 a 12 % [25]. La producción mundial de Pb es de 4.7×10⁶ t/año, donde el 90 % está contenido en baterías de plomo-ácido [26]. Debido a su toxicidad, la acumulación de plomo en el medio ambiente es causa de problemas de salud [27], en este sentido, las fuentes principales son la combustión de gasolina [28], la industria minera [29], pinturas, grifos de agua [30]. Dado a que se encuentra en muchas fuentes, el plomo se acumula en distintos lugares y productos de consumo humano, por ejemplo en los alimentos, el agua, el aire y el suelo [31]. Los efectos tóxicos del plomo en los humanos son devastadores; alterando la salud de los recién nacidos y niños [32,33], causando problemas cardiovasculares [34], envenenamiento por plomo [35], anemia [36], disminución de la capacidad cognitiva [37], daño al sistema renal y nervioso [38,39]. Además, es sabido que el plomo pudo haber contribuido a las posibles causas del declive del Imperio Romano debido a su ingesta, ya que muchos de los utensilios y recipientes utilizados en esa época, estaban fabricados con plomo [40].

Debido a la toxicidad de este metal, algunas agencias federales como la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA), Agencia de Protección Ambiental (EPA), Centros para el Control y Prevención de Enfermedades (CDC), Comisión de Seguridad de Productos para el Consumidor (CPSP) y Alimentos y Administración de Medicamentos (FDA) han emitido normas para establecer valores estándar de plomo de diferentes fuentes [41] indicadas en la Tabla II.

Tabla II. Valores estándar para plomo, establecidos por algunas agencias federales de los Estados Unidos de América.

Agencias	Fuentes	Valores estándar	Referencias
OSHA	Aire en el lugar de trabajo	30 a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	[41]
EPA	aire de la habitación	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	[41]
CDC	Sangre en niños y adultos.	5 $\mu\text{g}/\text{dL}$	[41,42]
CPSP	En pinturas	90 ppm	[41]
EPA	Piso residencial	400 ppm área de juego, 1200 ppm en área de no juego	[41,43]
EPA	Agua potable	15 $\mu\text{g}/\text{dL}$	[41,42]
FDA	Comida	0.5 $\mu\text{g}/\text{dL}$	[41,43]

Por otra parte, la dosis letal media (LD_{50}) es la cantidad de una sustancia ingerida que mata el 50 por ciento de una muestra de prueba. Se expresa en mg/kg o miligramos de sustancia por kilogramo de peso corporal. Es importante considerar que el LD_{50} es igual para ratas y humanos. La dosis letal media (LD_{50}) reportado para Pb, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y PbO son 400, 2250 y 2000, respectivamente. Está claro que el plomo metálico es cinco veces más tóxico que el óxido de plomo [44-46]. La tendencia a encontrar un material sustituto de

plomo con propiedades similares y sin contaminación ambiental no ha sido posible. Por esta razón, es importante desarrollar metodologías estratégicas para la obtención de una variedad de óxidos de plomo, ya que como podemos ver en la Tabla III, además de ser menos tóxico, tienen una potencial aplicación industrial.

Tabla III. Valores de dosis letal (LD₅₀) de las fases de plomo más comunes

Fase	LD ₅₀ (mg/kg)	Referencia
Pb	400 – Oral – Rata	[45]
Pb(NO ₃) ₂	2,250 – Dérmico – Rata	[46]
PbO	> 2,000 – Dérmico – Rata	[47]
Pb ₃ O ₄	630 – Intraperitoneal – Rata	[45]
PbO ₂	220 – Intraperitoneal – Cerdo de Guinea	[45]

La Tabla IV muestra algunas características de las fases más comunes de los óxidos de plomo: valencias de Pb, estructuras cristalinas, energía libre de Gibbs en condiciones estándar y aplicaciones. El óxido de plomo (II) tiene dos sistemas cristalinos: α -PbO y β -PbO [48]. Las nanopartículas de α -PbO son biocompatibles y se adaptan a la fabricación de biosensores [49] mientras que β -PbO se aplica en la producción de células solares [28]. Alternativamente, el óxido de plomo (IV) puede estar presente en las fases ortorrómbicas α -PbO₂ [50] y tetragonal β -PbO₂ [51], y al someter a este último a un tratamiento de alta presión (5.92×10^4 atmósferas) se obtuvo PbO₂ en tipo fluorita [52]. α -PbO₂ y β -PbO₂ son materiales de electrodo para baterías de plomo-ácido; Sin embargo, β -PbO₂ también se utiliza para el tratamiento de aguas residuales y la industria electroquímica [53-55]. Pb₂O₃

tiene una estructura monoclinica con actividad fotocatalítica [55]. Pb_3O_4 tiene una estructura tetragonal a temperatura ambiente (22 °C) que se transforma en ortorrómbico a -103 ° C [56], esta fase tiene una valencia mixta; Pb^{2+} y Pb^{4+} [57], también tiene un excelente rendimiento en células de litio no acuosas [58]. Además, otras fases menos comunes de los óxidos de plomo se informan en la literatura como $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ [59] $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ [60,61], Pb_5O_8 [62,63], Pb_7O_{11} , Pb_9O_{13} , Pb_9O_{14} , Pb_8O_{15} , Pb_4O_5 [64] y Pb_2O [65]. Algunas metodologías informadas para obtener óxidos de plomo son sonoquímica (α - PbO , β - PbO y Pb_3O_4) [66], calcinación (α - PbO y β - PbO) [67], electrohilado (β - PbO) [68], control seleccionado método de síntesis (Pb_3O_4) [56], método electroquímico (PbO_2) [32] y precipitación húmeda (Pb_2O_3) [36]. Este trabajo tiene como objetivo preparar las fases α - PbO y β - PbO en el rango de temperatura de 500 C a 800 C a través de una metodología que permite utilizar como precursor el plomo residual de las baterías que tiene un alto impacto en el ambiente y salud en humanos.

Tabla IV. Características de las fases más comunes de óxidos de plomo como la estructura cristalina, energía libre de Gibbs ($\Delta_f G^\circ$) y aplicaciones.

Fases	Valencias Pb (+)	Estructuras cristalinas	$\Delta_f G^\circ$ kJmol^{-1}	Aplicaciones	Referencias
α - PbO	II	Tetragonal	-189.2	Biosensores	[26, 69]
β - PbO	II	Ortorrómbico	-187.9	Células solares	[70, 71]
Pb_2O_3	III	Monoclinico	-411.7	Fotocatálisis	[71, 50, 72]
Pb_3O_4	II, IV	Tetragonal	-615.2	Celdas de litio	[37, 73]
α - PbO_2	IV	Ortorrómbico	-217.3	Electrodos	[29, 74]
β - PbO_2	IV	Tetragonal	-222.6	aguas residuales	[58, 75]

II.3. Residuos Sólidos

Los residuos se definen en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos como aquellos materiales o productos cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentran en estado sólido o semisólido, líquido o gaseoso y que se contienen en recipientes o depósitos; pueden ser susceptibles de ser valorizados o requieren sujetarse a tratamiento o disposición final conforme a lo dispuesto en la misma. En función de sus características y orígenes, se les clasifica en tres grandes grupos: residuos sólidos urbanos (RSU), residuos de manejo especial (RME) y residuos peligrosos (RP) [76]. Los RSU son los que se generan en las casas habitación como resultado de la eliminación de los materiales que se utilizan en las actividades domésticas, o los que provienen también de cualquier otra actividad que se desarrolla dentro de los establecimientos o en la vía pública, con características domiciliarias, y los resultantes de las vías y lugares públicos siempre que no sean considerados como residuos de otra índole. En el año 2011 en México se generaron alrededor de 41 millones de toneladas, lo que equivale a cerca de 112.5 mil t/día de RSU. La generación per cápita es de 990 g/día en promedio esto son 360 kg per cápita/año [77].

La generación de plásticos ha aumentado considerablemente: mientras que en el 2000 sólo representaban el 4.4 % de los RSU, al 2010 ya se había incrementado al 10.9 %, arriba de los 4.2 millones de toneladas [78]. La demanda total de los polímeros a nivel mundial en el 2012 fue de 211 millones de toneladas, de los cuales los polietilenos de baja y alta densidad son los que más se consumen, con un 37 % [79]. En México, la producción de polietilenos se ha visto incrementada en los últimos años, ya que para el año 2010 la producción del PEAD fue de 181 mil toneladas, mientras que la del PEBD fue de 480 mil toneladas [80].

Se calcula que a nivel mundial 25 millones de t/año de plásticos se acumulan en el ambiente y pueden permanecer inalterables por un período de tiempo entre (100 y 500) años. Esto se debe a que su degradación es muy lenta y consiste principalmente en su fragmentación en partículas más pequeñas, mismas que se distribuyen en los mares, entre (3 a 30) kg/km², ríos, sedimentos y suelos. En los últimos años ya es muy común observar ecosistemas con plásticos tirados como parte del paisaje [81].

En la gráfica de la Figura 1 se puede apreciar la distribución de la demanda mundial de los diferentes plásticos [82].

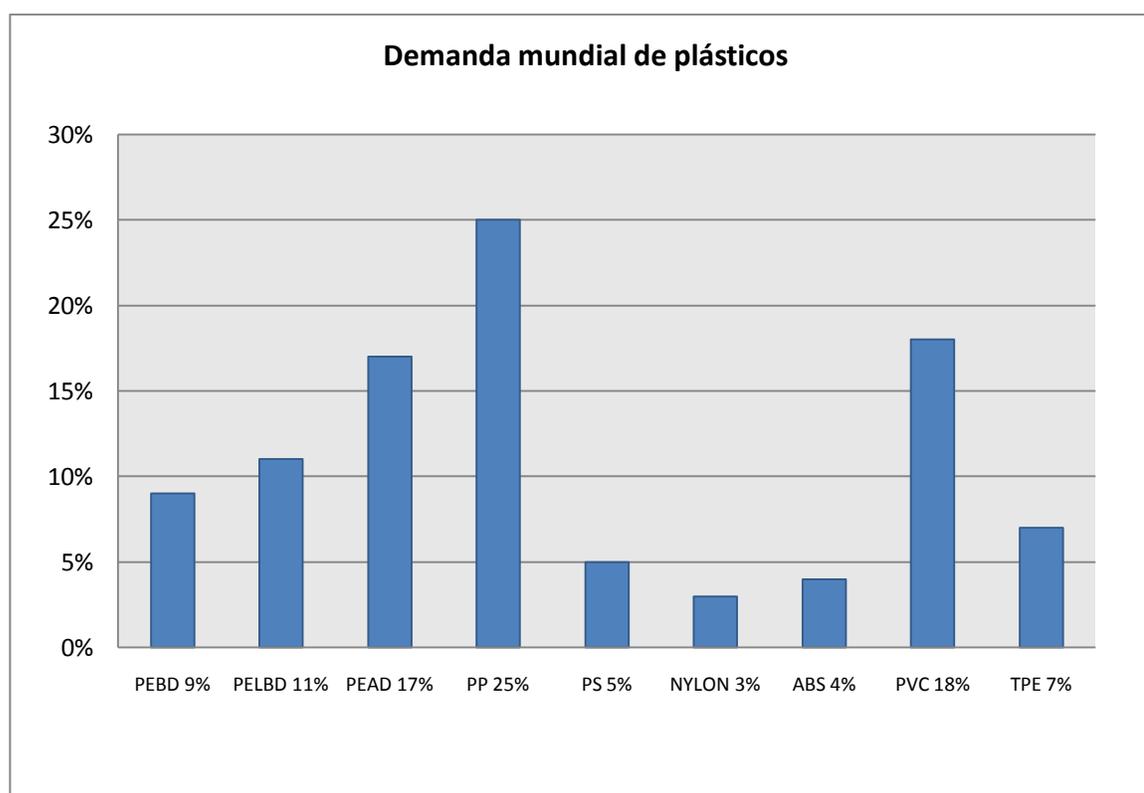


Figura 1. Relación porcentual de la demanda mundial de los plásticos en el año 2018 (205x10⁶ t): Polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno lineal de baja densidad (PELBD), polietileno de alta densidad (PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), Nylon, acrilonitrilo-butadienestireno (ABS), policloruro de vinilo (PVC) y tereftalato de polietileno (TPE).

II.3.1 Tratamiento de los plásticos residuales

El PEBD es uno de los principales componentes de los RSU y las severas limitaciones para su reciclado ponen de manifiesto el interés de la obtención de materias primas a partir de esos residuos [82]. Existen varios procedimientos alternos para su reciclado que se han estudiado, como la gasificación, tratamientos químicos y térmicos, craqueo catalítico, entre otros. En un estudio realizado en el 2008 por Maoyun *et al.* [83], se llevó a cabo la gasificación catalítica con vapor de residuos de polietileno a partir de RSU para producir gas de síntesis ($H_2 + CO$) con el sistema catalítico $NiO/\gamma-Al_2O_3$. Actualmente la gasificación se puede considerar como una opción técnicamente viable para la conversión de residuos sólidos [82]. Otro de los procesos utilizados para el tratamiento de los RSU es la pirólisis, que ha sido utilizada con el fin de aliviar la contaminación del ambiente, recuperar el monómero y poder utilizar los productos como combustible. En un estudio realizado por Jong *et al.* [84] la pirólisis se lleva a cabo a 430 °C en presencia del sistema catalítico $NiO/SiO_2-Al_2O_3$, en la cual se produce un aceite ligero, cadenas $\leq C_{11}$. El craqueo catalítico se basa en el contacto del polímero con un catalizador que promueve su rompimiento. Mancilla *et al.* [85] estudiaron la influencia de la temperatura sobre la naturaleza del coque obtenido en el craqueo de PEBD en presencia de las zeolitas HZSM-5 y US, yendo desde 450 °C hasta 750 °C. La hidrogenación catalítica de polímeros también ha sido investigada, para esto Rothenberger *et al.* [86] utilizaron el sistema catalítico $NiMo/Al_2O_3$. Las reacciones se realizaron en autoclaves a 430 °C y 68 atm de presión de hidrógeno en frío, formando así hidrocarburos de cadenas de entre (1 y 4) carbonos. En la Tabla V se pueden observar los diferentes métodos utilizados para la descomposición de los polímeros mencionados en la literatura en los que prueban diferentes sistemas catalíticos tratando de buscar el óptimo para la descomposición [87], en algunos casos se estudia el

efecto de la variación en la temperatura [88,89], así como la presencia de distintos catalizadores mesoporosos para observar el comportamiento de la descomposición de los polímeros [90]. Existen otros estudios reportados en los que se utilizan sistemas catalíticos a base de cenizas volantes para poder descomponer este tipo de residuos [91].

Tabla V. Metodologías reportadas para la descomposición de polímeros tomando en cuenta la temperatura, presión, sistema catalítico y productos.

Método	T (°C)	P (atm)	Catalizador	Productos	Referencia
Gasificación	700 a 900	1	NiO/ γ -Al ₂ O ₃	H ₂ + CO	[83]
Pirólisis	430 a 480	1	NiO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Aceites y ceras de \leq C ₁₁	[84]
Craqueo	450 a 750	1	Zeolitas	Coque	[85]
Hidrogenación	430	68	NiMo/Al ₂ O ₃	Gases de C ₁ a C ₄	[86]
Pirólisis oxidativa catalítica-térmica	400 a 500	1	MoO ₃ /SiO ₂	Parafinas, alcoholes y compuestos cíclicos	[87]
Pirólisis de lecho fluidizo	500 a 700	1	-----	HCs de C ₁₁ -C ₅₇	[88]
Pirólisis catalítica	200 a 400	1	PbS	HCs de C ₁ a C ₆	[89]
Pirólisis catalítica	41 a 420	1	Catalizadores mesoporosos	HCs de C ₅ a C ₁₀	[90]
Pirólisis catalítica	600	1	Cenizas volantes de sílice-alúmina	Productos líquidos	[91]

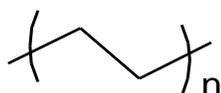
II.4. Polietileno

El polietileno lo obtiene H. V. Pechmann en 1898, esta síntesis se produjo accidentalmente a partir de diazometano. En 1900 E. Bamberger y F. Tschirner descubrieron cadenas largas compuestas por $-(CH_2)_n-$ y lo llamaron polimetileno. La primer síntesis industrial la desarrollaron los trabajadores del laboratorio ICI (Imperial Chemical Industries) E. Fawcett y R. Gibson el 27 de marzo de 1933 a partir de una mezcla de etileno y benzaldehído a presión de 1400 bar y a 170 °C, se obtuvo el polietileno de baja densidad [92], el material demostró cualidades de aislamiento eléctrico inigualables, la reacción no fue posible replicarla con éxito hasta 1935 en Inglaterra, cuando otro grupo de químicos e ingenieros conformado por W. Perrin y colaboradores del ICI, polimerizaron etileno utilizando altas presiones y temperaturas para la síntesis de polietileno de baja densidad. Este descubrimiento permitió a la Imperial Chemical Industries la producción comercial del Polietileno entre 1938 y 1939. La capacidad de cristalización del polietileno de baja densidad está bastante restringida entre (30 y 54) % [93]. El primer catalizador de polietileno se descubrió en 1951 por J. Hogan y R. Banks en la compañía Phillips Petroleum, que patentó su proceso para la obtención de polietileno lineal, mismo que se usa actualmente [94]. Karl Ziegler y colaboradores por su parte, consiguieron la polimerización de etileno a presión atmosférica y a temperaturas inferiores a 70 °C en 1953 en el Instituto Max Planck. Cuando se polimeriza el etileno a baja presión en presencia de catalizadores Ziegler-Natta, se obtiene el polietileno de alta densidad (PEAD) [95]. Su resistencia química y térmica, así como su opacidad, impermeabilidad y dureza son superiores a las del polietileno de baja densidad. Tiene mayor capacidad de cristalización que el polietileno de baja densidad, cristalinidad entre (55 y 77) % [96]. Estos catalizadores les valió a Ziegler-Natta el premio Nobel en química (1963). El polietileno de baja densidad se produce

normalmente con un peso molecular alrededor de $5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, mientras que el peso molecular del polietileno de alta densidad se encuentra entre (5×10^4 y 2.5×10^5) g mol^{-1} . Se denomina PEPMUA al polietileno con peso molecular entre (3.5×10^6 y 7.5×10^6) g mol^{-1} (Polietileno de peso molecular ultra-alto, por sus siglas en inglés UHMWPE) [96,97]. Un tercer sistema catalítico, basado en metallocenos, fue descubierto en Alemania en 1976 por W. Kaminsky y H. Sinn [98], estos muestran sistemas de un solo sitio activo que produce polímeros con una estrecha distribución molar, su actividad catalítica es de 10 a 100 veces mayor que la de los sistemas de Ziegler-Natta.

II.4.1. Propiedades físicas y químicas del polietileno

El polietileno es un polímero formado por etileno (C_2H_4), pertenece a la familia de los termoplásticos, su peso molecular entre (3×10^4 y 4×10^5) g mol^{-1} , de fórmula general:



donde n es el grado de polimerización y según los cálculos es 1.78×10^4 . La disposición de las cadenas en la estructura ortorrómbica habitual de polietileno es esencialmente la misma que en los cristales de hidrocarburos parafínicos lineales, las dimensiones de su celda unitaria son $a = 7.41 \text{ \AA}$, $b = 4.94 \text{ \AA}$ y $c = 2.55 \text{ \AA}$ [99]. Existen varios tipos de polietilenos en función del grado de ramificación de las cadenas, aspecto del que dependen ciertas características físicas de estos, siendo los más comunes el PEBD y el PEAD. El PEBD es un polímero de adición, conformado por unidades repetidas de etileno. Es un sólido blanco, opaco y lechoso con olor similar a la parafina, tiene alta flexibilidad, buena resistencia térmica. Algunas de sus propiedades físicas se observan en la Tabla VI [101-104].

Tabla VI. Propiedades físicas del polietileno de baja densidad.

Propiedad	Valor
Masa molecular	3 a 40×10^4 g mol^{-1}
Densidad	(0.910 a 0.935) g cm^{-3}
Cristalinidad	(33 a 53) %
Temperatura de reblandecimiento	110 °C
Punto de fusión	116 °C
Punto de ebullición	> 300 °C
Punto de inflamación	> 360 °C
Punto de ignición	410 °C

Es soluble con decalina, tolueno, xileno, tetralina, ciclohexeno y *n*-tetracosano y no soluble con cloruro de metileno, diclorobenceno y 1,2-dicloropropano. Posee propiedades de interés como transparencia, flexibilidad, tenacidad, resistencia al impacto, resistencia al sellado. Se degrada a altas temperaturas y el procesado en condiciones de elevada fricción genera ruptura de cadenas [105]. En ausencia completa de oxígeno, el polietileno es estable hasta aproximadamente 290 C. Entre (290 y 350) C, descompone y conduce a reducciones en el peso molecular con baja producción de etileno.

A temperaturas superiores a 350 C, se producen productos gaseosos en cantidad creciente, pero el producto principal no es el etileno, sino el butileno. En presencia de oxígeno, el polietileno es mucho menos estable. Se han observado cambios en las propiedades físicas y químicas que indican oxidación y degradación de las moléculas del polímero a 50 C [98,106].

II.4.2. Aplicaciones del polietileno

Las propiedades junto con su bajo costo, hacen que en la actualidad el polietileno esté presente en una gran variedad de aplicaciones y que por consecuencia sea el polímero más consumido en el mundo. Ha encontrado gran aceptación en virtud de su buena resistencia química, falta de olor, no toxicidad, poca permeabilidad para el vapor de agua, excelentes propiedades eléctricas (capacidad de aislamiento eléctrico), su facilidad de procesado además de su abundancia y su bajo costo. Esto hace que se pueda utilizar en la producción de distintos artículos como tuberías, fibras textiles, aislamiento eléctrico, etc. En la Tabla VII se resumen algunas de las principales aplicaciones en la vida diaria de los polietilenos más utilizados, que son el PEBD y el PEAD [107].

Tabla VII. Principales usos y aplicaciones del polietileno de alta y el de baja densidad.

PEBD	PEAD
Bolsas de todo tipo: supermercados, tiendas departamentales, comercios.	Tuberías para gas, telefonía, agua potable, minería, láminas de drenaje y uso sanitario.
Embasamiento automático de alimentos y productos industriales: leche, agua, etc.	Envases para detergentes, aceite para motor, champú, lácteos.
Tubos y recipientes para productos médicos, cosméticos y alimentos.	Componentes internos de vehículos y de maquinaria industrial.
Películas de recubrimiento para utilizarse en el ámbito agrícola.	Guías de cadenas, piezas mecánicas, macetas y otros equipos de jardinería
Contenedores herméticos para uso doméstico.	Contenedores industriales y de almacenaje de productos de cualquier tipo
Recubrimiento en cables eléctricos utilizado como aislante.	Cajones para pescados, refrescos, cervezas, y otros líquidos.

II.4.3. Polietileno de Baja Densidad

El problema generado por la contaminación es un tema muy preocupante para la comunidad internacional. En la actualidad en el mundo se generan alrededor de 1.3 mil millones de toneladas de residuos sólidos urbanos (RSU) por año. Este volumen se espera que aumente a 2.2 mil millones de toneladas para el 2025 [75]. México se encuentra entre los principales productores de RSU, ya que en el 2011 se generaron alrededor de 41 millones de t, lo que equivale a 112.5 mil t/día [76]. Según los datos de la OECD, la generación per cápita en nuestro país en promedio es 990 g/día, esto son 370 kg per cápita/año [77]. La generación de residuos contaminantes, como los plásticos, ha aumentado considerablemente en los últimos años: mientras que en el año 2000 sólo representaban el 4.4 % de los residuos sólidos urbanos, al 2010 ya se había incrementado su participación al 10.9 %, o sea arriba de los 4.2 millones de toneladas [78]. La demanda total de los polímeros a nivel mundial en el 2012 fue de 211 millones de toneladas, de los cuales el polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) y alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) son los que más se generan, con un 37 % [79]. En el caso particular de México, la producción de polietilenos también ha ido en aumento, para el año 2010 la producción del polietileno de alta densidad (PEAD) fue de 181 mil toneladas, mientras que la del polietileno de baja densidad (PEBD) fue de 480 mil toneladas [80]. Se calcula que a nivel mundial se acumulan 25 millones de t/año de plásticos en el ambiente, estables entre (100 y 500) años. Esto se debe a que su degradación es muy lenta y consiste principalmente en su fragmentación en partículas más pequeñas, mismas que se distribuyen en los mares desde (3 a 30) kg/km², ríos, sedimentos, suelos, entre otros. Es común observar en áreas naturales protegidas, vías de tránsito, lagos, mares y ecosistemas con diferentes tipos de plásticos formando parte de la superficie de nuestro país [81].

II.5. Catalizadores

La palabra catálisis proviene de dos palabras griegas; el prefijo *kata* que significa disminución y del verbo *lysis* cuyo significado es romper. La catálisis es una rama de la cinética química, aunque requiere de la aplicación de varias disciplinas como la física de superficies, fisicoquímica, ingeniería química, física del estado sólido, entre otras. Se encarga del estudio de los cambios de velocidad relacionados con las reacciones químicas en las cuales interviene un catalizador, proporcionando una ruta de reacción diferente, se expresa en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [102, 106]. Por su parte la cinética química es la rama de la química que estudia cuantitativamente las velocidades y mecanismos de reacción. Un catalizador es una sustancia que altera la velocidad de una reacción o propicia que se lleve a cabo sin aparecer modificado en los productos de reacción. Friedrich Wilhelm Oswald (1853-1932) fue el primero en observar la presencia de un catalizador. La palabra catálisis se utilizó por primera vez en 1835 por J. J. Berzelius, quien escribió que “los catalizadores son sustancias que con su sola presencia desencadenan reacciones químicas que de alguna otra manera no se podrían llevar a cabo” [110]. La relación existente entre la industria y la catálisis ha promovido diversos avances tecnológicos, como la producción de los derivados del petróleo [111]. Una reacción química se puede llevar a cabo en una o varias etapas elementales. Existirá una etapa más lenta que la otra, y ésta será la que determine la rapidez global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas, que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador [112, 113]. El trabajo del catalizador es disminuir la energía de activación de la reacción si se desea aumentar la velocidad de reacción a la misma temperatura [114]. En la Figura 2 se observa la diferencia entre la energía de activación de una reacción catalizada y una sin catalizar.

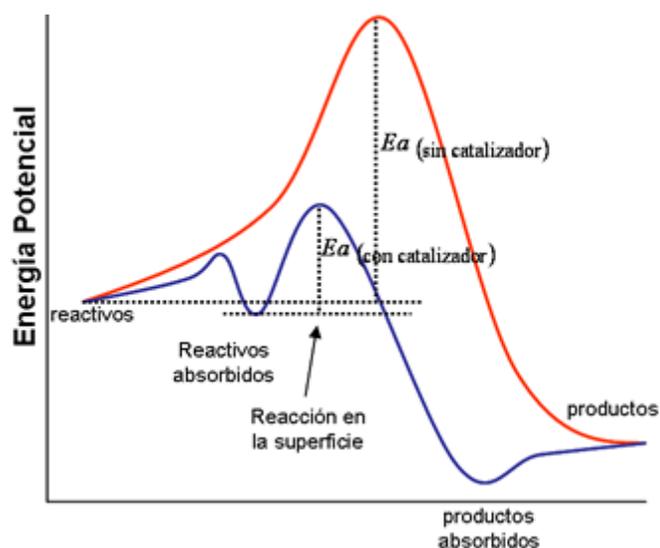


Figura 2. Perfil energético en una reacción catalizada y una sin catalizar.

Existen principalmente tres procesos catalíticos: la catálisis homogénea, heterogénea y enzimática. En la primera, el catalizador y los reactivos se encuentran en una misma fase, en éste tipo de proceso se logran obtener buenos resultados en el rendimiento y la selectividad. La catálisis heterogénea ocurre en dos fases, por lo general se habla del catalizador en fase sólida y los reactivos en fase gaseosa o líquida [115]. En la catálisis homogénea se obtienen productos farmacéuticos, cosméticos y químicos aunque no siempre es tan selectiva, ya que a diferencia de la homogénea se generan productos secundarios [116]. También está la catálisis enzimática, la mayoría de las reacciones que ocurren en los sistemas vivos son catalizadas por enzimas. En la catálisis enzimática tanto las velocidades de reacción como los mecanismos se ven afectadas por cambios en la concentración, pH y temperatura. Se caracteriza por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas [117]. En la Tabla VIII se presenta la clasificación de sustancias catalíticas sólidas de Simon Zalmanovich Roginskii que es una de las más utilizadas.

Tabla VIII. Clasificación de catalizadores heterogéneos según S. Z. Roginskii.

Tipos de fase activa	Procesos	Catalizadores
Metales	Hidrogenación, deshidrogenación, Metanación y oxidación	Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos metálicos semiconductores	Deshidrogenación, hidrodealquilación, polimerización e hidrogenación	Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃
Sales metálicas	Hidrodeshidrosulfuración y oxiclорación	S ₂ Co, S ₂ Ni, Cl ₂ Cu
Óxidos metálicos aisladores	Isomerización, deshidratación, desintegración catalítica, alquilación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, SiO ₂ -Al ₂ O ₃
(Ácidos y bases)	e hidratación	
Bifuncionales	Reformación	Pt/Al ₂ O ₃

En catálisis existen términos a considerar para entenderla mejor. La actividad catalítica puede definirse como la propiedad de aumentar o reducir la velocidad de una reacción con respecto a la manifestada sin catalizador en las mismas condiciones. Su unidad de medida es el katal (*kat*) que es definido como la actividad catalítica responsable de la transformación de un mol de compuesto por segundo.

La selectividad es la capacidad que muestra un catalizador para generar un producto deseado, generando la mínima cantidad de productos secundarios o no deseados. La pérdida de estabilidad se puede atribuir al envejecimiento del catalizador, contaminación de su superficie o envenenamiento por alguna sustancia o impureza [106].

II.5.1 Soportes

Un soporte catalítico es una sustancia inerte que sirve de malla en donde se deposita la fase activa o catalizador. El objetivo principal del uso de un soporte es lograr una dispersión óptima del o de los componentes activos. Sin embargo, en algunas reacciones el soporte no es inerte y el proceso general es en realidad una combinación de dos funciones catalíticas entre los componentes activos y el soporte. Los catalizadores soportados representan el mayor grupo de catalizadores heterogéneos y tienen una gran importancia económica, especialmente en la tecnología de la refinería y la industria química, son sistemas heterogéneos, en los que se aplican pequeñas cantidades de materiales activos sobre la superficie de sólidos porosos, principalmente inertes como óxidos de aluminio, MgO, TiO₂, ZrO₂, aluminosilicatos, zeolitas, carbón activado y cerámicas [110,104]. Los soportes puede tener otras virtudes valiosas, entre las que destacan: mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura, facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), mejorar las características mecánicas evitando la disgregación de las partículas. Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y alta área superficial. Esto es para que la relación entre área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando así la llegada a los centros activos. En los países industrializados el uso de los catalizadores favorece la generación de aproximadamente el 20 % del producto interno bruto (PIB). La implantación de nuevas tecnologías para la conversión de la energía o para la protección del ambiente también está relacionada con el uso de catalizadores [107].

Las principales razones para el uso de catalizadores soportados en la industria son reducir el costo, aumentar la actividad, la selectividad y la regenerabilidad del sistema catalítico. La elección del soporte catalítico apropiado para un componente activo particular es importante porque en muchas reacciones el soporte puede influir significativamente en la velocidad y en el curso de la reacción [104]. En la Tabla IX se muestran algunos de los soportes más importantes utilizados en la industria y sus aplicaciones.

Tabla IX. Soportes catalíticos más importantes y sus aplicaciones.

Soporte	Área superficial (m ² /g)	Aplicaciones
Alúmina γ -Al ₂ O ₃	160 a 300	craqueo, hidrogenación, deshidrogenación, metátesis
Alúmina α -Al ₂ O ₃	5 a 10	hidrogenación selectiva de acetileno; oxidación selectiva (óxido de etileno)
Aluminosilicatos	Arriba de 180	reacciones de craqueo, deshidrataciones, isomerizaciones, amoxidación
Sílica SiO ₂	200 a 1000	polimerización, hidrogenación, oxidación, reducción de NO _x
Titania TiO ₂	40 a 200	TiO ₂ sobre SiO ₂ : oxidación de o-xileno a ftálico anhídrido; V ₂ O ₅ /TiO ₂ oxidación selectiva
Carbón activado	600 a 1200	vinilación con acetileno, hidrogenación selectiva con catalizadores de metales nobles (química fina)
Arcillas	50 a 300	hidrogenación, condensación.
Zeolitas	300 a 600	procesamiento de la refinería, la catálisis bifuncional, síntesis orgánica
Monolitos de cordierita	30 a 200	soportes mecánicos: limpieza de los gases de escape de automóviles

II.6. Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés, X-ray diffraction) ha actuado como piedra angular de la ciencia del siglo XX. Su desarrollo ha impulsado la evolución de la ciencia en estado sólido y gran parte en la comprensión de los enlaces químicos. A finales de octubre de 1895, el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen descubrió los rayos-X pero no patentó su descubrimiento, lo que facilitó su aprovechamiento para una infinidad de aplicaciones tanto técnicas como científicas, esto le valió el premio Nobel en 1901. Se les dio el nombre de rayos-X debido a que su naturaleza hasta ese momento era desconocida. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos son invisibles y son mucho más penetrantes y fácilmente pueden pasar los objetos como el cuerpo humano, madera, piezas muy gruesas de metal, y otros objetos [113]. Los rayos-X son una radiación electromagnética con longitud de onda de 1 nm (rayos-X suaves) hasta 0.01 nm (rayos-X duros), con número de onda de $(1 \times 10^7$ a $1 \times 10^8)$ cm^{-1} y energía de (1.2396 a 124) keV, respectivamente, en donde 1 eV es equivalente a 1.602×10^{-19} J. El proceso de la generación de rayos-X comienza cuando un haz de electrones incide sobre el átomo, uno de esos electrones expulsa a otro del nivel K, dejando así un espacio vacío en ese orbital. Esto propicia que se origine un reajuste en los niveles externos; el electrón baja del nivel L al K, se emite una radiación llamada K_α (alfa), si el electrón viene desde la capa M, la radiación es K_β (beta) y cuando el electrón proviene desde la capa N, la radiación es K_γ (gamma) [114]. Este proceso se aprecia en la Figura 3, misma que representa un átomo con sus orbitales K, L, M y N así como la distancia escalada que existe entre ellos y el núcleo (K=0.53 Å, L=2.12 Å, M=4.76 Å, N=8.46 Å, O=13.22 Å, P=19.05 Å y Q=25.93 Å).

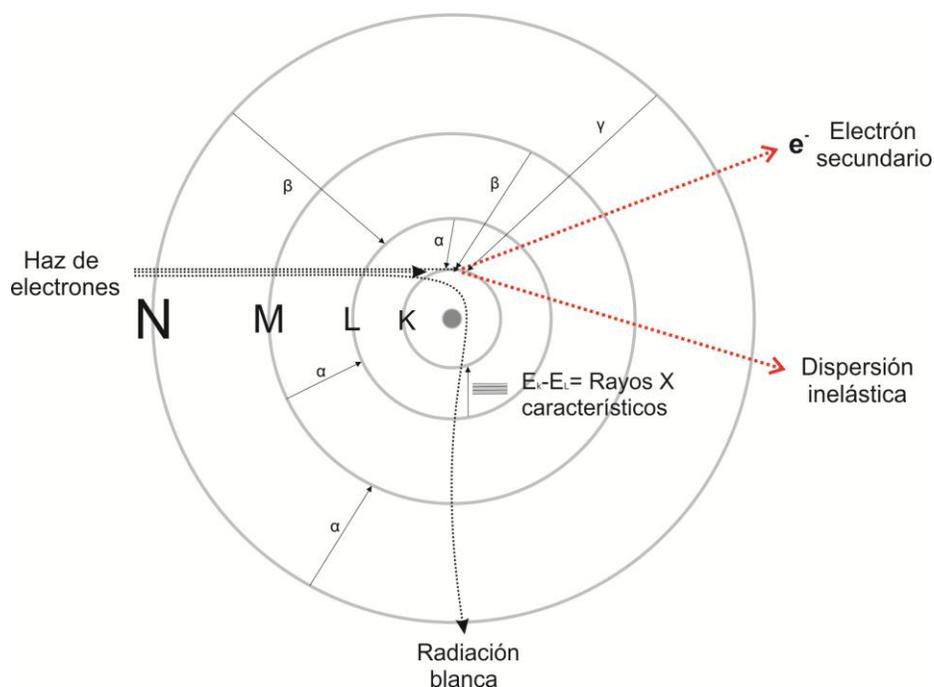


Figura 3. Proceso de la generación de rayos-X en un átomo con sus orbitales K, L, M y N, así como la distancia escalada que existe entre cada uno de ellos y el núcleo.

El fenómeno de difracción de rayos-X fue descubierto en 1912 por Max von Laue, Walter Fridrich y Paul Knipping. La difracción de rayos-X sirvió como herramienta para estudiar la estructura atómica de los cristales, provocando el desarrollo de numerosas técnicas de caracterización de materiales, se ha convertido en la primera prueba experimental y definitiva para la determinación de la estructura periódica de los cristales, ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente que son capaces de dispersar la onda y están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda, entonces la longitud de onda de los rayos-X debe ser del orden de las distancias interatómicas [115]. En la Figura 4a se muestran dos ondas con la misma longitud de onda y que permanecen en fase después de un fenómeno de dispersión se interfieren positivamente. Se dice que se refuerzan mutuamente y se suman sus amplitudes.

Existen otras relaciones de fases que no conducen al reforzamiento mutuo (figura 21b), donde la diferencia entre las longitudes de los caminos después de la dispersión es un número impar en semilongitudes de onda. Las ondas dispersadas no están en fase, las amplitudes se anulan entre sí o interfieren destructivamente, esto quiere decir que la onda resultante tiene amplitud cero, como se muestra en la Figura 4b [116]. Se hace incidir un haz de rayos-X con longitud de onda típicamente en el intervalo de (0.7 a 2) Å sobre una muestra sólida, el mismo que es difractado por las fases cristalinas. La intensidad de los rayos-X difractados se mide en función del ángulo de difracción 2θ y la orientación del espécimen, el patrón de difracción generado es utilizado para identificar las fases cristalinas presentes en el material y medir sus propiedades estructurales [115].

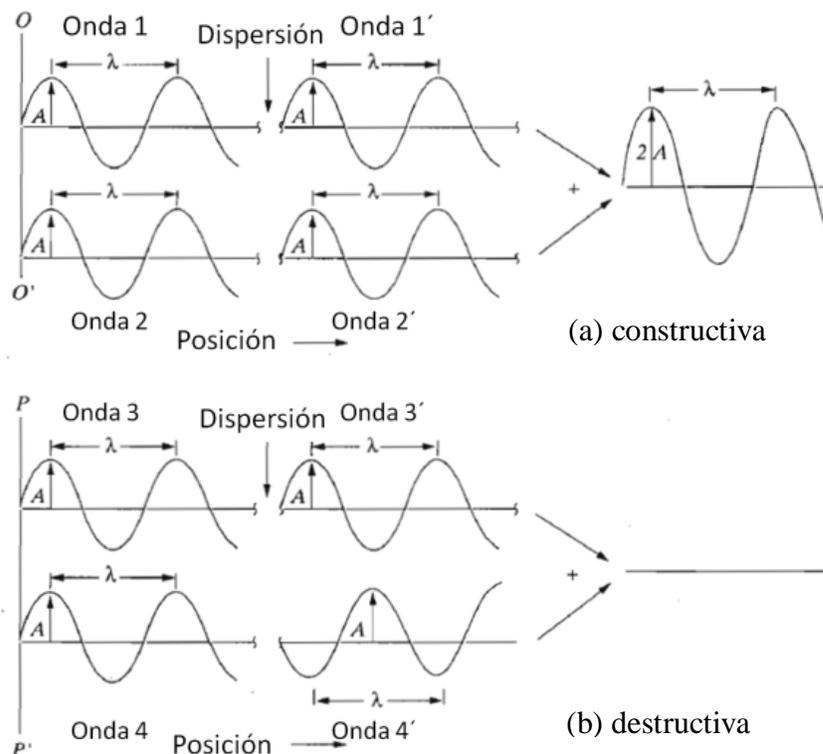


Figura 4. Diferencia entre la relación de fases en las ondas

II.7. Microscopía electrónica de barrido

El origen de la microscopía surge de la necesidad del hombre por observar los detalles imperceptibles para el ojo humano. Anton van Leeuwenhoek fue el primero en realizar importantes observaciones con microscopios simples fabricados por él mismo. La resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, en este caso la luz visible, cuya longitud de onda oscila entre (400 y 700) nm. Los microscopios electrónicos de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) pueden tener una resolución puntual del orden de 1 nm y pueden amplificar 2×10^5 veces [116]. Este microscopio es uno de los instrumentos más utilizados para el análisis morfológico de los materiales sólidos. Su fundamento se basa en incidir un haz de electrones sobre el material en condiciones de vacío menor de 10^{-4} Pa, esto para evitar así que los electrones colisionen con las moléculas de aire. Este haz de electrones está acelerado por una diferencia de potencial que va típicamente desde (1 a 30) keV. Cuando el haz incide sobre la muestra se produce una gran variedad de señales de respuesta a dicho estímulo (Figura 5) como luz visible, electrones secundarios y retrodispersados, rayos-X característicos y de Bremsstrahlung, calor, etc. Para poder ver cada una de estas señales producidas es necesario tener un detector apropiado. Lo más común es tener un detector de electrones secundarios para producir una imagen, junto con un espectrómetro por dispersión de energía de rayos-X, con lo que se obtiene un análisis químico cualitativo y cuantitativo [117,118]. El método de formación de la imagen se realiza barriendo el haz sobre la muestra de forma puntual, verificando cuántos electrones secundarios recibe el detector. El haz de emisión se va moviendo y se toma de nuevo cuánta intensidad se registró en el detector. Este proceso de barrido se repite por toda el área de interés punto a punto, así se obtendrán las intensidades que se proyectan en el monitor como intensidades. Para poder

observar las muestras aparte de estar en condiciones de vacío, deben ser anhidras y conductoras de electricidad. Cuando se quieren observar metales aislantes o muestras biológicas es necesario cubrirlos con una capa conductora, usualmente oro, si se desean obtener imágenes de mejor calidad. En la Tabla X se pueden ver una comparativa entre los parámetros de los microscopios más comunes [119].

Tabla X. Comparación de parámetros en los microscopios más comunes: óptico, electrónico de barrido y electrónico de transmisión.

Parámetro	Microscopio óptico	Microscopio electrónico de barrido	Microscopio electrónico de transmisión
Emisión	Luz	Electrones	Electrones
Medio	Atmosférico	Vacío < 10^{-4} Pa	Vacío < 10^{-5} Pa
Resolución	200 nm	4 nm	0.17 nm
Método de contraste	Absorción / reflexión	Electrones secundarios	Dispersión/Fase
Lentes	Vidrio	Campo magnético	Campo magnético
Profundidad de campo	250 nm	0.4 nm	9 nm
Método de amplificación	Cambio de lentes	Ancho de barrido	Cambio de corriente
Grosor de la muestra	< 500 nm	< 500 nm	< 50 nm
Preparación	Montar sobre el portaobjetos de tal forma que translúcido a la luz de la lámpara	Recubrir la muestra con una capa metálica y barrer su superficie con electrones enviados desde un cañón	Cada rama de investigación tiene sus propios métodos específicos de preparación del espécimen

II.8. Espectroscopía por dispersión de energía

Durante la década de los 60's en el laboratorio de Lawrence Berkeley se desarrolló un detector a base de semiconductor (silicio) que puede separar un haz de rayos-X de acuerdo a la energía (no a la longitud de onda); esta técnica se llama, espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés, Energy Dispersive Spectroscopy), aunque en diversos textos puede encontrarse también como EDXRS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), EDX (Energy Dispersive X-Ray) o XDS (X-Ray Dispersive Spectroscopy). A pesar de que la técnica EDS está limitada para el análisis elemental de ciertas muestras, se ha convertido en una poderosa herramienta para el análisis rápido y preciso de una amplia variedad de materiales, impulsando así el desarrollo de la ciencia y tecnología contemporáneas [119]. Se utiliza en el análisis químico de materiales, se fundamenta en el espectro de rayos-X emitido por una muestra sólida al ser bombardeada con un haz de electrones. Se utiliza en conjunción con la microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que el haz de electrones que utiliza el microscopio de barrido propicia la generación de rayos-X característico a partir de los átomos en la superficie. Un espectro típico de dispersión de energía contiene señales que son características de cada elemento químico presente en la muestra. Además del análisis elemental, ésta técnica puede aportar información como: (1) análisis cuantitativo utilizando estándares conocidos con estructura y composición similar a la muestra desconocida, (2) análisis de la línea de perfil que proporciona gráficas de la concentración relativa para cada elemento en cada posición de la línea y (3) mapeo elemental que mide la intensidad de los rayos-X en la relación a la posición lateral en la superficie de la muestra [120]. En EDS la muestra es estimulada con un haz de electrones dentro de un microscopio de barrido para producir los rayos-X característicos de cada átomo, el haz de electrones que incide sobre la muestra produce una

gran variedad de señales de respuesta a dicho estímulo (Figura 5) entre ellos los fotones de rayos-X [121]. La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad de que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor, esto porque la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar por la energía de cada fotón, cuál es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo) y por el número de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo) [118].

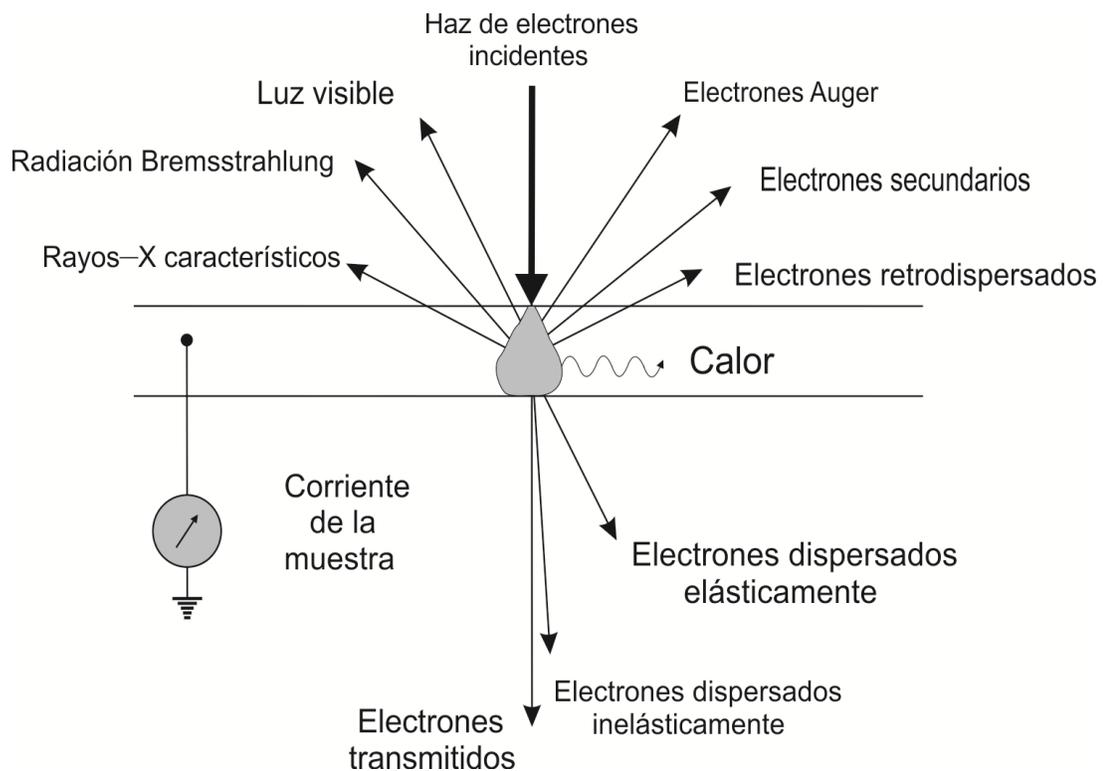


Figura 5. Tipos de interacción de un haz de electrones sobre una muestra [116].

II.9. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

La cromatografía es una técnica física de separación, basada en el principio de retención selectiva para separar y cuantificar componentes en mezclas complejas. Al acoplar esta técnica a la de espectrometría de masas se complementan, identificando los componentes separados, los cuales producen un espectro de masas, único para cada componente. Estas técnicas acopladas son sensibles y selectivas para compuestos orgánicos en mezclas o sustancias puras, se pueden identificar componentes desconocidos, cuantificar los conocidos y obtener información estructural.

La cromatografía de gases-masas es una técnica que combina la capacidad de separación que presenta la cromatografía de gases con la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de masas. Esta combinación permite analizar y cuantificar compuestos trazas en mezclas complejas con un alto grado de efectividad [117-119].

El primer componente del espectrómetro de masas es la entrada de muestra que lleva la muestra del entorno del laboratorio (1 atm) a la presión más baja del espectrómetro de masas. La entrada de muestra conduce a la fuente de iones donde las moléculas de la muestra se transforman en iones en fase gaseosa. Los iones son acelerados por un campo electromagnético. A continuación, el analizador de masa separa los iones de muestra en función de su relación masa-carga (m/Z). Luego, el detector cuenta los iones y la señal es registrada y procesada por el sistema de datos, típicamente una computadora. La salida del sistema de datos es el espectro de masas, un gráfico que muestra la cantidad de iones detectados en función de su relación m/Z [120].

Esta técnica de identificación se aplica en diversos campos, tales como: Medio ambiente, forense, alimentos, análisis de materiales, industria química, investigación y desarrollo, petroquímica, industria farmacéutica y cosmética, energía y combustibles, principalmente.

En su forma más simple, el espectrómetro de masas tiene cinco componentes que se pueden observar en la Figura 6.

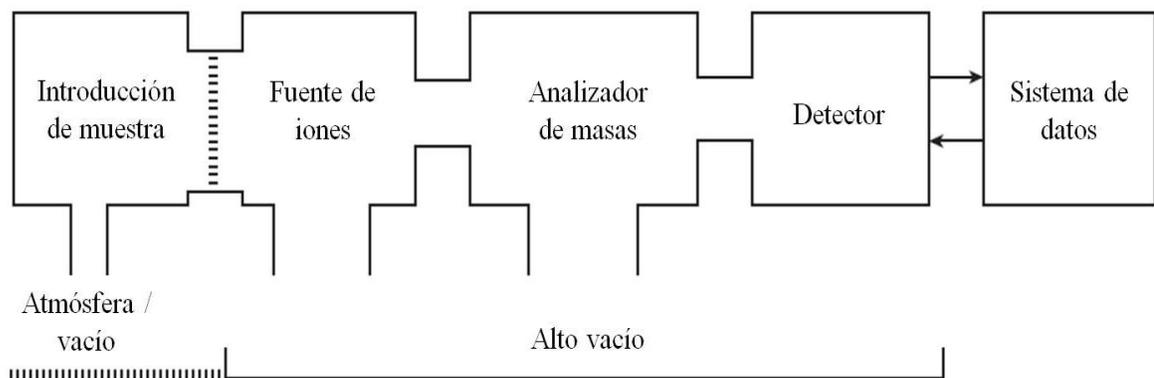


Figura 6. Componentes y proceso que sigue un espectrómetro de masas

Algunas aplicaciones concretas son: análisis medioambientales de sólidos, líquidos y gases [121], análisis de pesticidas y herbicidas [122], análisis de alimentos [123], análisis de aceites esenciales [124], saborizantes y fragancias [125], análisis de moléculas de interés bioquímico como por ejemplo ácidos grasos [126], análisis de productos derivados del petróleo [127], análisis de solventes [128], análisis de aire y gases [129], análisis de moléculas de interés farmacéutico [130], entre otros.

II.10. Espectroscopia de radiación infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés Fourier-transform infrared spectroscopy) es una técnica basada en la determinación de la interacción entre una radiación IR y una muestra que puede ser sólida, líquida o gaseosa. Mide las frecuencias a las que absorbe la muestra, y también las intensidades de estas absorciones. Esta técnica está basada en los principios de la espectroscopía molecular. Esta área de amplio alcance en física y química cubre una gran cantidad de técnicas experimentales, algunas de las cuales se encuentran en otras pruebas del análisis de lubricantes y otras que son tan sofisticadas que sólo son de importancia en los laboratorios de investigación.

Un espectrómetro infrarrojo funciona 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 4000 cm^{-1} hasta 600 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. Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra.

Las frecuencias son útiles para la identificación de la composición química de la muestra debido al hecho de que los grupos funcionales químicos son responsables de la absorción de radiación a diferentes frecuencias. La concentración del componente puede determinarse en función de la intensidad de la absorción. El espectro es un gráfico bidimensional en el que los ejes están representados por la intensidad y la frecuencia de absorción de la muestra [131].

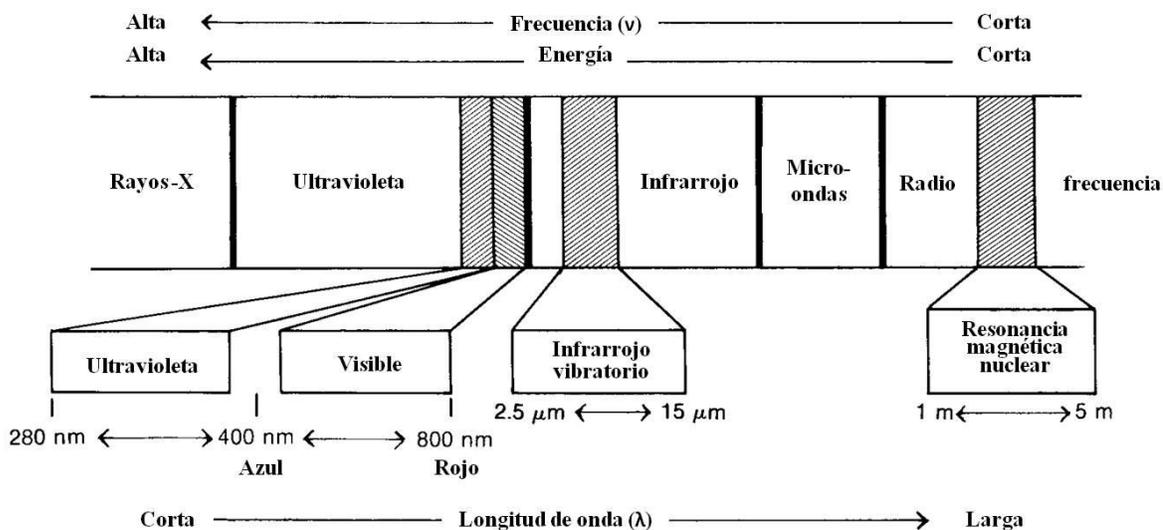


Figura 7. Sección del espectro electromagnético que muestra en que parte se encuentra el infrarrojo vibratorio y su relación con otros tipos de radiación.

Al igual que con otros tipos de absorción de energía, las moléculas se excitan a un estado de mayor energía cuando absorben la radiación infrarroja. La absorción de la radiación infrarroja es, como otros procesos de absorción, un proceso cuantificado. Una molécula absorbe solo frecuencias seleccionadas (energías) de radiación infrarroja. La absorción de radiación infrarroja corresponde a cambios de energía del orden de 8 a 40 kJ / mol. La radiación en este rango de energía corresponde al rango que abarca las frecuencias vibratorias de estiramiento y flexión de los enlaces en la mayoría de las moléculas covalentes [116].

Este tipo de análisis tiene diversas aplicaciones en distintos ámbitos como en el medio ambiente [132], en la industria de los alimentos [133], en medicina forense [134], en la industria farmacéutica [135], caracterización e identificación de polímeros [136], como herramienta en el control de calidad de algunos productos [137], en la agricultura [138,139], entre otros.

III. EXPERIMENTAL

III.1. Materiales

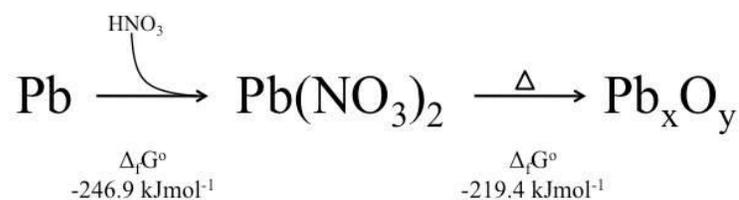
El plomo utilizado para como reactivo de partida para los materiales catalíticos como lo son los óxidos, así como su precursor el nitrato de plomo, proviene de las terminales de baterías de plomo-ácido. El nitrato de plomo es preparado con plomo residual y ácido nítrico 15.7 M (Aldrich 225711). Además, se realizó un tratamiento térmico posterior de nitrato de plomo para obtener los materiales de óxido de plomo, en el rango de temperatura de 500 a 800 °C. El polietileno de baja densidad utilizado como precursor para la obtención de los hidrocarburos líquidos se obtuvo de bolsas de plástico transparente comerciales de la marca Ziploc®, SC Johnson (879593). Los catalizadores utilizados para la descomposición de LDPE son los PbO sintetizados en este trabajo experimental; α -PbO, β -PbO y una mezcla de ambos, sintetizados previamente. El material de vidrio utilizado para el tratamiento térmico es de la marca Pyrex® con conexiones 24/40.

III.2. Síntesis de catalizadores

III.2.1 Síntesis de nitrato de plomo

La síntesis de nitrato de plomo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ se realiza al hacer reaccionar plomo metálico que proviene de residuos sólidos urbanos, específicamente de las terminales de baterías (acumuladores) de automóviles, con ácido nítrico (Aldrich 225711) en una relación molar [1:4] en ese orden, dentro de un matraz Erlenmeyer de 250 mL, este proceso apoyado con agitación magnética para facilitar la disolución de plomo. El proceso se lleva a cabo hasta observar la precipitación de un sólido blanco. El producto se extrae del matraz y se seca a 110 °C durante 1 h, obteniendo así el $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$.

A continuación se muestra la reacción general para la obtención del nitrato de plomo y los óxidos de plomo a partir del plomo residual:



III.2.2 Síntesis de óxidos de plomo

Los óxidos de plomo Pb_xO_y (donde $x= 1, 12$ e $y= 1, 19$) se sintetizan colocándose 23 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en una canoa de porcelana (12 mL, VWR Cat. No. 89037-984), esta y su contenido se introduce dentro de un tubo de cuarzo (1 x d= 90×2.54 cm) para colocarse en el interior de un horno eléctrico tubular en posición horizontal Lindberg Blue/M. Por el interior del tubo de cuarzo se alimenta un flujo continuo de aire a $60 \text{ cm}^3/\text{min}$, el horno se programa para incrementar a una velocidad de $0.7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ la temperatura de reacción a intervalos de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ desde $500 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h por cada experimento. En la Figura 8 se observa el sistema utilizado para la síntesis de los óxidos de plomo a partir del nitrato de plomo sintetizado previamente.

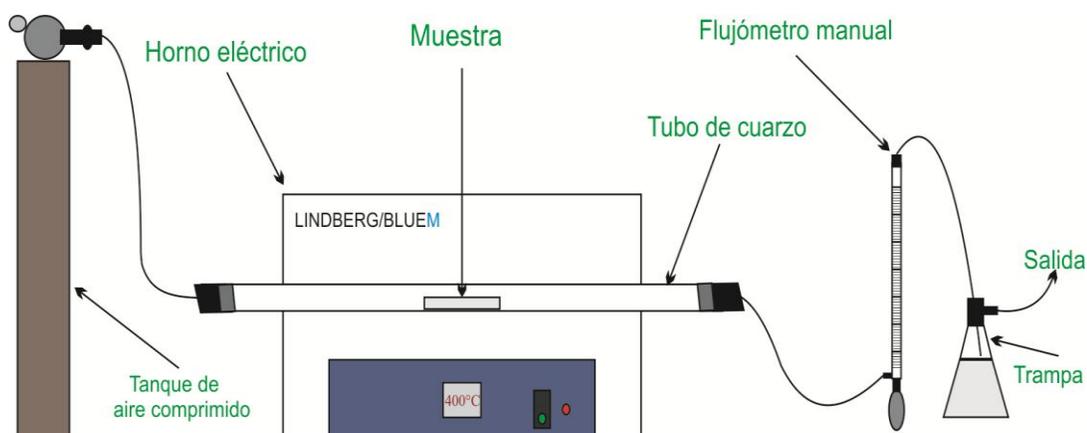


Figura 8. Sistema de reacción utilizado para la síntesis de los óxidos de plomo

III.3. Descomposición del PEBD

Se probó la actividad catalítica de los materiales sintetizados a base de plomo en la descomposición del polietileno de baja densidad. Para la descomposición del PEBD se mezclan 10 g del plástico con 1.0 g del catalizador sintetizado previamente. La mezcla se coloca en un matraz bola de vidrio Pyrex® con capacidad de 500 mL que está conectado a través de un adaptador-condensador a otro matraz encargado de coleccionar los productos líquidos de la reacción. La reacción comienza al calentar con un mechero el matraz que contiene la mezcla PEBD-CAT durante 1 h. Al paso de unos minutos de haber comenzado la reacción, el PEBD comienza a fundirse y a entrar en contacto con el catalizador. Posteriormente se generan vapores que pasan por el adaptador, condensan y llegan al matraz colector ya en fase líquida. El proceso se repite exactamente igual con cada uno de los materiales sintetizados previamente (ver sección III.2.2). Los productos líquidos se coleccionan, envasan y etiquetan para su posterior análisis por FT-IR y GC/MS así como la medición de octanaje y calor de combustión.

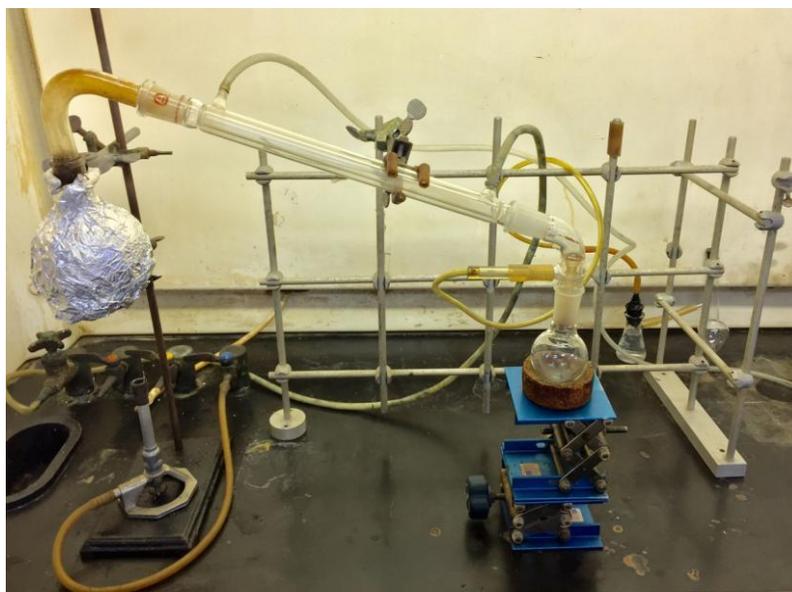


Figura 9. Sistema de reacción utilizado para la descomposición del PEBD

III.4. Caracterización de los productos de reacción

III.4.1 Difracción de rayos-X

Los patrones por XRD de los materiales sintetizados, se obtuvieron empleando un difractómetro de rayos-X para polvos Phillips, modelo X'pert MPD, con una fuente de radiación proveniente de la línea $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda = 0.15406 nm. El voltaje y corriente de operación son de 40 kV y 40 mA respectivamente. La muestra en polvo se dispersa sobre un portamuestra de SiO_2 que se inserta dentro del difractómetro manteniendo una posición fija mientras el detector y la fuente de rayos-X se mueve en un rango de 2θ de 10° a 80° con una velocidad de $0.03^\circ/\text{s}$. El tamaño de cristal (D) se calcula utilizando el pico más intenso de los difractoramas usando el método de Scherrer [140,141]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

donde D es tamaño promedio de cristal, λ es longitud de onda $\text{Cu K}\alpha$ (1.5406 Å), β es ancho medio de la intensidad máxima (FWHM) y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

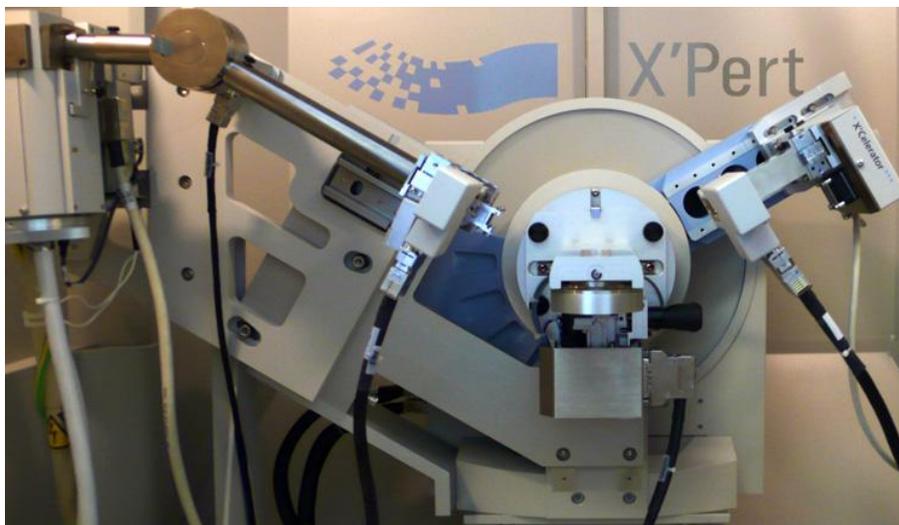


Figura 10. Difractómetro de rayos-X para polvos Phillips, modelo X'pert MPD

III.4.2 Microscopía SEM y análisis por EDS

La morfología de los materiales sintetizados se determinó por microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM, Scanning Electron Microscope) en un microscopio JEOL modelo JSM-5300, mientras que la composición elemental se determina por espectroscopía de dispersión de energía (por sus siglas en inglés EDS, Energy Dispersion Spectrometry) con el detector EDAX SuperDry II que viene como accesorio en el mismo microscopio. La muestra se monta sobre una cinta de carbono en un portamuestra cilíndrico de 10 mm de diámetro por 10 mm de alto. El portamuestra y su contenido se introducen a la cámara de vacío donde se realiza el análisis correspondiente.



Figura 11. Microscopio JEOL modelo JSM-5300 y detector EDAX SuperDry II

III.4.3 Análisis por FT-IR

Los espectros por radiación infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de los productos líquidos obtenidos en la descomposición del polietileno de baja densidad, se obtuvieron con ayuda del espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum GX que trabaja a una frecuencia de 50/60 Hz, con un voltaje de 100-120/220-440 V y una corriente de 1.7/0.8 A. Cuenta con un detector que va desde los 10,000 hasta los 400 cm^{-1} y una resolución de 0.3 cm^{-1} . Para la medición de las muestras el equipo se debe calibrar previamente y optimizar la energía del haz. De igual forma se debe indicar por medio del software del equipo el rango en el que se requiere realizar la lectura, que en el caso de muestras por ser hidrocarburos se optó por establecer que fuera en un número de onda desde los 4000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} . Una vez optimizados los datos de lectura se corre un blanco y finalmente se montan las muestras para su análisis.



Figura 12. Espectrómetro de radiación infrarroja con transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo Spectrum GX

III.4.4 Análisis por GC/MS

El análisis espectral por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS) se determinó con ayuda del cromatógrafo de gases Thermo Scientific™ TRACE™ 1310 con una columna modelo TG-SQC con longitud de 30 metros, diámetro interno de 0.25 mm, una película con un espesor de 0.25 μm , una temperatura máxima de operación de 330/350 C, una rampa de 40 C/min, tiempo de espera de 1 a 10 minutos, temperatura de transferencia de 250 C, temperatura de fuente de iones de 240 C y con un modo de ionización de tipo impacto electrónico (por sus siglas en inglés EI, electronic impact). El gas que se utiliza para la ionización química es metano con un flujo de 1 mL/min. Las muestras debidamente etiquetadas se prepararon en dimetil cetona al 0.5 % de muestra y se montaron al carrusel del equipo para su análisis.



Figura 13. Espectrómetro de masas (GC/MS) Thermo Scientific™ TRACE™ 1310

III.4.5 Medición de octanaje

La medición de índice de octano de los productos líquidos obtenidos de la descomposición del polietileno de baja densidad se determinó con ayuda del octanómetro portátil modelo OKTNC-2 mediante el método de inmersión. Para la medición, se colocan 80 mL de líquido en una probeta de 100 mL. El octanómetro se enciende. Una vez encendido se debe esperar unos segundos hasta que se escuche un pitido. Posteriormente se inserta el octanómetro en la probeta para hacer contacto con la muestra líquida. Después de alrededor de 15 segundos el dispositivo realiza un pitido nuevamente, esto quiere decir que la medición del número de octano fue realizada por lo que se procede a observar el número indicado en el indicador analógico. Una vez que se realiza la medición, el octanómetro se apaga, se retira, se limpia y se seca.



Figura 14. Octanómetro portátil modelo OKTNC-2 utilizado para la medición del octanaje en los productos líquidos obtenidos en la descomposición del PEBD

III.4.6 Medición de la capacidad calorífica (ΔH_c)

La capacidad calorífica (ΔH_c) de las muestras líquidas obtenidas de la descomposición del PEBD como de la gasolina comercial de 91 octanos (GC-91) se determinó utilizando un calorímetro de bomba de oxígeno de la marca Parr instrument company, Inc. El calorímetro consiste en un recipiente adiabático formado por una cubeta metálica con un volumen conocido de agua (2000 mL), dentro del cual se introduce la cámara de reacción (bomba calorimétrica). Dentro de la cámara de reacción, se quemará un peso determinado de la sustancia. Se suministra oxígeno a la cámara de reacción a una presión de 35 a 40 atm. Posteriormente, usando electrodos y un cable de ignición (10 cm de longitud), la mezcla se enciende. El calor generado por la reacción eleva la temperatura del agua que se mantiene en agitación constante con el fin de homogeneizar la temperatura en todos sus puntos. En base a este aumento de temperatura y la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura del calorímetro en un grado con su contenido, se puede calcular la capacidad calorífica (ΔH_c). Para determinar el ΔH_c del calorímetro se utiliza una sustancia estándar con capacidad calorífica conocida, la del ácido benzoico (ΔH_{BA}). Se pesa exactamente 1.0 g de ácido benzoico, se hace reaccionar para medir el cambio de temperatura y así poder calcular la capacidad calorífica del equipo por la ecuación 2.

$$\mathbf{W} = \frac{\mathbf{q}}{\Delta T} = \frac{\mathbf{m}_{BA} \cdot \Delta H_{BA} + \mathbf{l} \cdot \mathbf{e}}{\Delta T} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

dónde: \mathbf{W} = capacidad calorífica del sistema, \mathbf{q} = calor, ΔT = cambio de temperatura del sistema, \mathbf{m}_{BA} = masa del ácido benzoico, ΔH_{BA} = entalpía del ácido benzoico, \mathbf{l} = Longitud quemada del alambre, $\mathbf{e} = \Delta H$ del alambre de ignición (2.3 cal/cm).

Por su parte ya conociendo la capacidad calorífica del equipo, se puede llegar a calcular el ΔH_c de la muestra por medio de la ecuación 3.

$$\Delta H_c = \frac{W \Delta T - l e}{m} \quad (\text{Ecuación 3})$$

dónde: ΔH_c = calor de combustión de la muestra, W = capacidad calorífica del sistema, ΔT = cambio de temperatura del sistema, l = la longitud quemada del alambre, $e = \Delta H$ del alambre de ignición (2.3 cal/cm), y m = masa de la muestra.



Figura 15. Calorímetro de bomba de oxígeno de la marca Parr instrument company, Inc., utilizado para medir en calor de combustión en los productos líquidos obtenidos en la descomposición del PEBD.

IV. RESULTADOS

IV.1. Difracción de rayos-X

La identificación de la fase del plomo utilizado como precursor en la parte experimental y de los materiales sintetizados que fueron empleados como catalizadores en la descomposición del PEBD, se realizó por XRD. En la Figura 16 se presentan nueve patrones de XRD experimentales y cinco de referencia (Apéndices 1-5). Los difractogramas experimentales corresponden el plomo metálico utilizado como precursor, al nitrato de plomo sintetizado químicamente y a los materiales a base de plomo obtenidos mediante tratamiento térmico variando la temperatura en intervalos de 50 C desde 500 C hasta 800 C.

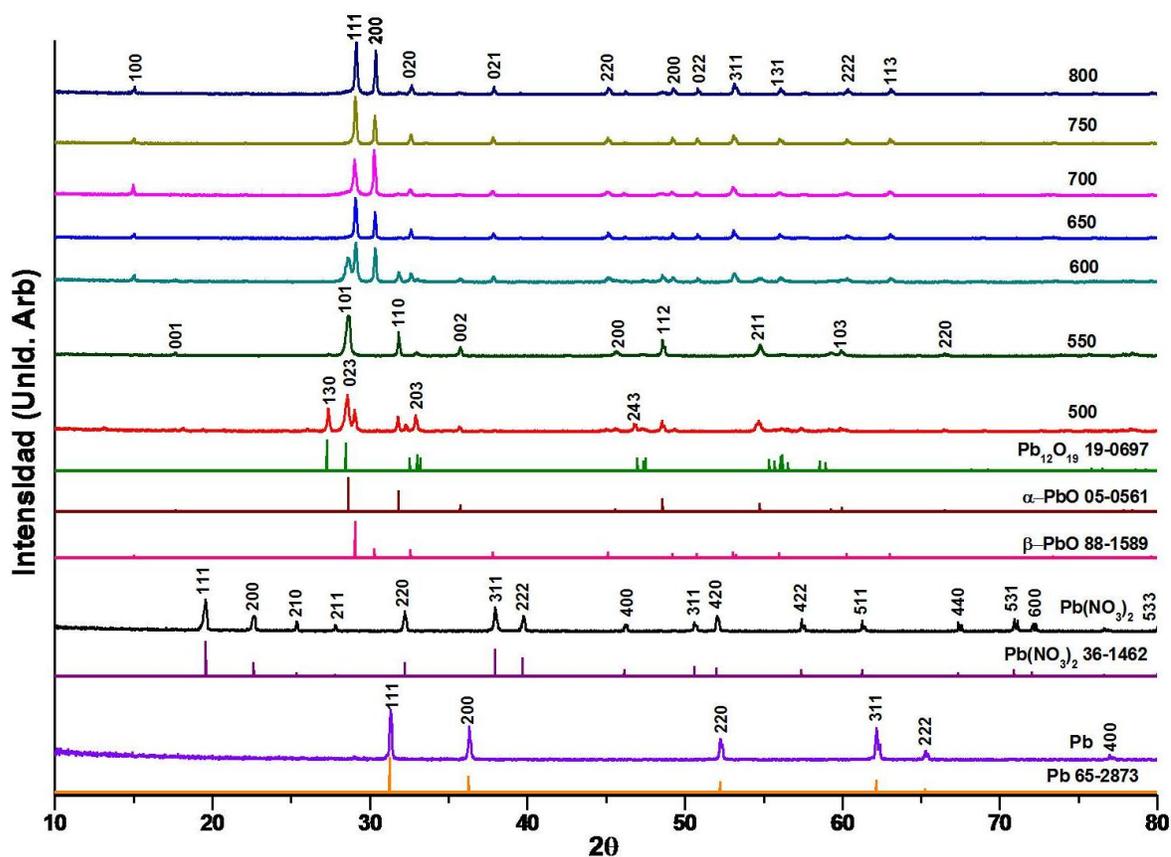


Figura 16. Patrones de XRD de los materiales sintetizados a base de plomo, así como las referencias de Pb (JCPDS 65-2873), Pb(NO₃)₂ (JCPDS 36-1462), α-PbO (JCPDS 05-0564), β-PbO (JCPDS 88-1589) y Pb₁₂O₁₉ (JCPDS 19-0697).

IV.2. Micrografías por SEM

El análisis de la superficie del plomo utilizado como precursor en la parte experimental, del nitrato de plomo y de los materiales sintetizados que fueron empleados como catalizadores en la descomposición del PEBD, se realizó por SEM. En las Figuras 17 y 18 se aprecian micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido con magnificaciones que van desde 750X hasta 1500X dependiendo procesar y producir la imagen superficial de los materiales.

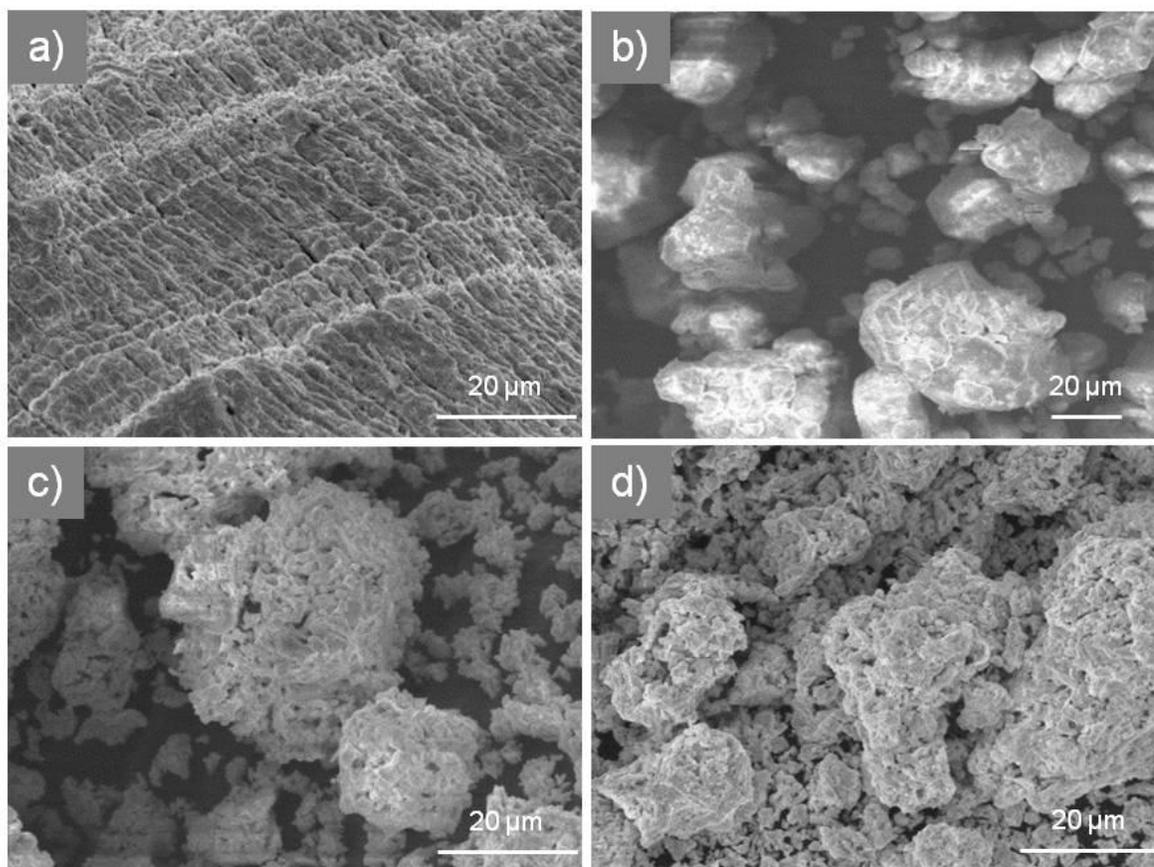


Figura 17. Micrografías determinadas por SEM de: a) plomo metálico utilizado como precursor con aumento de 1500X, b) nitrato de plomo sintetizado a partir del plomo metálico con aumento de 750X, c) óxido de plomo sintetizado a 500 C con aumento de 1500X y d) óxido de plomo sintetizado a 550 C con aumento de 1500X.

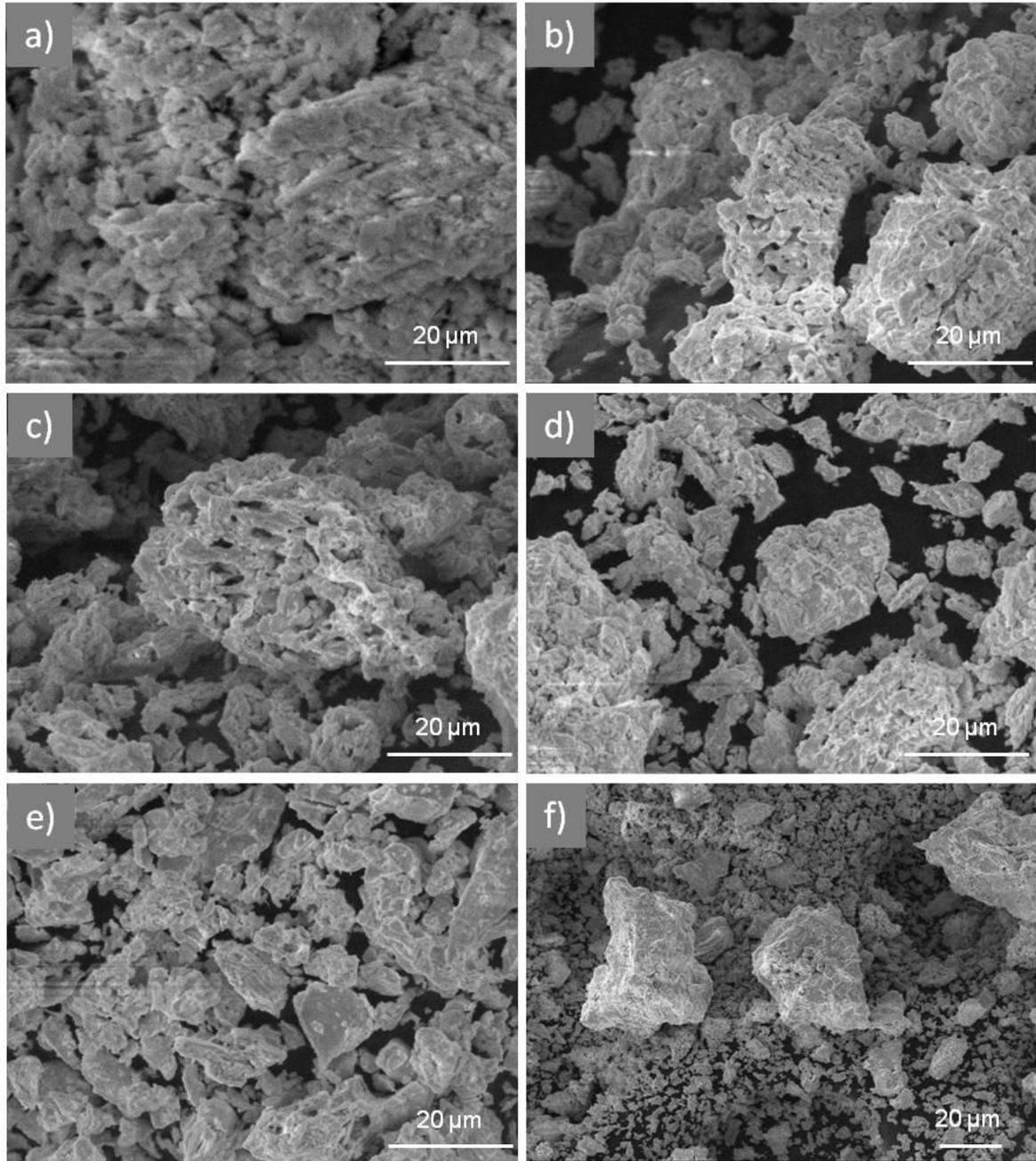


Figura 18. Micrografías determinadas por SEM de: a) óxido de plomo sintetizado a 600 C aumentado 1500X, b) óxido de plomo sintetizado a 650 C con aumento de 1500X, c) óxido de plomo sintetizado a 700 C aumentado 1500X, d) óxido de plomo sintetizado a 750 C aumentado 1500X, e) óxido de plomo sintetizado a 800 C aumentado 1500X y f) óxido de plomo sintetizado a 800 C pero aumentado 750X.

IV.3. Análisis por EDS

El análisis elemental del plomo utilizado como precursor en la parte experimental y de los materiales sintetizados que fueron empleados como catalizadores en la descomposición del PEBD, se realizó por EDS. En la Figura 19 se presentan nueve espectros por EDS corresponden al plomo metálico utilizado como precursor, al nitrato de plomo sintetizado químicamente y a los materiales a base de plomo obtenidos mediante calcinación variando la temperatura en intervalos de 50 C desde 500 C hasta 800 C.

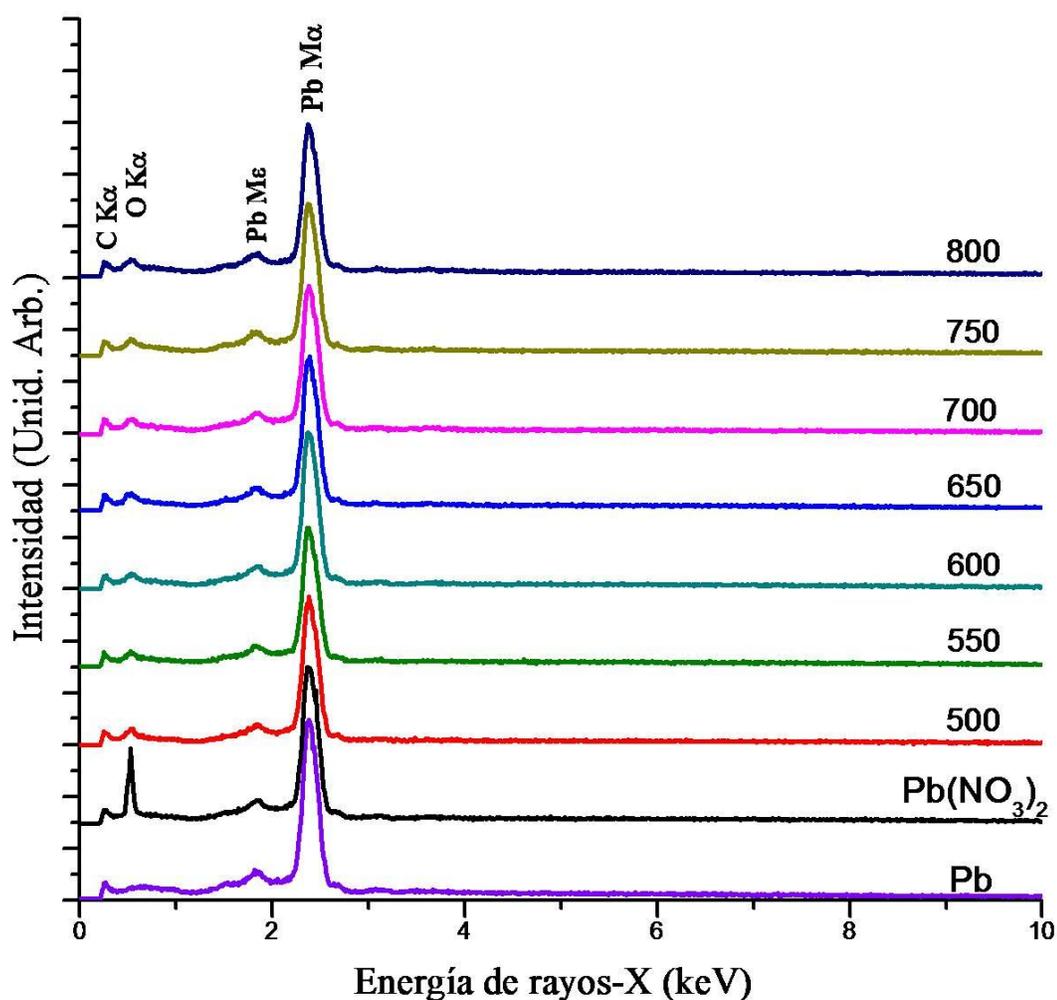
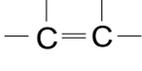
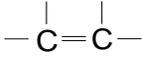


Figura 19. Espectros por EDS del plomo metálico, nitrato de plomo y los óxidos de plomo obtenidos a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C

IV.4. Análisis por FT-IR

Se analizó por FT-IR de los líquidos obtenidos en la descomposición del PEBD utilizando los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C, la gasolina comercial de 91 octanos (GC-91) y el PEBD sin ningún tipo de tratamiento. En la Figura 20 se presentan los espectros y en la Tabla XI los datos más importantes de los mismos.

Tabla XI. Datos del análisis de los espectros por FT-IR de: gasolina de 91 octanos, del PEBD y de los productos líquidos obtenidos usando como catalizadores los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C

v exp. cm ⁻¹	v reportado cm ⁻¹	Intensidad	Enlace	Tipo de vibración
3078.6	3095–3010	w		Estiramiento sp ²
2960.2	2962	s	—CH ₃	Estiramiento asimétrico
2926.9	2926	s		Estiramiento asimétrico
2855.7	2853	s	—CH ₃	Estiramiento simétrico
1641.3	1660–1600	m		Conjugación con carbonilo
1463.1	1465	m		Flexión
1376.6	1450–1375	m	—CH ₃	Flexión
968.3	990–960	w		Flexión FDP
910.3	930–900	m	=CH ₂	Flexión FDP
888.3	1000–650	st		Flexión FDP
720.1	720	w		Cadena larga

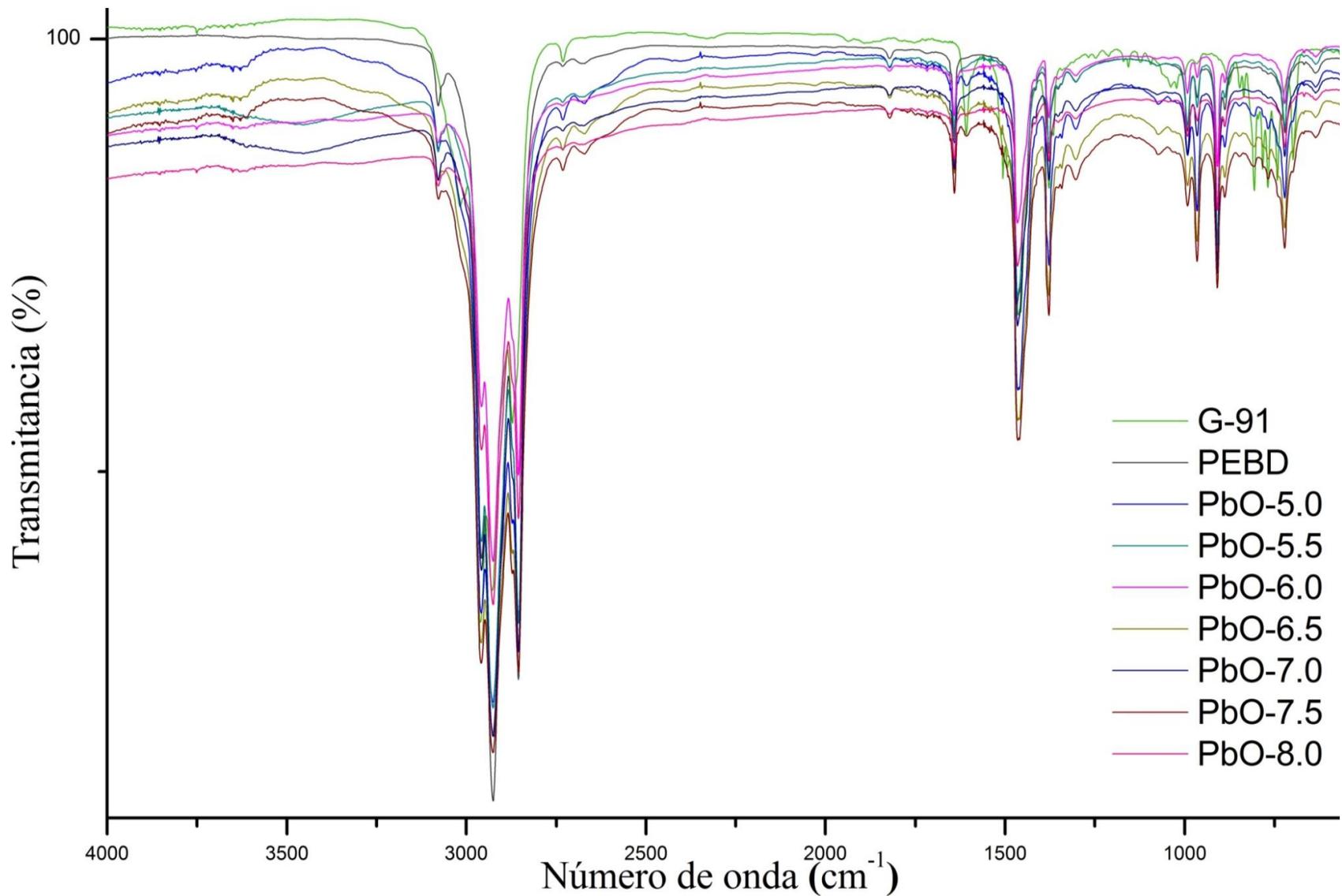


Figura 20. Espectros por FT-IR de: **gasolina de 91** octanos, del **PEBD** sin ningún tipo de tratamiento y de los productos líquidos obtenidos en la descomposición del PEBD usando como catalizadores los materiales sintetizados a **500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C.**

IV.5. Análisis por GC/MS

Por medio de los datos obtenidos mediante el análisis por cromatografía de gases acoplado a masas (Apéndices 6 -12) se pudo realizar la Tabla XII, que permite comparar ion molecular, fórmula condensada del ion común y longitud de las cadenas hidrocarbonadas entre los distintos productos obtenidos en la descomposición del PEBD utilizando los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C, la gasolina comercial de 91 octanos (GC-91) y el PEBD sin ningún tipo de tratamiento.

Tabla XII. Datos calculados del análisis de GC/MS de los productos líquidos obtenidos usando como catalizadores los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C, sin catalizador, gasolina comercial de de 91 octanos (GC-91) y del PEBD

Catalizador utilizado	M ⁺ m/Z (Da)	Fórmula condensada	Rango de la cadena
PbO 500	85.12	C ₆ H ₁₃	C ₆ – C ₂₀
PbO 550	98.13	C ₇ H ₁₄	C ₇ – C ₁₇
PbO 600	98.17	C ₇ H ₁₄	C ₅ – C ₁₅
PbO 650	106.10	C ₈ H ₁₀	C ₇ – C ₁₂
PbO 700	111.29	C ₈ H ₁₅	C ₈ – C ₂₁
PbO 750	126.11	C ₉ H ₁₈	C ₉ – C ₂₂
PbO 800	141.48	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ – C ₁₈
Sin catalizador	341.86	C ₂₅ H ₄₁	C ₁₆ – C ₃₅
Gasolina verde	106.10	C ₈ H ₁₀	C ₅ – C ₁₁
PEBD sin tratamiento	50.000	(C ₂ H ₄) _n	C _{35,000} – C _{40,000}

IV.6. Medición de la capacidad calorífica (ΔH_c) y octanaje

Se realizó la medición de la capacidad calorífica (ΔH_c) y octanaje de los líquidos obtenidos en la descomposición del PEBD utilizando los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C, de la gasolina comercial de 91 octanos (GC-91) y el PEBD al ser tratado únicamente por tratamiento térmico, es decir sin catalizador. En la Tabla XIII se muestra la comparativa entre los valores de cada uno de los productos, la gasolina que se tomó como referencia y los valores altos y bajos reportados en la literatura [142,143].

Tabla XIII. Valores de (ΔH_c) y octanaje de los productos líquidos obtenidos usando como catalizadores los materiales sintetizados a 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 C, sin catalizador, gasolina comercial de 91 octanos (GC-91) y valores reportados.

Catalizador utilizado	ΔH_c kcal/g	Octanaje
PbO 500	10.4770	91
PbO 550	10.5158	91
PbO 600	10.7438	90
PbO 650	10.7459	90
PbO 700	10.7485	90
PbO 750	10.7511	89
PbO 800	10.7578	89
Sin catalizador	10.3821	89
GC-91	10.7076	82
Valor bajo reportado	10.3770	87
Valor alto reportado	11.1140	92

V. DISCUSIÓN

V.1. Difracción de rayos-X

La Figura 16 muestra los patrones XRD de plomo residual (Pb), nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), óxidos de plomo sintetizados en el rango de 500°C a 800°C ; asignado como 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800, así como sus referencias JCPDS 65-2873 (Pb), 36-1462 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), 19-0697 ($\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$), 05-0561 ($\alpha\text{-PbO}$) y 88-1589 ($\beta\text{-PbO}$) [144]. El patrón Pb presenta similitudes muy notorias a la referencia para el plomo JCPDS 65-2873 [144], por lo que asume que pertenece a plomo metálico. Al comparar el patrón del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ experimental con la referencia reportada JCPDS 36-1462 para nitrato de plomo [144], se observan señales con alta similitud, es por eso que puede atribuirse a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. En el patrón que corresponde al material sintetizado a 500°C , las señales observadas en los ángulos 2θ son congruentes con la referencia JCPDS 19-0697 [144] que corresponden a la estructura monoclinica de $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$. Además, el patrón 500 presenta otras señales con gran similitud con $\alpha\text{-PbO}$ tetragonal reportado en la tarjeta cristalográfica JCPDS 05-0561 [144]; es por esta razón que se asume que a 500°C se obtiene una mezcla de $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ y $\alpha\text{-PbO}$. El patrón correspondiente al material sintetizado a 550°C muestra las mismas señales encontradas en el espectro 500 de la tarjeta cristalográfica JCPDS 05-0561 [144] y que corresponden a la fase pura $\alpha\text{-PbO}$. En el patrón 600 se encontraron señales que por su similitud a los picos que aparecen en la referencia JCPDS 88-1589 [144], se puede atribuir la obtención de la fase ortorrómbica $\beta\text{-PbO}$. Además, en ese mismo patrón 600 aparecen señales, que debido a su similitud con el número de tarjeta cristalográfica 05-0561 [144] corresponden a la fase $\alpha\text{-PbO}$. Por lo tanto, se puede suponer que a 600°C , se obtiene una mezcla de $\alpha\text{-PbO}$ y $\beta\text{-PbO}$. Los difractogramas 650, 700, 750 y 800 presentan los mismos picos en 2θ , estos picos son similares a las señales de referencia en la tarjeta cristalográfica

número 88-1589 [144], por lo que podemos atribuir que a esas temperaturas se obtuvo la fase cristalográfica a β -PbO pura. El tamaño del cristal de los materiales sintetizados se calculó a partir de la señal más intensa en los difractoramas por XRD en los planos; (111) para Pb, (111) para $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (111) para β -PbO y (101) para α -PbO, esto utilizando la ecuación de Scherrer [140,141]. La Tabla XIV muestra los resultados del tamaño de cristal (D) y el tamaño de partícula de los materiales sintetizados. El tamaño del cristal de los óxidos de plomo Pb_xO_y aumenta de 87 a 109 nm en función de un aumento de temperatura de 500 a 800 ° C como se puede observar en la Figura 21.

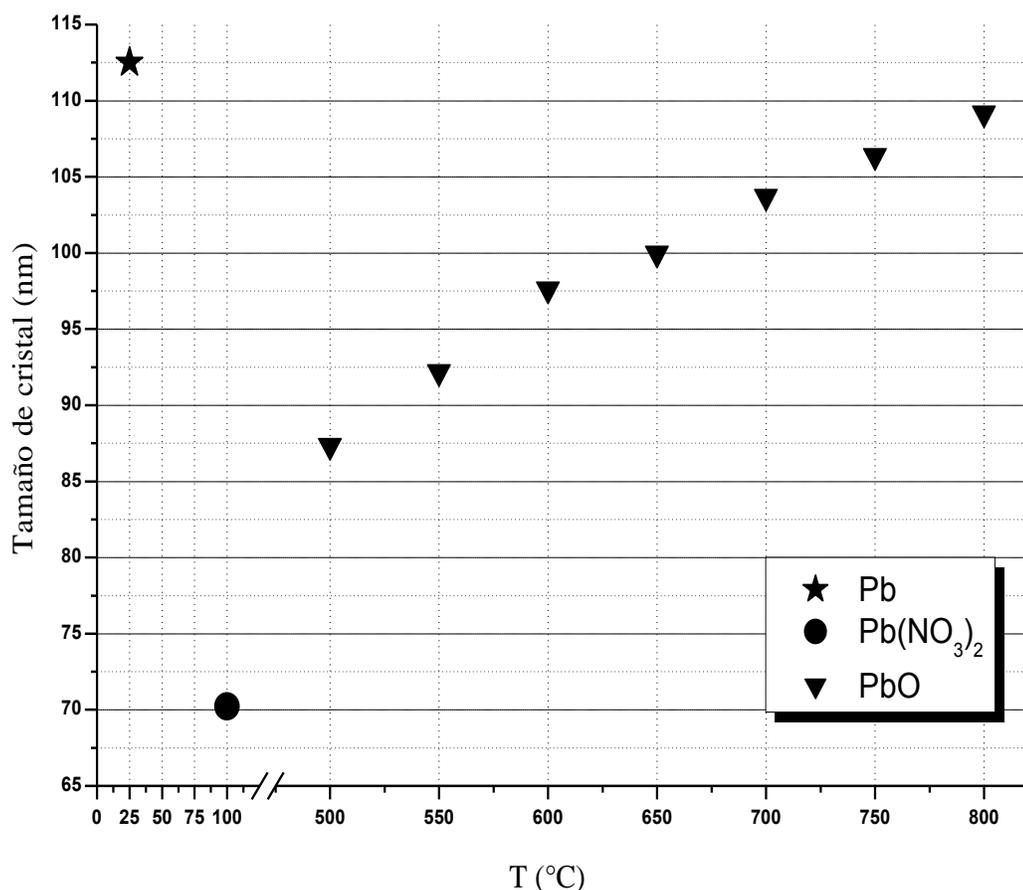


Figura 21. Tamaño promedio de cristal de los materiales sintetizados calculado a partir de las señales más intensas en los difractogramas por XRD utilizando la ecuación de Scherrer [140,141].

V.2. Microscopía SEM

En las Figuras 17 y 18 se muestran las micrografías por SEM de los materiales tomados como precursores y los sintetizados en este trabajo experimental. En la Figura 17 a) se observa una superficie rugosa con líneas diagonales de un tono gris y de 4 a 5 franjas grises claras perpendiculares a estas, que corresponden al Pb tomado como precursor para la síntesis del nitrato de plomo. En la Figura 17 b) se muestran partículas blancas brillantes sin forma definida con un tamaño de $35\ \mu\text{m} \times 29\ \mu\text{m}$, mismas que pertenecen a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ que se sintetizó a partir del plomo metálico y que al recibir un tratamiento térmico sirve a su vez como precursor de los óxidos de plomo. En las micrografías de la Figuras 17 c), 17 d) y de las Figuras 18 a) a la f), se observaron partículas con poros sin forma definida correspondiente a los óxidos de plomo Pb_xO_y sintetizados a partir del nitrato de plomo.

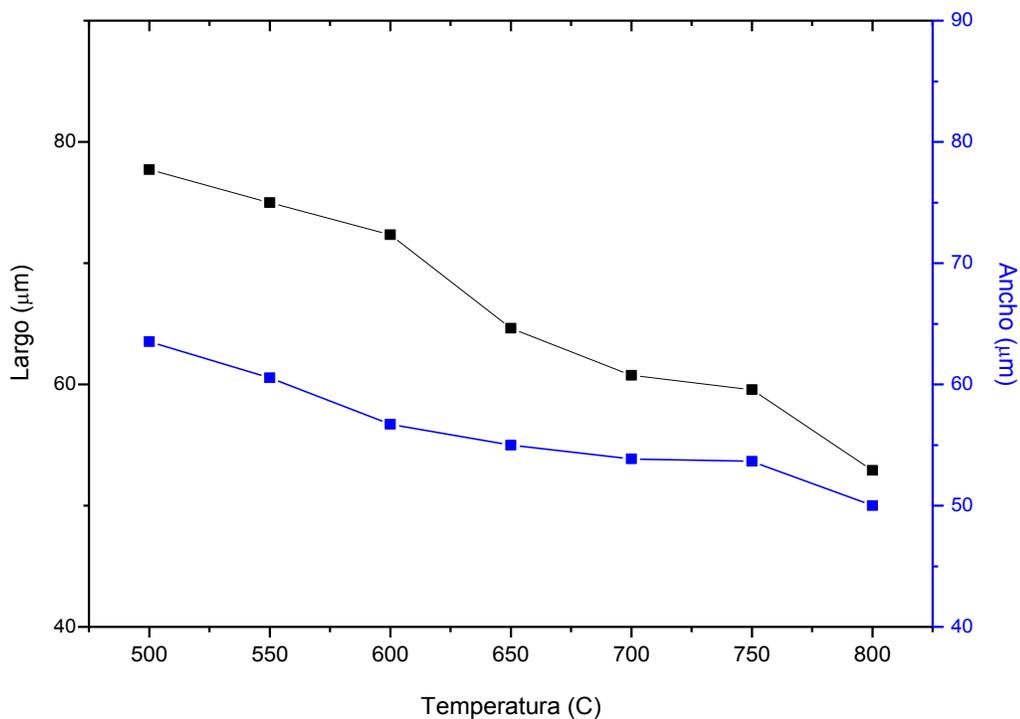


Figura 22. Variación del tamaño de partícula de los Pb_xO_y obtenidos respecto a la temperatura de síntesis

Cabe señalar que para poder calcular el promedio del tamaño de las partículas, se tomaron 30 partículas de las micrografías lo más uniformes posibles, se realizaron las mediciones y se determinó la media. Como se puede observar en el gráfico de la Figura 22, la morfología de la superficie de los materiales muestra un estado de agregación de partículas afectadas por las condiciones de síntesis, principalmente por la temperatura, ya que el tamaño de las partículas disminuye de $78 \times 64 \mu\text{m}$ a $53 \times 50 \mu\text{m}$ a medida que la síntesis aumenta de 500 C a 800 C.

V.3. Análisis por EDS

Con ayuda del detector del microscopio electrónico de barrido que permite identificar la dispersión de energía de rayos-X de las muestras, se pudo realizar el análisis químico elemental de los materiales sintetizados en este trabajo. La Figura 19 muestra los espectros EDS de Pb, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y los óxidos de plomo sintetizados en un rango de temperatura de 500 a 800 ° C en intervalos de 50 C. En el espectro de Pb, correspondiente al plomo residual, solo se observaron las transiciones electrónicas para las líneas M de plomo; $M\xi$ a 1.85 keV y $M\alpha$ a 2.37 keV reportados en literatura especializada [145]. Por su parte en el espectro correspondiente a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, y los espectros 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 correspondientes a los óxidos de plomo Pb_xO_y sintetizados, se presentan señales para transiciones en la línea M de plomo; $M\xi$ a 1.85 keV y $M\alpha$ a 2.37 keV. En estos espectros, la señal a 0.52 keV también se observó y se atribuyó a la transición de oxígeno $M\alpha$ con mayor intensidad para $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ que para Pb_xO_y , esto puede atribuirse a que la cantidad de oxígenos presentes en el nitrato de plomo es mayor a la cantidad de oxígenos en los óxidos. Estos resultados son contundentes, ya que concuerdan con la identificación de los materiales por XRD.

En la Tabla XIV se aprecian los datos concentrados de los resultados experimentales del % de rendimiento, el tamaño de cristal calculado con la fórmula de Scherrer vía XRD y el tamaño de partícula, tanto largo como ancho y desviación estándar, que se pudo determinar vía micrografías SEM. En esta tabla se puede ver cuáles son las distintas fases que se obtuvieron a las distintas temperaturas de reacción y como fue variando tanto su tamaño de cristal como el de partícula a medida que aumentaba la temperatura de reacción.

Tabla XIV: Rendimiento de la reacción (%), tamaño de cristal (D) y tamaño de partícula (P) de los materiales utilizados como precursores [Pb y Pb(NO₃)₂], y óxidos de plomo sintetizados (Pb₁₂O₁₉, α-PbO y β-PbO) en la reacción. Donde T: temperatura de reacción. σ: Desviación estándar, L: largo y A: ancho.

Fases	T °C	Rendimiento %	D nm	P (μm)	
				L (± σ)	A (± σ)
Pb	25	-----	112.5	Superficie laminar	
Pb(NO ₃) ₂	100	84.16	70.2	30 (2.8)	29 (3.4)
α-PbO, Pb ₁₂ O ₁₉	500	99.69	87.3	78 (3.1)	64 (2.1)
α-PbO	550	99.53	92.2	75 (3.0)	61 (2.3)
α-PbO, β-PbO	600	99.32	97.6	72 (2.8)	57 (3.1)
β-PbO	650	99.11	99.9	65 (2.7)	55 (2.4)
β-PbO	700	98.70	103.7	61 (3.1)	54 (2.5)
β-PbO	750	95.53	106.3	60 (3.7)	53 (3.3)
β-PbO	800	77.34	109.1	53 (3.8)	50 (3.8)

V.4. Análisis por FT-IR

En la Figura 20 se muestran los espectros por FT-IR de los productos líquidos obtenidos por la descomposición del PEBD utilizando los catalizadores sintetizados en este trabajo experimental, de la gasolina comercial con 91 octanos (GC-91) y del PEBD. En todos los espectros se observan señales similares en la composición por enlaces químicos covalentes; las señales presentes son las vibraciones del grupo vinílico terminal $-\text{CH}=\text{CH}_2$ a $(3079.2, 1641, 992.2, 965.2, 910, \text{ y } 887.3) \text{ cm}^{-1}$, estiramientos asimétrico, simétrico y vibración de flexión del grupo metilo $-\text{CH}_3$ a $2959.6, 2872.2 \text{ y } 1378.1 \text{ cm}^{-1}$, en ese orden, estiramientos asimétrico, simétrico del grupo metileno $-\text{CH}_2-$ a $(2926, 2857 \text{ y } 1462.6) \text{ cm}^{-1}$ y la banda característica de longitud de cadena hidrocarbonada a 720.5 cm^{-1} cuando hay más de 4 metilenos en la molécula [85]. A diferencia de los demás espectros, en el correspondiente a la gasolina comercial (GC-91) se presentan las señales débiles desde 807.2 hasta 698.9 cm^{-1} correspondientes a la vibración del grupo vinílico tipo aromático $=\text{CH}-$, lo que hace suponer que utilizaron compuestos aromáticos como aditivos.

V.5. Análisis por GC/MS

En la Tabla XII de la sección IV.6, se puede apreciar el análisis de los espectros de GC/MS. Es importante observar que el PEBD sin ningún tratamiento tiene cadenas extremadamente largas, que según lo reportado se encuentra entre $\text{C}_{35,000} - \text{C}_{40,000}$. Según el análisis, al someter este plástico a un tratamiento solamente térmico mediante el sistema ideado en este trabajo de investigación, la longitud de las cadenas disminuyó hasta el rango de $\text{C}_{16} - \text{C}_{35}$, pero el resultados es aún mucho más efectivo al utilizar los catalizadores sintetizados en este trabajo experimental, ya que se llegó a una longitud de tan solo $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$ en el caso del catalizador sintetizado a 600 C .

V.6. Medición de la capacidad calorífica (ΔH_c) y octanaje

En la Tabla XIII se aprecia que la capacidad calorífica de los productos líquidos obtenidos de la descomposición del PEBD utilizando los catalizadores **PbO 500** y **PbO 550** con valores de 10.4770 y 10.5158 kcal/g respectivamente, es menor que la de la gasolina comercial de 91 octanos (**GC-91**) cuyo valor de $\Delta H_c = 10.7076$ kcal/g, aunque el octanaje en ambos productos es de 91. Por su parte, los hidrocarburos líquidos obtenidos con los catalizadores **PbO 600**, **PbO 650**, **PbO 700**, **PbO 750** y **PbO 800**, tienen una mayor capacidad calorífica con valores que aumentan muy sutilmente conforme aumenta su temperatura de síntesis, desde 10.7438 kcal/g hasta 10.7578 kcal/g, aunque sus valores de octanaje disminuyen desde los 90 para **PbO 600**, **PbO 650** y **PbO 700** hasta 89 en el caso de **PbO 750** y **PbO 800**. Esta variación se puede atribuir a que como se pudo observar en el análisis de GC/MS, al aumentar la temperatura de síntesis también aumenta la longitud de las cadenas, esto hace que el octanaje disminuya y a su vez a que la capacidad calorífica aumente ya que los octanos que son los que se encargan de controlar la detonación se encuentran en menor medida.

Por otro lado, en la misma tabla se observa que el polietileno de baja densidad al ser sometido únicamente a tratamiento térmico sin el uso de catalizadores, genera un hidrocarburo con una capacidad calorífica de 10.3821 kcal/g que se encuentra solamente un poco por encima del valor mínimo reportado en la literatura, aunque en el caso de su índice de octano si se encuentra muy por debajo, llegando a un valor de 82. A pesar de esto, es importante observar como al utilizar el sistema de reacción planteado en este trabajo de investigación se genera un hidrocarburo de cadenas relativamente cortas y con propiedades que pueden ser aprovechadas para su uso como combustible.

VI. CONCLUSIONES

En este trabajo experimental se propone utilizar el plomo residual como precursor en la síntesis de nitrato de plomo. En otra reacción, el nitrato de plomo sintetizado previamente se sometió a un tratamiento térmico para obtener las fases cristalinas puras: α -PbO (550 C) y β -PbO (650 C) con un muy buen rendimiento de reacción (99%). Así mismo se sugiere que los productos obtenidos mediante la metodología aquí realizada se puedan utilizar en catálisis heterogénea, de esta manera, además de obtener productos de interés tecnológico e industrial, disminuiría en el medio ambiente la contaminación generada por plomo metálico.

Por otra parte, en este trabajo de investigación se aporta una nueva metodología de síntesis de hidrocarburos líquidos de bajo peso molecular con longitudes que llegan hasta C₅-C₁₅, haciendo uso del plástico residual polietileno de baja densidad como precursor. Los hidrocarburos sintetizados tienen potencial aplicación como combustibles alternativos debido a que presentan un $\Delta H = 10.7578$ Kcal/g en comparación con $\Delta H = 10.7076$ Kcal/g correspondiente a la gasolina comercial de 91 octanos y alcanzando valores de octanaje de 81 octanos, igual que la gasolina comercial. Finalmente, mediante esta metodología se favorece la disminución de la contaminación en el ambiente generada por residuos plásticos fomentando su reutilización para la obtención de productos de interés.

Ambas metodologías aquí propuestas generan un impacto ambiental positivo, ya que residuos que afectan al medio ambiente estarían utilizándose como precursores para la obtención de productos con aplicación industrial o tecnológica.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Weber and P. Quicker. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240–261.
- [2] H. Yang, Rong Yan, Hanpin g Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788.
- [3] E. Uçkun Kiran, Antoine P. Trzcinski, Wun Jern Ng, Yu Liu. (2014). Bioconversion of food waste to energy: A review. *Fuel*, 134, 389–399.
- [4] S. Kumar Karmee. (2016). Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 945–953.
- [5] T. Onabanjo, Athanasios J. Kolios, Kumar Patchigolla, et al. (2016). An experimental investigation of the combustion performance of human faeces. *Fuel*, 184, 780–791.
- [6] M. Myers, Jr., Janis Stollsteimer and Andrew M. Wims. (1975). Determination of Gasoline Octane Numbers from Chemical Composition. *Analytical Chemistry*, 47(13), 2301–2304
- [7] D. Hoornweg and P. Bhada. *Texto: What a Waste A Global Review of Solid Waste Management* World Bank. Washington, DC USA, March 2012. 98 pp.
- [8] E. Sagel. *Texto: Polyethylene Global Overview*. Foro Pemex. Ciudad de México. IHS Inc. Junio 2012. 31 pp.
- [9] M. He, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, X. Guo & S. Luo. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34, (2009) 1342–1348 pp.
- [10] A. Marcilla, A. Gómez-Siurana & F.J. Valdes. Influence of the temperature on the composition of the coke obtained in the catalytic cracking of low density polyethylene in the presence of USY and HZSM-5 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 109, (2008) 420–428 pp.
- [11] J. Park, K. Park, J. Park & D.C. Kim. Characteristics of LDPE Pyrolysis. *Korean J. Chem. Eng.* 19, (2002) 658–662 pp.
- [12] J. Na, et al. *J Mater Cycles Waste Manag* (2006) 8:126–132
- [13] O. Proaño, S. Crespo. *Revista Politécnica*, 2009, Vol. 30(1): 137–144
- [14] F. Mabood, et al. *J. Chem. Soc. Pak*, Vol. 32, No. 5, 2010: 574-581
- [15] J. Aguado et al. / *Catalysis Today* 75 (2002) 257–262

- [16] Bechtold, R. (1997). Alternative fuels guidebook (pp. i-ix). SAE. <https://doi.org/10.4271/R-180>
- [17] Surisetty, V. R., Dalai, A. K., & Kozinski, J. (2011). Alcohols as alternative fuels: An overview. *Applied Catalysis A: General*, 404(1-2), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.021>
- [18] Salvi, B. L., Subramanian, K. A., & Panwar, N. L. (2013). Alternative fuels for transportation vehicles: a technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 404-419. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.04.017>
- [19] Goodger, E. M. (1982). Comparative properties of conventional and alternative fuels. Cranfield: Cranfield Press. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5719336>
- [20] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, Structure and properties of PbS films, *J. Alloy. Compd.* 573 (2013) 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.290>
- [21] M. Miyake, I Minato, H. Morikawa, S.I. Iwai, Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite, *Am. Mineral.* 63 (1978) 506–510. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/63/5-6/506/40912/crystal-structures-and-sulphate-force-constants-of?redirectedFrom=fulltext>
- [22] M.Y. Colby, L.J.B. LaCoste, The Crystal Structure of Cerussite, *Z. Krist.-Cryst.Mater.* 84 (1933) 299–309. <https://doi.org/10.1524/zkri.1933.84.1.299>
- [23] H.M. Stone, Chemical of the month: Lead, *J. Chem. Educ.* 58 (1981) 722–724. <https://doi.org/10.1021/ed058p722>
- [24] H. Abadin, A. Ashizawa, Y.W. Stevens, Toxicological Profile for Lead. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2007). <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>
- [25] D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, First edition, Elsevier, Great Britain, 2011.
- [26] U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, 2016.
- [27] R. Zhang, V.L. Wilson, A. Hou, G. Meng, Source of lead pollution, its influence on public health and the countermeasures, *Int. J. of Health, Animal science and Food safety*, 2 (2015) 18–31. <https://doi.org/10.13130/2283-3927/4785>
- [28] T.J. Chow, M.S Johnstone, Lead Isotopes in Gasoline and Aerosols of Los Angeles Basin, California, *Science* 147 (1965) 502–503. <https://doi.org/10.1126/science.147.3657.502>

- [29] S. Lin, X. Wang, I.T.S. Yu, W. Tang, J. Miao, J. Li, S. Wu, X. Lin, Environmental Lead Pollution and Elevated Blood Lead Levels Among Children in a Rural Area of China, *Am. J. Public. Health.* 101 (2011) 834–841.
<https://doi.org/10.2105/AJPH.2010.193656>
- [30] J.-P. Lucas, B.L. Bot, P. Glorennec, A. Etchevers, P. Bretine, F. Douay, V. Sébille, L. Bellanger, C. Mandin, Lead contamination in French children's homes and environment, *Environ. Res.* 116 (2012) 58–65.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.04.005>
- [31] D. Gloag, Sources of lead pollution, *BMJ-Brit. Med. J.* 282 (1981) 41–44.
<http://www.jstor.org/stable/29500106>
- [32] M. Shannon, Severe Lead Poisoning in Pregnancy. *Ambul Pediatr.* 3 (2003) 37–39.
[https://doi.org/10.1367/1539-4409\(2003\)003<0037:SLPIP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1367/1539-4409(2003)003<0037:SLPIP>2.0.CO;2)
- [33] D. Bellinger, A. Leviton, C. Waternaux, H. Needleman, M. Rabinowitz, Longitudinal analyses of prenatal and postnatal lead exposure and early cognitive development, *N Engl J Med.* 316 (1987) 1037–1043.
<https://doi.org/10.1056/NEJM198704233161701>
- [34] A. Navas-Acien, E. Guallar, E.K. Silbergeld, S.J. Rothenberg, Lead Exposure and Cardiovascular Disease—A Systematic Review. *Environ. Health. Persp.* 115 (2007) 472–482. <http://doi.org/10.1289/ehp.9785>
- [35] J.N Gordon, A. Taylor, P.N. Bennett, Lead poisoning: case studies. *Brit. J. Clin. Pharmacol.* 53 (2002) 451–458. <https://dx.doi.org/10.1046%2Fj.1365-2125.2002.01580.x>
- [36] A.A. Hegazy, M.M. Zaher, M.A. Abd El-Hafez, A.A. Morsy, R.A. Saleh, Relation between anemia and blood levels of lead, copper, zinc and iron among children, *BMC Res. Notes*, 3 (2010) 133–141. <https://doi.org/10.1186/1756-0500-3-133>
- [37] R.A. Shih, H. Hu, M.G. Weisskopf, B.S. Schwartz, Cumulative Lead Dose and Cognitive Function in Adults: A Review of Studies That Measured Both Blood Lead and Bone Lead. *Environ. Health. Persp.* 115 (2007) 483–492.
<http://doi.org/10.1289/ehp.9786>
- [38] C.C. Yu, J.L. Lin, D.T. Lin-Tan. Environmental Exposure to Lead and Progression of Chronic Renal Diseases: A Four-Year Prospective Longitudinal Study. *J. Am. Soc. Nephrol.* 15 (2004) 1016–1022.
<http://jasn.asnjournals.org/content/15/4/1016.long>
- [39] T. Sanders, Y. Liu, V. Buchner, P.B. Tchounwou, Neurotoxic Effects and Biomarkers of Lead Exposure: A Review. *Rev. Environ. Health.* 24 (2009) 15–45.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19476290>

- [40] Douglas D. Smith. Lead Poisoning and the Fall of Rome, *J. Chem. Educ.* 55 (1978) 334–335. <https://doi.org/10.1021/ed055p334.3>
- [41] O. Tarragó, M. J. Brown. Case Studies in Environmental Medicine: Lead Toxicity. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Course: WB2832, 2017.
- [42] Brown, Mary Jean, and Stephen Margolis. "Lead in drinking water and human blood lead levels in the United States." (2012). <https://stacks.cdc.gov/view/cdc/27409>
- [43] Oulhote, Y., Le Tertre, A., Etchevers, A., Le Bot, B., Lucas, J. P., Mandin, C., ... & Glorennec, P. (2013). Implications of different residential lead standards on children's blood lead levels in France: predictions based on a national cross-sectional survey. *International journal of hygiene and environmental health*, 216(6), 743-750. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.02.007>
- [44] O.C. Eneh, P.A. Akah. *Afr. J. Biotechnol.* 11 (2012) 15430–15437. <http://dx.doi.org/10.5897/AJB12.2476>
- [45] F. K. Apaydin, S. Kalender, H. Bas, F. Demir, Y. Kalender, Lead Nitrate Induced Testicular Toxicity in Diabetic and Non-Diabetic Rats: Protective Role of Sodium Selenite, *Yusuf. Braz. Arch. Biol. Technol.* 58 (2015) 68–74. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-8913201400025>
- [46] U.S. National Library of Medicine, Toxicology Data Network. HSDB: Lead (II) Oxide, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+638>, (accessed 31 august 2018).
- [47] N. Mythili, K.T. Arulmozhi, Characterization Studies on the Chemically Synthesized α and β Phase PbO Nanoparticles, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5 (2014) 412–416. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.429.410>
- [48] K.T. Arulmozhi, N. Mythili, Studies on the chemical synthesis and characterization of lead oxide nanoparticles with different organic capping agents, *AIP Advances*, 3 (2013) 122122-1 – 122122-9. <https://doi.org/10.1063/1.4858419>
- [49] J.-H. Huang, H. Jin-hua , J. Ke-jian, C. Xue-ping, Z. Qian-qian, G. Meng, S. Meiju, Y. Lian-ming, S. Yanlin, Direct Conversion of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ from Electrodeposited PbO for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Sci. Rep.* 5 (2015) 15889 1–8. <http://dx.doi.org/10.1038/srep15889>
- [50] S. Filatov, N. Bendeliani , B. Albert, J. Kopf, T. Dyuzeva, L. Lityagina, High-pressure synthesis of α - PbO_2 and its crystal structure at 293, 203, and 113 K from single crystal diffraction data, *Solid. State. Sci.* 7 (2005) 1363–1368. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.007>

- [51] P. D'Antoni, Powder Neutron Diffraction Study of Chemically Prepared β -Lead Dioxide, *Acta. Cryst.* B36 (1980) 2394–2397. <https://doi.org/10.1107/S0567740880008813>
- [52] Y. Syono, S. Akimoto, High pressure synthesis of fluorite-type PbO_2 , *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 153–157. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90058-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90058-5)
- [53] H. Karami, M. Alipour. Investigation of organic expanders effects on the electrochemical behaviors of new synthesized nanostructured lead dioxide and commercial positive plates of lead-acid batteries, *J. Power. Sourc.* 191 (2009) 653–661. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.041>
- [54] B.B. Li, M. Brachet, R. Ghasemi, C.F. de Souza, A. Hughes, H.E. Ruda. Electrochemical Deposition of Lead Dioxide Nanostructured Thin Films, *Journal of Engineering*, 4 (2014) 39–47. <https://doi.org/10.9790/3021-041033947>
- [55] Kamaraj, E., Somasundaram, S., Balasubramani, K., Eswaran, M. P., Muthuramalingam, R., & Park, S. (2018). Facile fabrication of $\text{CuO-Pb}_2\text{O}_3$ nanophotocatalyst for efficient degradation of Rose Bengal dye under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 433, 206-212. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.139>
- [56] Poll, C. G., & Payne, D. J. (2015). Electrochemical synthesis of PbO_2 , Pb_3O_4 and PbO films on a transparent conducting substrate. *Electrochimica Acta*, 156, 283-288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.019>
- [57] H. J. Terpstra, R. A. De Grootm, C. J. Haas, The electronic structure of the mixed valence compound Pb_3O_4 , *Phys. Chem. Solids.* 58 (1997) 561–566.
- [58] C. Barriga, S. Maffi, L.P. Bicelli, C. Malitesta, Electrochemical lithiation of Pb_3O_4 , *J. Power Sources.* 34 (1991) 353–367.
- [59] W. B. White, R. Roy. Phase Relations in the System Lead-Oxygen, *Journal of the American Ceramic Society*, 47 (1964) 242–249.
- [60] J. S. Anderson, M. Sterns. The intermediate oxides of lead, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11 (1959) 272–285.
- [61] G. L. Clark, N. C. Schieltz, T. T. Quirke. A new study of the preparation and properties of the higher oxides of lead, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 2305–2308.
- [62] G. L. Clark, R. Rowan. Studies on lead oxides. V. further experiments on compounds of the type PbO_n ($n = 1$ to 2), *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1302–1305.
- [63] H. A. Wriedt, The O-Pb (Oxygen-Lead) System, *Journal of Phase Equilibria.* 9 (1988) 106–127.

- [64] L. L. Bircumshaw, I. Harris. Lead Sub-oxide, *J. Chem. Soc.* 0 (1939) 1637–1639.
- [65] H. Abadin, A. Ashizawa, Y. W. Stevens, Toxicological Profile for Lead. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), (2007) 582.
- [66] J. M. Schoenung, Lead Compounds. In: Shackelford J.F., Doremus R.H., *Ceramic and Glass Materials*. Springer, Boston, MA (2008) 159–167.
- [67] M. W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, 9 (1998) 1960.
- [68] D. R. Lide, G. Baysinger, L. I. Berger, R. N. Goldberg, H. V. Kehiaian, K. Kuchitsu, G. Rosenblatt, D. L. Roth, D. Zwillinger, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed. CRC Press/Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL. (2006) 2608.
- [69] L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C. B. Alcock, *Thermodynamic Properties Of Individual Substances: Elements And compounds*. CRC Press (1990) 952.
- [70] C. P. Hill, *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*, First Edition, American Water Works Association Research Foundation. DVGW-Technologiezentrum Wasser, A.W.W. (1996) 587.
- [71] D. Risold, J.-I. Nagata, R.O. Suzuki. Thermodynamic Description of the Pb-O System, *Journal of Phase Equilibria* 19 (1998) 213–233.
- [72] H. Karami, M.A. Karimi, S. Haghdar, A. Sadeghi, R. Mir-Ghasemi, S. Mahdi-Khani, Synthesis of lead oxide nanoparticles by Sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries, *Materials Chemistry and Physics*, 108 (2008) 337–344.
- [73] L. Li, X. Zhua, D. Yang, L. Gao, J. Liu, R. V. Kumar, J. Yang, Preparation and characterization of nano-structured lead oxide from spent lead acid battery paste, *Journal of Hazardous Materials* 203–204 (2012) 274–282.
- [74] K. H. Prasad, S. Vinoth, P. Jena, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, Structural characterization and impedance studies of PbO nanofiber synthesized by electrospinning technique, *Materials Chemistry and Physics* 194 (2017) 188–197.
- [75] G. Xi, Y. Peng, L. Xu, M. Zhang, W. Yu, Y. Qian, Selected-control synthesis of PbO₂ submicrometer-sized hollow spheres and Pb₃O₄ microtubes, *Inorganic Chemistry Communications*, 7 (2004) 607–610.
- [76] SEMARNAT. Texto: Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental. Edición 2012. México, 2013. 362 pp.

- [77] OECD (2013). Texto: “Municipal Waste”, in OECD Factbook: Economic, Environmental and Social Statistics, OECD Publishing 2013. 270 pp.
- [78] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Texto: Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos 2010. Aguascalientes, México 2011. 165 pp.
- [79] E. Sagel. Texto: Polyethylene Global Overview. Foro Pemex. Ciudad de México. IHS Inc. Junio 2012. 31 pp.
- [80] PEMEX, petroquímica. Texto: Anuario estadístico 2011. Petróleos Mexicanos, México DF diciembre de 2010. 78 pp.
- [81] M.L. Ortiz H. Texto: Hypatia, Revista trimestral de divulgación científica–tecnológica del estado de Morelos. Año 8, número 30. Gobierno del estado de Morelos. Abril-junio 2009. 4 pp.
- [82] J. Aguado, D.P. Serrano. Texto: Feedstock Recycling of Plastic Wastes. Royal Society of Chemistry; first edition. U.K. October 1, 1999. 206 pp.
- [83] M. He, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, X. Guo & S. Luo. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34, (2009) 1342–1348 pp.
- [84] J. Park, K. Park, J. Park & D.C. Kim. Characteristics of LDPE Pyrolysis. *Korean J. Chem. Eng.* 19, (2002) 658–662 pp.
- [85] A. Marcilla, A. Gómez-Siurana & F.J. Valdes. Influence of the temperature on the composition of the coke obtained in the catalytic cracking of low density polyethylene in the presence of USY and HZSM-5 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 109, (2008) 420–428 pp.
- [86] K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, R.L. Thompson & M.V. Ciocco. Investigation of First-Stage Liquefaction of Coal with Model Plastic Waste Mixtures. *Energy & Fuels*. 11, (1997) 849–855 pp.
- [87] A. Koç & A.Y. Bilgesu. Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of LDPE in a continuous reactor system. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78, (2007) 7–13 pp.
- [88] P.T. Williams & E.A. Williams. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 51, (1999) 107–126 pp.
- [89] J. Shah, M. Rasul & Z. Hussain. Catalytic pyrolysis of low-density polyethylene with lead sulfide into fuel oil. *Polym. Degrad. Stab.* 87, (2005) 329–333 pp.
- [90] J.K. Jeon & Y.K. Park. Pyrolysis of an LDPE-LLDPE-EVA copolymer mixture over various mesoporous catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* 29, (2012) 196–200 pp.

- [91] J.G. Na, B.H. Jeong, S.H. Chung & S.S. Kim. Pyrolysis of low-density polyethylene using synthetic catalysts produced from fly ash. *J. Mater Cycles Waste Manag.* 8, (2006) 126–132 pp.
- [92] E.W. Fawcett & R.O. Gibson. The Influence of Pressure on a Number of Organic Reactions in the Liquid Phase. *J. Chem. Soc.* 90, (1934) 386–395 pp.
- [93] A.J. Peacock. *Texto: Handbook of Polyethylene: Structures, Propieties, and Applications.* Marcel Dekker, New York. 1ra edición, 2002. 534 pp.
- [94] U.S. Patent No. 2,825,721. Inventors: J. P. Hogan and R. L. Banks. *Polymers And Production Thereof.* March 4, 1958. 33 pp.
- [95] G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori & D. Morero. Copolymerization of Ethylene with Aliphatic α -Olefins. Note VII: Distribution of Monomeric Units in the Ethylene-Propylene Copolymers. *Chimicae Industria* 42, (1960) 125 pp.
- [96] J.E. Mark. *Texto: Polymer Data Handbook.* Oxford University Press. PDF Version. USA 1999. 1012 pp.
- [97] Kurtz S.M. *Texto: The UHMWPE Handbook: Ultra high molecular weight polyethylene.* Elsevier Academic. 2nd edition, San Diego, California 2009. 543 pp.
- [98] W. Kaminsky & A. Laban. *Applied Catalysis A: General.* 222, (2001) 47–61 pp.
- [99] Fred W. Billmeyer, Jr. *Texto: Textbook of Polymer Science* third edition troy, New York a Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons. 1984. 578 pp.
- [100] Oadby Plastics. *Texto: Safety Data Sheet of LDPE.* Elland Road, Braunstone Frith Industrial Estate, Leicester 2013, 3 pp.
- [101] Brydson, J.A. *Texto: Plastics Materials.* Butterworth-Heinemann, Wodurm, MA.
- [102] Shriver, D. and Atkins, P. *Texto: Inorganic chemistry.* Fifth edition. Oxford University Press. Great Britain 2010. 851 pp.
- [103] Peter Atkins and Julio de Paula. *Texto: Physical Chemistry.* W. H. Freeman and
- [104] Jens Hagen. *Texto: Industrial Catalysis, a Practical Approach.* Second edition.
- [105] L.A. Openov & V.F. Elesin. Prismane C₈: a new form of carbon? *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.* 68, (1998) 726–731 pp.
- [106] Fuentes, S. y Díaz, G. *Texto: Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*
- [107] Julian R.H. Ross. *Texto: Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications.*

- Elsevier's Science & Technology. Spain 2012. 222 pp.
- [108] Gilbert W. Castellan. Texto: Physical Chemistry. Third Edition. Addison-Wesley Publishing Company. USA 1983. 1038 pp.
- [109] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. Texto: Handbook of Heterogeneous Catalysis Volume 3. Wiley company. Weinheim (Republic of Germany), 1999. 1588 pp.
- [110] J. Blanco, R. Linarte. Texto: Catálisis fundamentos y aplicaciones. Primera edición. Editorial Trillas México D.F. Junio 1976. 169 pp.
- [111] Jens Hagen. Texto: Industrial Catalysis, a Practical Approach. Second edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Germany 2006. 507 pp.
- [112] Peter Atkins and Julio de Paula. Texto: Physical Chemistry. W. H. Freeman and Company, Eighth Edition. New York, 2006. 1053 pp.
- [113] B.D. Cullity. Texto: Elements of X-Ray Diffraction. University of Notre Dame. Addison-Wesley Publishing Company Inc. USA 1978. 569 pp.
- [114] Lifshin E. Texto: X-ray Characterization of Materials. Wiley VCH, Germany 1999. 255 pp.
- [115] Brundle R. Charles E. Wilson S. Texto: Encyclopedia of materials characterization surfaces, interfaces, thin films. Butterworth - Heinemann. USA 1992. 745 pp.
- [116] M. Ávalos B., I. Gradilla M. Texto: El microscopio electrónico de barrido como herramienta en la investigación, ConCiencia, Vol. 2 No. 7 Facultad de Ciencias, UABC. Ensenada, marzo 1991. 16–20 pp.
- [117] Bradley D. Fahlman. Texto: Materials Chemistry. Second edition. Springer. MI, USA. 2011. 736 pp.
- [118] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael. Texto: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Editorial Kluwer Academic/Plenum Press, New York USA, 2003. 673 pp.
- [119] M. Ávalos B., I Gradilla M. Texto: ¿Qué es y para qué sirve un espectrómetro de rayos-X?, Divulgare. Junio – Agosto 1993. 50–54 pp.
- [120] Vaughan D. Texto: Energy Dispersive X-ray microanalysis: an introduction. USA, 1989. 25 pp.
- [121] Ye, Q., Liu, L., & Chen, Z. (2014). Analysis of phthalate acid esters in environmental water by magnetic graphene solid phase extraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1329, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.12.086>

- [122] Li, Y., Chen, Z., Zhang, R., Luo, P., Zhou, Y., Wen, S., & Ma, M. (2016). Simultaneous determination of 42 pesticides and herbicides in chicken eggs by UHPLC–MS/MS and GC–MS using a QuEChERS-based procedure. *Chromatographia*, 79(17-18), 1165-1175. <https://doi.org/10.1007/s10337-016-3132-y>
- [123] Ferreira, S. L., Junior, M. M. S., Felix, C. S., da Silva, D. L., Santos, A. S., Neto, J. H. S., ... & Souza, A. S. (2019). Multivariate optimization techniques in food analysis—a review. *Food chemistry*, 273, 3-8. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.114>
- [124] Ieri, F., Cecchi, L., Giannini, E., Clemente, C., & Romani, A. (2019). GC-MS and HS-SPME-GC× GC-TOFMS Determination of the Volatile Composition of Essential Oils and Hydrosols (By-Products) from Four Eucalyptus Species Cultivated in Tuscany. *Molecules*, 24(2), 226. <https://doi.org/10.3390/molecules24020226>
- [125] Bicchi, C., Chaintreau, A., & Joulain, D. (2018). Identification of flavour and fragrance constituents. *Flavour and fragrance journal*, 33(3), 201-202. <https://doi.org/10.1002/ffj.3445>
- [126] Furuhashi, T., Sugitate, K., Nakai, T., Jikumaru, Y., & Ishihara, G. (2018). Rapid profiling method for mammalian feces short chain fatty acids by GC-MS. *Analytical biochemistry*, 543, 51-54. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2017.12.001>
- [127] Kruge, M. A., Gallego, J. L. R., Lara-Gonzalo, A., & Esquinas, N. (2018). Environmental Forensics Study of Crude Oil and Petroleum Product Spills in Coastal and Oilfield Settings: Combined Insights From Conventional GC–MS, Thermodesorption–GC–MS, and Pyrolysis–GC–MS. In *Oil Spill Environmental Forensics Case Studies* (pp. 131-155). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804434-6.00007-0>
- [128] Gaylor, M. O., Juntunen, H. L., Hazelwood, D., & Videau, P. (2018). Assessment of Multiple Solvents for Extraction and Direct GC–MS Determination of the Phytochemical Inventory of Sansevieria Extrafoliar Nectar Droplets. *Journal of chromatographic science*, 56(4), 293-299. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmy008>
- [129] Elorduy, I., Durana, N., García, J. A., Gómez, M. C., & Alonso, L. (2018). Optimization and validation of thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Journal of analytical methods in chemistry*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8734013>
- [130] Zhang, K., Pellett, J. D., Narang, A. S., Wang, Y. J., & Zhang, Y. T. (2018). Reactive impurities in large and small molecule pharmaceutical excipients—A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 101, 34-42. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.11.003>

- [131] Simonescu, C. M. (2012). Application of FTIR spectroscopy in environmental studies. *Advanced Aspects of Spectroscopy*, 49-84. <http://dx.doi.org/10.5772/48331>
- [132] Li, J., Liu, H., & Chen, J. P. (2018). Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water research*, 137, 362-374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>
- [133] Elzey, B., Pollard, D., & Fakayode, S. O. (2016). Determination of adulterated neem and flaxseed oil compositions by FTIR spectroscopy and multivariate regression analysis. *Food Control*, 68, 303-309. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.04.008>
- [134] Zapata, F., Gregório, I., & García-Ruiz, C. (2015). Body fluids and spectroscopic techniques in forensics: a perfect match. *J Forensic Med*, 1(1), 1000101. <http://dx.doi.org/10.4172/2472-1026.1000101>
- [135] Mallah, M. A., Sherazi, S. T. H., Bhangar, M. I., Mahesar, S. A., & Bajeer, M. A. (2015). A rapid Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopic method for direct quantification of paracetamol content in solid pharmaceutical formulations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 64-70. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.036>
- [136] Mecozzi, M., Pietroletti, M., & Monakhova, Y. B. (2016). FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: application to monitoring studies. *Marine pollution bulletin*, 106(1-2), 155-161. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.012>
- [137] Anjos, O., Santos, A. J., Estevinho, L. M., & Caldeira, I. (2016). FTIR-ATR spectroscopy applied to quality control of grape-derived spirits. *Food chemistry*, 205, 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.128>
- [138] Liu, Y., He, Z., & Uchimiya, M. (2015). Comparison of biochar formation from various agricultural by-products using FTIR spectroscopy. *Modern Applied Science*, 9(4), 246. <http://dx.doi.org/10.5539/mas.v9n4p246>
- [139] Amir, R. M., Anjum, F. M., Khan, M. I., Khan, M. R., Pasha, I., & Nadeem, M. (2013). Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for the identification of wheat varieties. *Journal of food science and technology*, 50(5), 1018-1023. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0424-y>
- [140] P. Scherrer. Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse*, 2 (1918) 98–100.
- [141] A. L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56 (1939) 978–982.

- [142] The American Petroleum Institute Petroleum HPV Testing Group (2008). Gasoline blending streams category assessment document. Submitted to the USEPA by the American Petroleum Institute Petroleum HPV Testing Group. 88 pp.
- [143] U. S. Department of energy (2011). Biomass Energy Data Book. Oak Ridge, Tennessee: Office of the Biomass Program Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy. 254 pp. <https://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub33120.pdf>
- [144] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS®)–International Centre for Diffraction Data (ICDD®). Powder Diffraction File™ No.: 65-2873 (Pb), 36-1462 (Pb(NO₃)₂), 05-0561 (α -PbO), 88-1589 (β -PbO) and 19-0697 (Pb₁₂O₁₉). Newtown Square, PA, USA. (2018).
- [145] G. Zschornack, Handbook of X–Ray Data, Springer Berlin Heidelberg New York. (2007) 969.

VIII. APÉNDICES

Apéndice 1. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de α -PbO JCPDS 05-0561

Date: 08/01/2018 Time: 10:45:08 a.m. File: 00-005-0561

References

Primary reference: Swanson, Fuyat., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539* II, 30, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	5.01800	17.660	5.0
2	1	0	1	3.11500	28.634	100.0
3	1	1	0	2.80900	31.832	62.0
4	0	0	2	2.51000	35.744	18.0
5	1	0	2	2.12400	42.528	1.0
6	2	0	0	1.98800	45.595	8.0
7	1	1	2	1.87200	48.596	37.0
8	2	1	1	1.67500	54.759	24.0
9	2	0	2	1.55800	59.262	6.0
10	1	0	3	1.54200	59.940	11.0
11	1	1	3	1.43800	64.779	2.0
12	2	2	0	1.40500	66.495	5.0
13	3	0	1	1.28200	73.863	2.0
14	3	1	0	1.25600	75.656	3.0
15	2	2	2	1.22600	77.850	4.0
16	3	1	1	1.21900	78.383	5.0
17	1	0	4	1.19770	80.054	1.0
18	1	1	4	1.14620	84.450	2.0
19	3	1	2	1.12320	86.598	2.0
20	3	2	1	1.07680	91.345	3.0
21	2	0	4	1.06100	93.106	2.0
22	3	0	3	1.03860	95.748	1.0
23	2	1	4	1.02540	97.392	1.0
24	1	0	5	0.97380	104.563	1.0
25	4	1	1	0.94620	108.997	1.0
26	3	3	0	0.93650	110.678	3.0
27	3	2	3	0.92000	113.709	3.0

Apéndice 2. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de $Pb_{12}O_{19}$ JCPDS 19-0697

Grid DTB List Search List

	2 Theta	d	I	h k l
1	27.250	3.27000	100	1 3 0
2	28.494	3.13000	90	0 2 3
3	32.533	2.75000	40	2 0 3
4	33.015	2.71100	50	0 4 0
5	33.178	2.69800	40	-2 0 3
6	40.059	2.24900	4	0 1 5
7	46.995	1.93200	40	2 4 3
8	47.385	1.91700	30	4 0 1
9	47.516	1.91200	40	-2 4 3
10	55.368	1.65800	35	4 2 3
11	55.660	1.65000	30	2 2 6
12	56.103	1.63800	45	2 6 0
13	56.216	1.63500	50	0 6 3
14	56.517	1.62700	25	-2 2 6
15	58.560	1.57500	30	-2 5 4
16	58.930	1.56600	25	4 4 1
17	68.198	1.37400	4	-4 4 4
18	69.231	1.35600	4	0 8 0
19	69.701	1.34800	2	3 4 6
20	75.798	1.25400	8	4 6 3
21	76.517	1.24400	6	0 2 9
22	77.850	1.22600	2	-3 4 7
23	78.613	1.21600	4	-2 7 5

FORMULA **Pattern information**
Pb₁₂O₁₉
 Lead Oxide

Crystallographic data
 a=7.753 b=10.848 c=11.502 B=88.93 (MONOCLINIC)
 SG: P21/a (14) Z= 2

Comments
 CuKα 1.5418
 J. Am. Ceram. Soc. 47 242 1964; White, Roy.
 Brown, black
 Sample preparation: 1.) Reduced λ Pb O₂; 428 C; 71 hours. Annealed in λ H₂ O; 1000 bars; 358 C; 13 hours. 2.) Reduced λ Pb O₂; 175 bars; 505 C; 92 hours.
 No significant change in lattice spacing from 300 to 600 C, or for PDF Card 190697 File name of origin: CreaFit
 λ = 1.5418 n° points = 34

Add from Grid to Stop

SHOW DTB 1
 SHOW DTB 2
 SHOW DTB 3
 SHOW DTB 4
 SHOW DTB 5

Apéndice 3. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ JCPDS 36-1462

Date: 09/01/2018 Time: 09:49:24 a.m. File: 00-036-1462

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta(deg)	I [%]
1	1	1	1	4.53384	19.564	100.0
2	2	0	0	3.92809	22.618	39.0
3	2	1	0	3.51320	25.331	8.0
4	2	1	1	3.20812	27.786	5.0
5	2	2	0	2.77712	32.207	38.0
6	2	2	1	2.61822	34.220	1.0
7	3	1	1	2.36944	37.943	77.0
8	2	2	2	2.26864	39.698	51.0
9	3	2	1	2.09897	43.060	1.0
10	4	0	0	1.96501	46.159	17.0
11	4	1	0	1.90619	47.670	1.0
12	4	1	1	1.85216	49.151	1.0
13	3	3	1	1.80300	50.584	27.0
14	4	2	0	1.75725	51.998	23.0
15	4	2	1	1.71491	53.382	1.0
16	3	3	2	1.67525	54.750	1.0
17	4	2	2	1.60415	57.396	18.0
18	4	3	1	1.54176	59.950	1.0
19	5	1	1	1.51232	61.241	18.0
20	2	5	0	1.45914	63.729	1.0
21	4	4	0	1.38939	67.341	8.0
22	4	3	3	1.34802	69.700	1.0
23	5	3	1	1.32831	70.888	17.0
24	6	0	0	1.30976	72.048	10.0
25	6	1	1	1.27495	74.340	1.0
26	6	2	0	1.24272	76.610	5.0
27	5	3	3	1.19850	79.990	7.0
28	6	2	2	1.18487	81.100	6.0
29	4	4	4	1.13464	85.515	1.0
30	5	5	1	1.10050	88.847	6.0
31	6	4	0	1.08988	89.946	4.0
32	6	4	2	1.05030	94.346	8.0
33	7	3	1	1.02327	97.664	8.0
34	8	0	0	0.98239	103.276	1.0
35	7	3	3	0.96030	106.670	2.0
36	8	2	0	0.95300	107.858	6.0
37	6	6	0	0.92627	112.530	4.0
38	7	5	1	0.90755	116.156	6.0
39	6	6	2	0.90158	117.384	4.0
40	8	4	0	0.87862	122.496	3.0
41	9	1	1	0.86272	126.473	4.0
42	8	4	2	0.85755	127.859	6.0

Apéndice 4. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de Pb JCPDS 65-2873

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12+**
 Structure: *C.Tyzack, Acta Crystallogr. 7, 505, (1954)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I (%)
1	1	1	1	2.85748	31.278	100.0
2	2	0	0	2.47465	36.272	47.9
3	2	2	0	1.74984	52.235	31.0
4	3	1	1	1.49227	62.155	34.3
5	2	2	2	1.42874	65.251	9.4
6	4	0	0	1.23732	77.006	4.1
7	3	3	1	1.13545	85.439	11.9
8	4	2	0	1.10670	88.219	10.8
9	4	2	2	1.01027	99.365	8.1
10	5	1	1	0.95249	107.942	9.2

Date: 09/01/2018 Time: 09:49:55 a.m. File: 00-036-1462

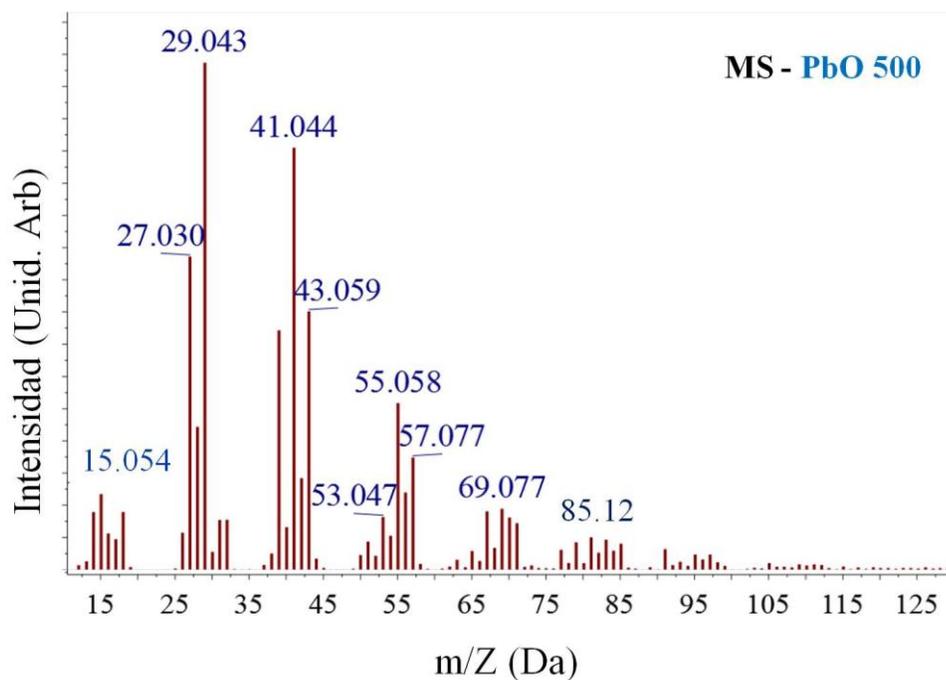
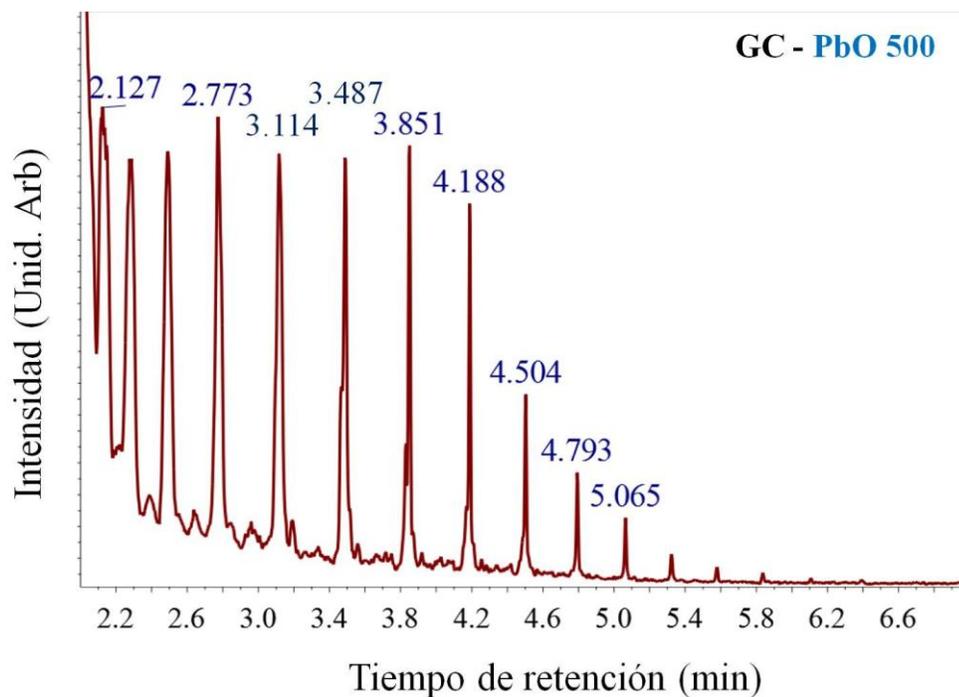
11	4	4	0	0.87492	123.387	3.0
12	5	3	1	0.83658	134.077	11.7
13	4	4	2	0.82488	138.080	7.3

Apéndice 5. Tarjeta de datos cristalográficos, XRD de β -PbO JCPDS 88-1589

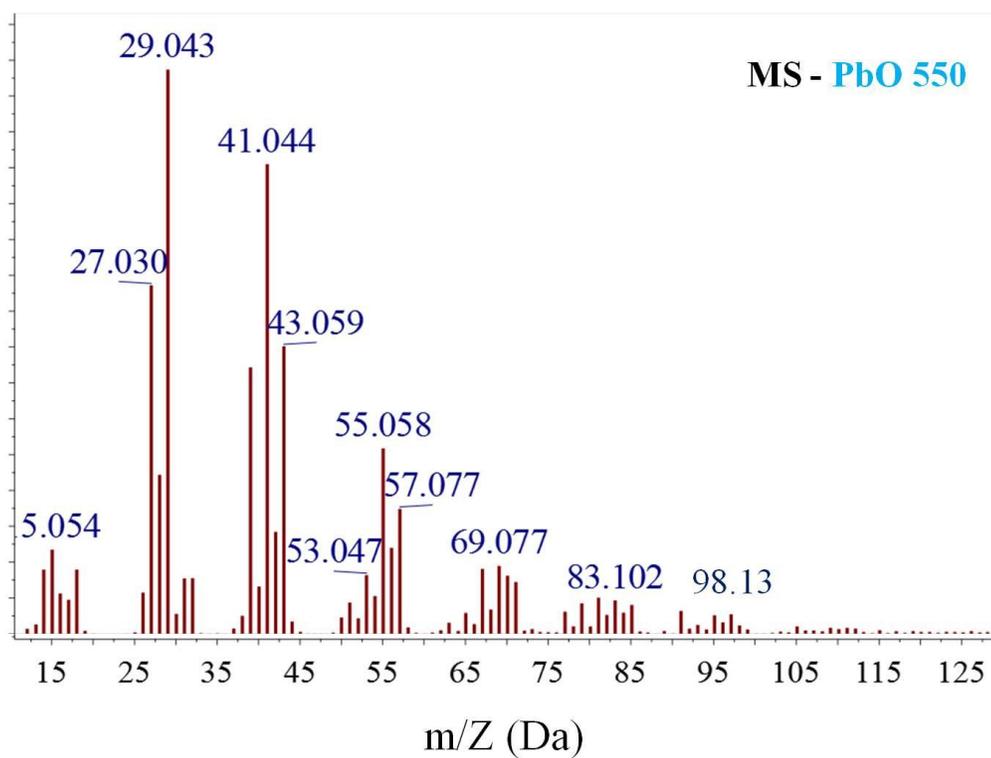
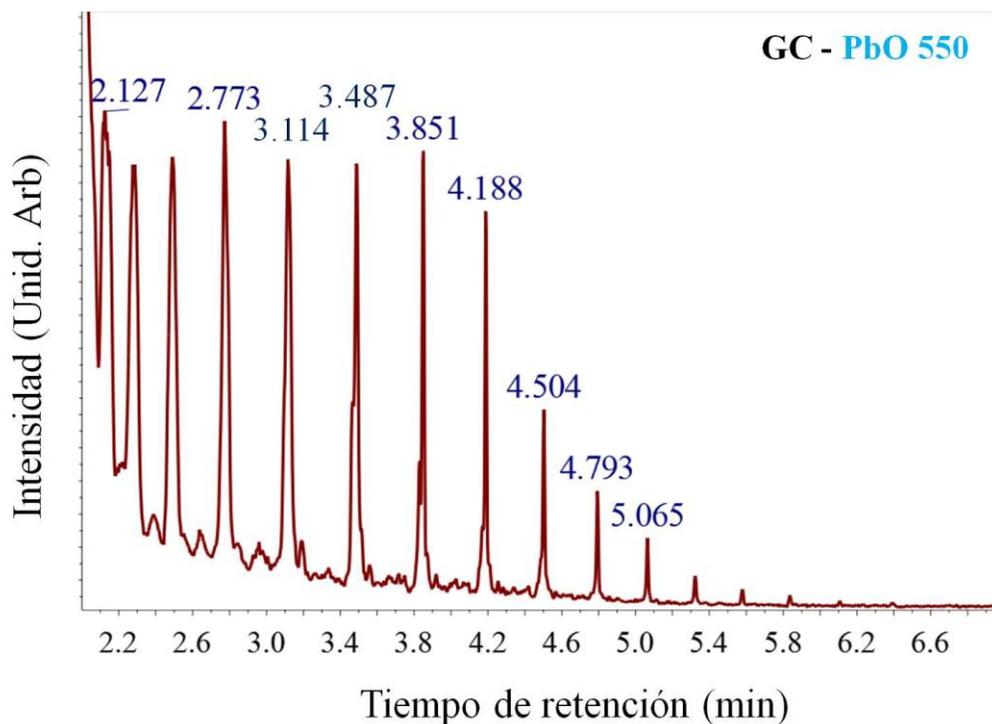
Date: 18/01/2018 Time: 04:17:27 p.m. File: 00-004-0550

4	2	0	0	2.94760	30.298	24.5
5	0	2	0	2.74650	32.576	21.6
6	2	1	0	2.59728	34.505	0.2
7	1	2	0	2.48957	36.047	0.7
8	0	2	1	2.37720	37.814	15.4
9	2	1	1	2.27934	39.504	1.7
10	1	2	1	2.20470	40.900	0.8
11	1	1	2	2.04605	44.232	0.4
12	2	2	0	2.00940	45.082	13.5
13	3	0	0	1.96507	46.158	1.4
14	2	0	2	1.85041	49.201	10.7
15	0	2	2	1.79743	50.752	10.1
16	2	1	2	1.75359	52.115	0.1
17	1	3	0	1.74860	52.275	0.7
18	3	1	1	1.72427	53.069	15.2
19	1	2	2	1.71929	53.235	8.5
20	1	3	1	1.64112	55.987	13.1
21	3	2	0	1.59814	57.632	1.0
22	2	3	0	1.55535	59.374	0.1
23	2	2	2	1.53461	60.258	9.5
24	3	2	1	1.51459	61.139	1.0
25	2	3	1	1.47826	62.810	1.0
26	1	1	3	1.47431	62.998	9.3
27	3	1	2	1.46010	63.682	0.1
28	4	1	0	1.42345	65.524	0.1
29	1	3	2	1.40858	66.304	0.5
30	0	4	0	1.37325	68.241	1.4
31	4	1	1	1.36365	68.788	1.5
32	2	1	3	1.35284	69.416	0.3
33	3	3	0	1.33960	70.202	0.1
34	1	4	0	1.33744	70.333	0.1
35	3	2	2	1.32629	71.013	0.9
36	0	4	1	1.31932	71.445	0.2
37	4	2	0	1.29864	72.763	1.8
38	3	3	1	1.28940	73.369	3.9
39	4	2	1	1.26260	75.898	1.5
40	2	4	0	1.24479	76.460	1.8
41	4	1	2	1.22125	78.211	0.1
42	2	4	1	1.20363	79.581	3.4
43	0	4	2	1.18910	80.752	2.1
--	--	--	--	--	--	--

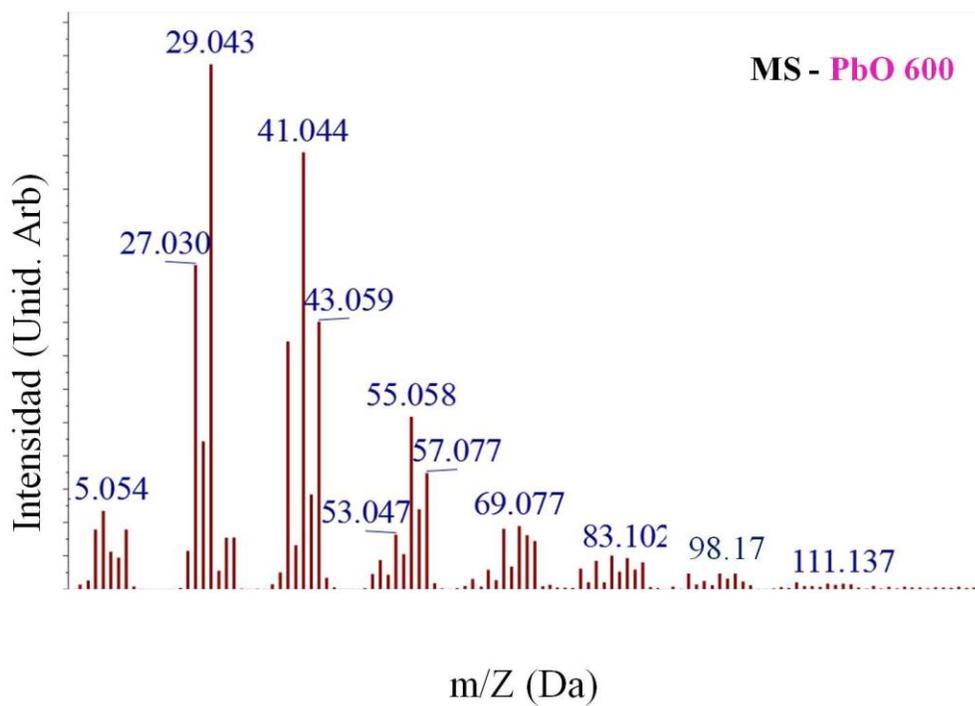
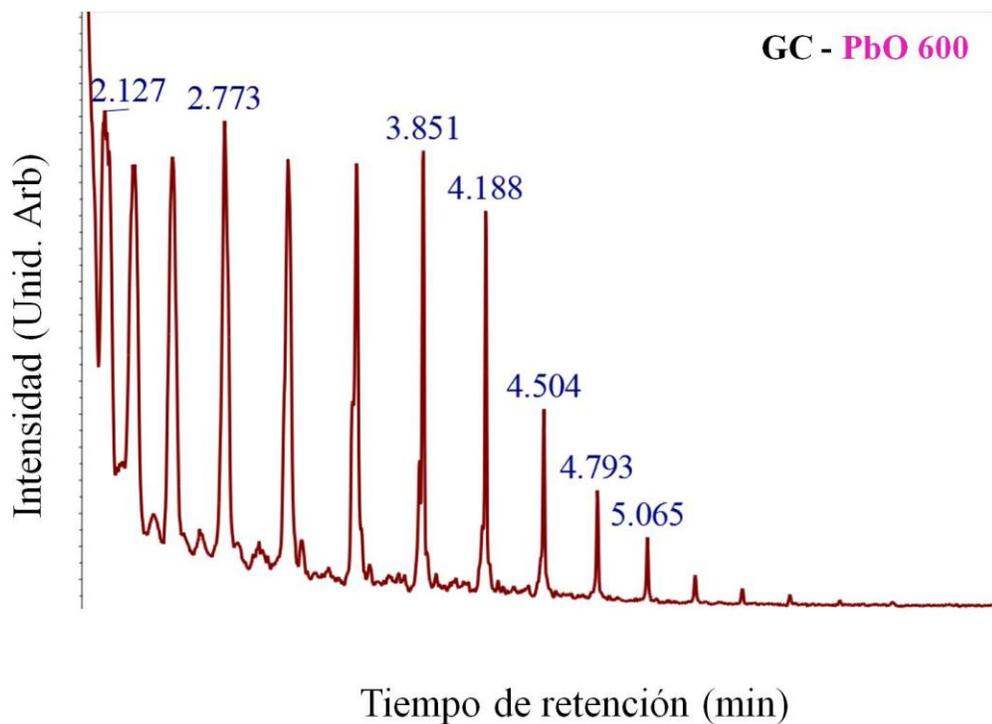
Apéndice 6. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 500 C



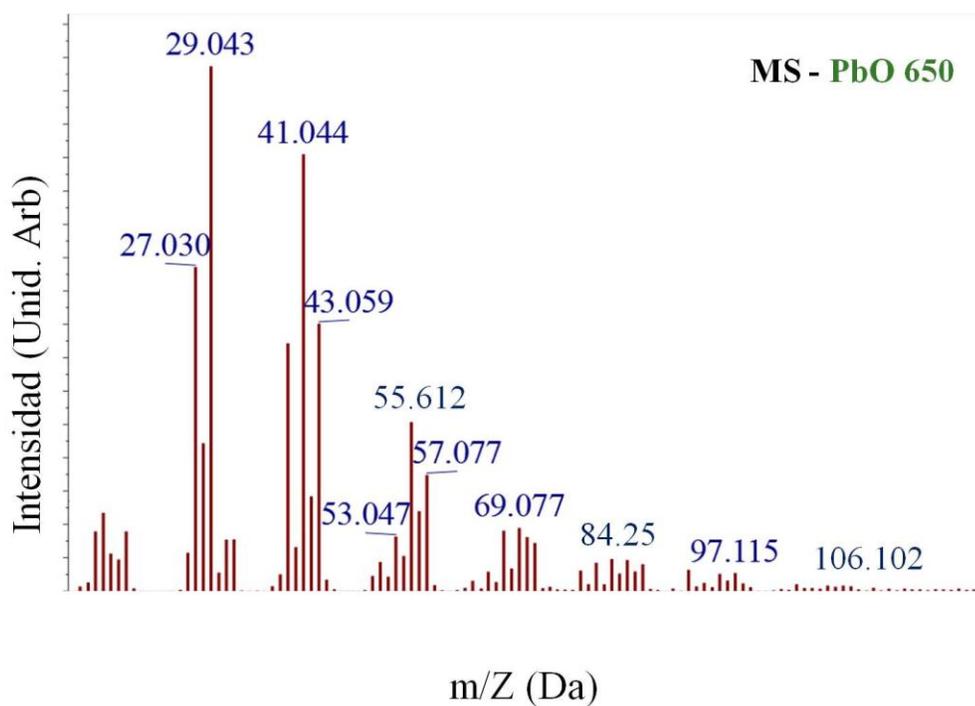
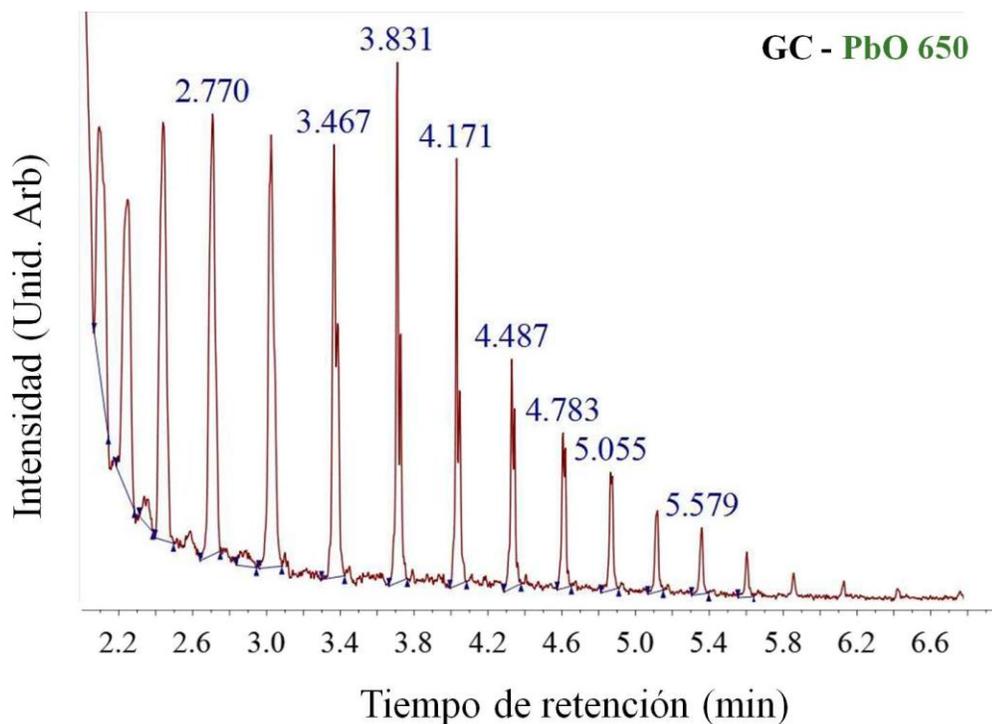
Apéndice 7. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 550 C



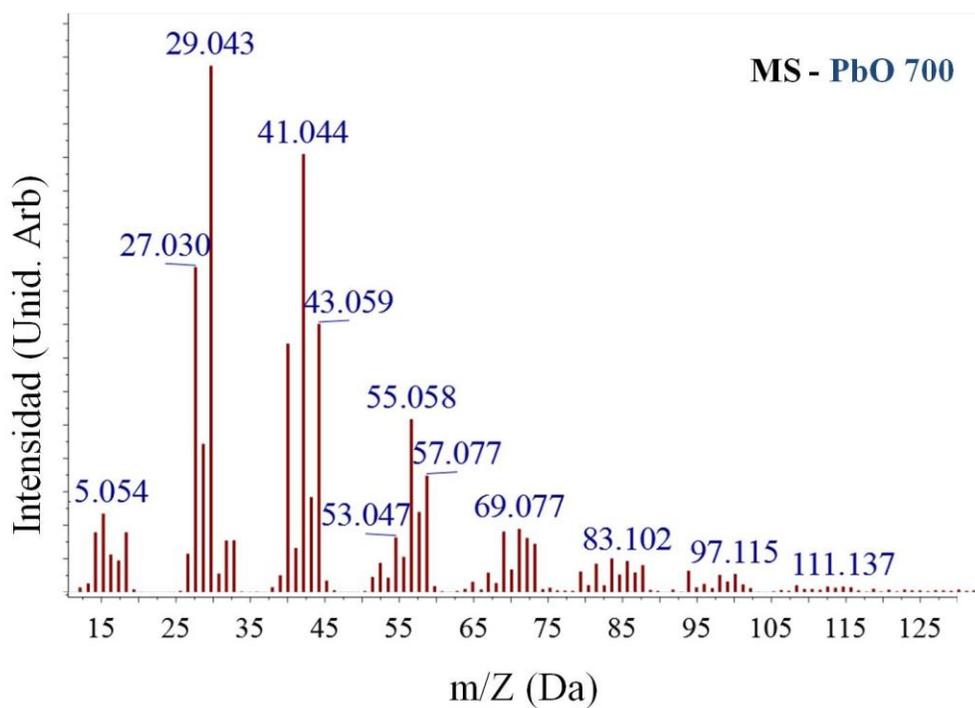
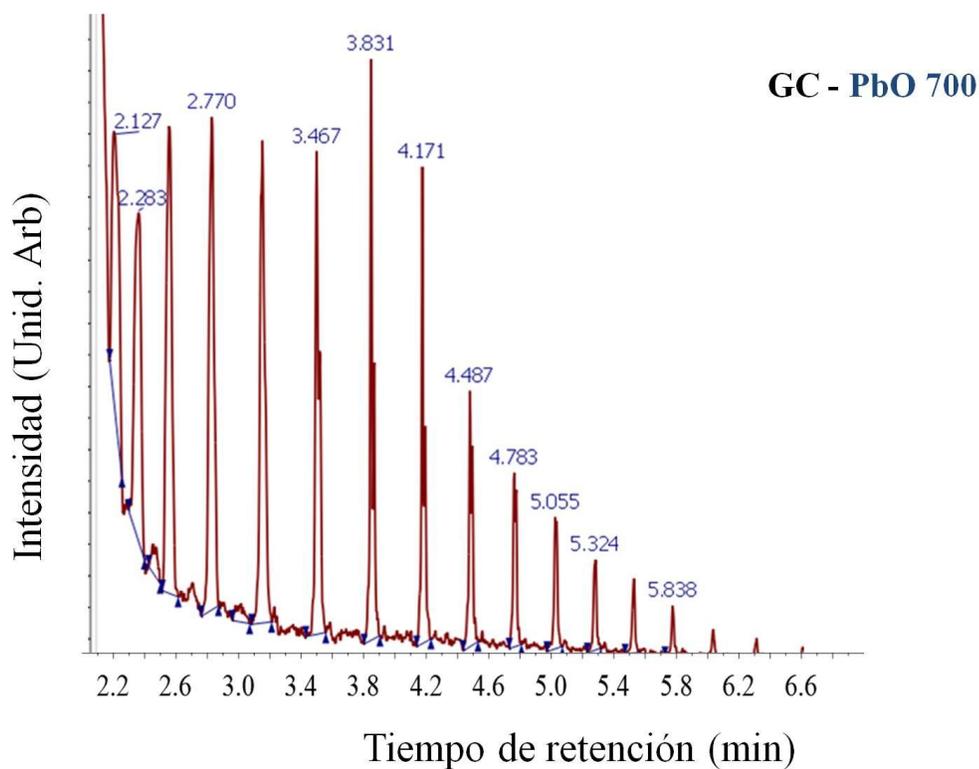
Apéndice 8. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 600 C



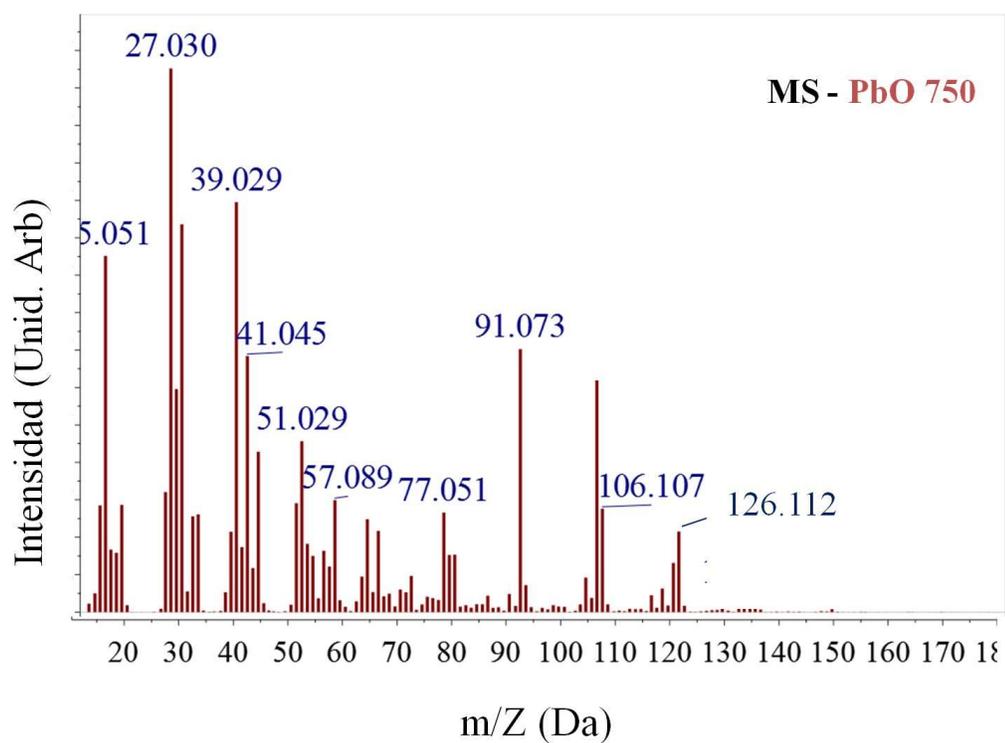
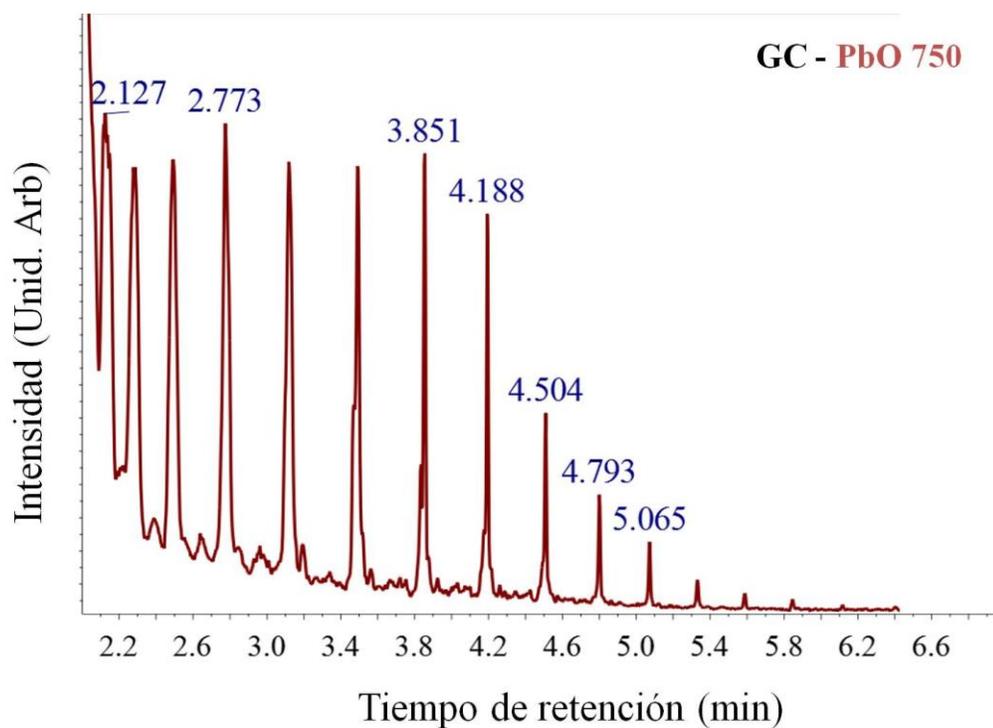
Apéndice 9. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 650 C



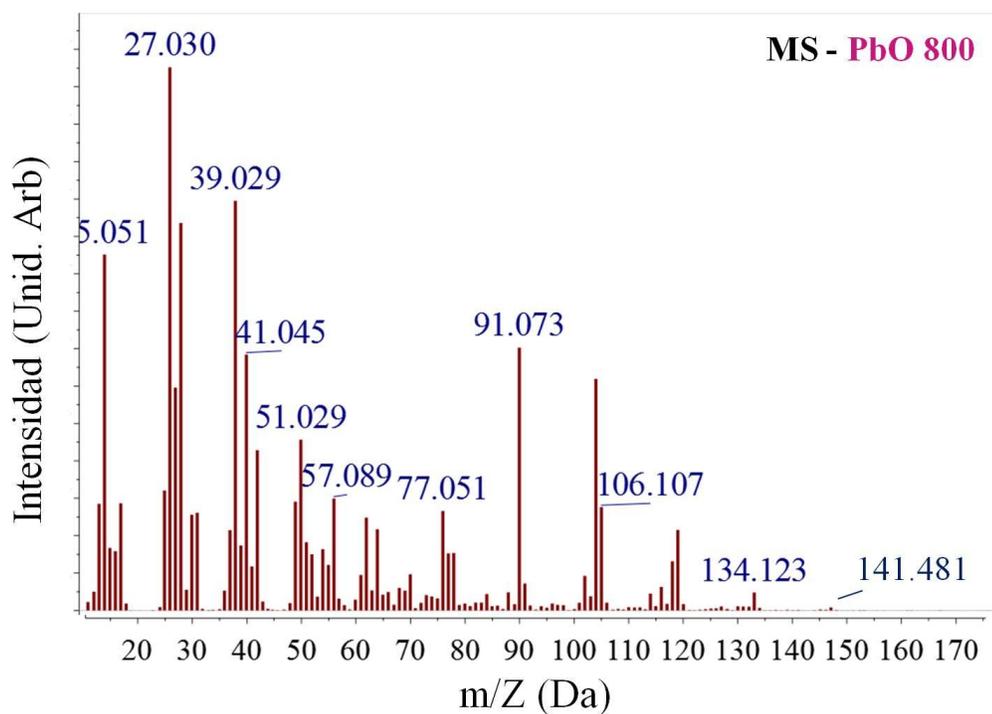
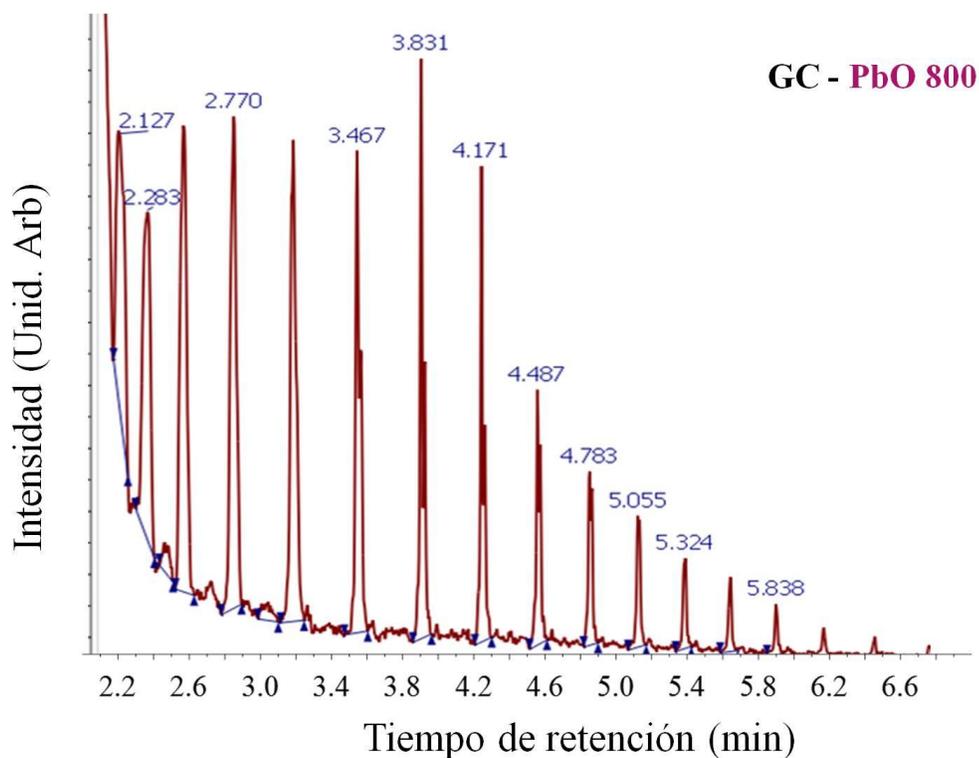
Apéndice 10. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 700 C



Apéndice 11. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 750 C.



Apéndice 12. Espectros por GC/MS del líquido obtenido de la descomposición del PEBD utilizando el catalizador a base de plomo sintetizado a 800 C.



Apéndice 13. Constancia de la ponencia impartida en el CI2T 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

Otorga la presente

CONSTANCIA

a:

M. en C. Ulises Alejandro Villalón López, Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, Dr. José Ernesto Vélez López, Dr. Miguel Avalos Borja.

Por su ponencia intitulada

PIRÓLISIS CATALÍTICA DE PEBD A CARBONO E HIDROCARBUROS

y publicada en el número especial de la Revista Aristas con registro ISSN 2007-9478 Online

2016
CI2T

CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN TIJUANA

realizado en la ciudad de Tijuana, Baja California del 17 al 20 de Febrero de 2016.

“Dr. José Guillermo Rodríguez Ventura”

~~Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director de la Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería, Universidad
Autónoma de Baja California~~

~~M.C. Diego Armando Trujillo Toledo
Coordinador General del Congreso
Internacional de Investigación
Tijuana 2016. FCQI-UABC~~

Apéndice 14. Constancia de la ponencia impartida en el CICITEC 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

Ulises Alejandro Villalón López, María Guadalupe Moreno Armenta,
Arturo Barrera Rodríguez, Eduardo Rogel Hernández, Juan Manuel
Quintana Melgoza

Por su participación en el Eje Temático Sistemas Energéticos con el trabajo titulado
Transformación de Plomo Potencialmente Tóxico a Pb(NO₃)₂ Cristalino

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 15. Ley de Bragg

Poco después del descubrimiento de la difracción de rayos-X, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg descubrieron que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de luz por un espejo plano. Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que perpendicularmente a ciertas direcciones es posible construir conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados y conteniendo idénticas disposiciones atómicas. Si un rayo incidente forma un ángulo θ con tal conjunto de planos, el rayo “reflejado” también forma un ángulo θ con los planos, como en el caso de la reflexión óptica. Se deduce, por tanto, que el ángulo entre los rayos incidente y reflejado es 2θ . Físicamente, el proceso consiste en la dispersión de rayos-X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad de la ordenación atómica del cristal.

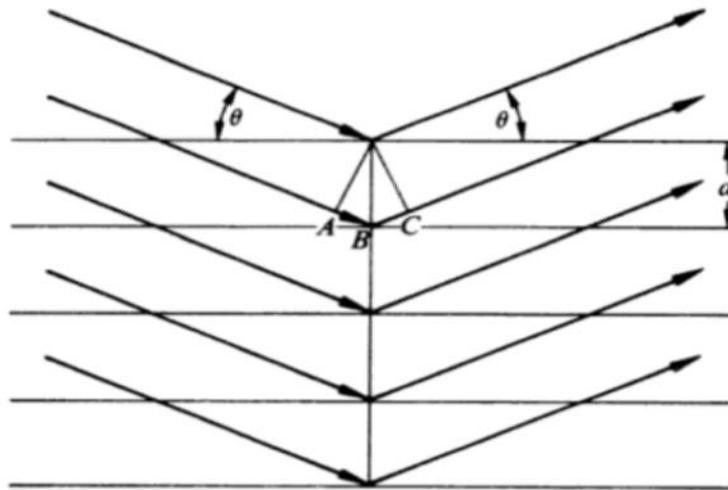


Figura 56. Un haz de rayos-X forma el ángulo θ con un conjunto de planos con espacio interplanar d . Para que exista interferencia constructiva $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos-X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos interferían entre sí, y habrá interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de longitud de camino entre rayos procedentes de planos sucesivos es igual a un número entero de longitudes de onda. Esto se ilustra en la figura 45, en donde los rayos-X de longitud de onda λ inciden, formando un ángulo θ , sobre un conjunto de planos con espaciado d . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $AB + BC$ más allá que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

$$AB + BC = n\lambda$$

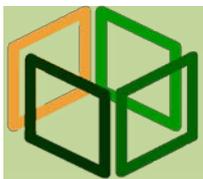
en donde n es un entero. Se deduce por geometría elemental que

$$AB = BC = d \operatorname{sen} \theta$$

por consiguiente, $2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$ y ésta es la conocida ley de Bragg. La ecuación no suministra más información que la dada por las ecuaciones de Laue, pero la interpretación de los diagramas de difracción de rayos-X es más fácil con frecuencia en términos de la ley de Bragg, puesto que sólo se necesita un ángulo medido [67]. 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, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos-X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

Apéndice 16. Propiedades típicas del PEBD (prueba ASTM) [92]

Prueba ASTM	Propiedad	Unidad	Valor
FÍSICA			
D792	Gravedad específica	g/cm ³	0.910-0.925
D792	Volumen específico	In ³ /lb	30.4-29.9
D570	Absorción de agua	%	<0.01
MECÁNICA			
D638	Resistencia a la tensión	psi	600-2300
D638	Elongación	%	90-800
D638	Módulo de tensión	10 ⁵ psi	0.14-0.38
D790	Módulo de flexión	10 ⁵ psi	0.08-0.60
D256	Resistencia al impacto	ft-lb/in	Sin ruptura
D785	Dureza	Dureza Shore	10
TÉRMICA			
C177	Conductividad térmica	10 ⁻⁴ cal-cm/sec-cm ² -°C	8.0
D969	Coefficiente de expansión térmica	10 ⁻⁵ in/in-°F	5.6-12.2
ELÉCTRICA			
D149	Rigidez dieléctrica	V/mil	460-700
D150	Constante dieléctrica a 1 kHz	---	2.25-2.35
D150	Factor de disipación	---	0.0002
D257	Resistividad volumétrica	ohm-cm	10 ¹⁵
D495	Resistencia al arco	s	135-160
ÓPTICA			
D542	Índice de refracción	---	1.51
D1003	Transmitancia	%	4-50



Contenido disponible en <http://fcqi.tij.uabc.mx/usuarios/revistaaristas/>

Revista Aristas Investigación Básica y Aplicada



PIRÓLISIS CATALÍTICA DE PEBD A CARBONO E HIDROCARBUROS.

Ulises Alejandro Villalón López^a, Juan Manuel Quintana Melgoza^b, José Ernesto Vélez López^c, Miguel Ávalos Borja^d.

^a Químico Fármaco Biólogo. Maestría en Ciencias por la Universidad Autónoma de Baja California. ulises.villalon@uabc.edu.mx

^b Doctorado en Ciencias (Física de Materiales) por el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. quintana@uabc.edu.mx

^c Doctorado en Ciencias (Química) por el Centro de Graduados del Instituto Tecnológico de Tijuana. evelez@uabc.edu.mx

^d Doctorado en Ciencia de Materiales e ingeniería por la Universidad de Stanford, California EUA. miguel.avalos@ipicyt.edu.mx

Información del artículo

Historia del artículo:

Recibido: 24 Julio 2015

Aceptado: 26 Noviembre 2015

Publicado: 17 Febrero 2016

Palabras clave: Hidrocarburos, Pírolisis catalítica, PEBD

Datos de contacto del primer autor:

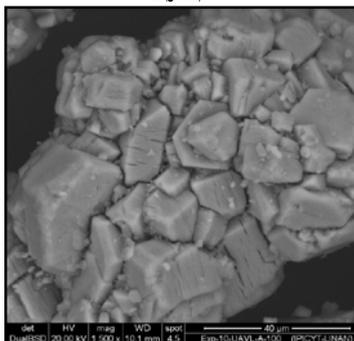
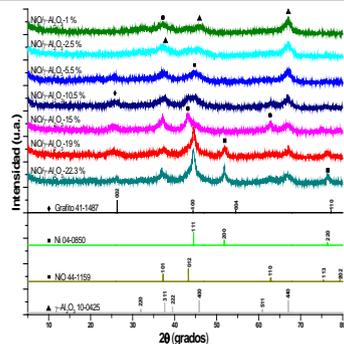
Ulises Alejandro Villalón

López ulises.villalon@uabc.edu.mx

México

Resumen

En este trabajo de investigación se realizó la descomposición del Polietileno de baja densidad (PEBD) a compuestos más amigables con el ambiente. El sistema utilizado para este propósito es NiO/ γ -Al₂O₃ como catalizador, en un flujo de aire a 400 °C durante 1 h. La caracterización de los materiales sólidos se realizó por difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La caracterización de los materiales sólidos y las ceras se realizó por espectroscopía por radiación infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y únicamente las ceras por espectrometría de masas (EM). A diferencia de los métodos reportados en la literatura en los que solamente se obtienen gases e hidrocarburos, en nuestro caso, una fracción de los productos fueron obtenidos en forma de carbono (15 % del PEBD inicial) que puede ser utilizado como precursor en la formación de algún alótropo de carbono.



1. INTRODUCCIÓN

El problema generado por la contaminación es un tema muy preocupante para la comunidad internacional. En la actualidad en el mundo se generan alrededor de 1.3 mil millones de toneladas de residuos sólidos urbanos (RSU) por año. Este volumen se espera que aumente a 2.2 mil millones de toneladas para el 2025 [1]. México se encuentra entre los principales productores de RSU, ya que en el 2011 se generaron alrededor de 41 millones de t, lo que equivale a 112.5 mil t/día [2].

Según los datos de la OECD, la generación per cápita en nuestro país en promedio es 990 g/día, esto son 370 kg per cápita/año [3]. La generación de residuos contaminantes, como los plásticos, ha aumentado considerablemente en los últimos años: mientras que en el año 2000 sólo representaban el 4.4 % de los residuos sólidos urbanos, al 2010 ya se había incrementado su participación al 10.9 %, o sea arriba de los 4.2 millones de toneladas [4]. La demanda total de los polímeros a nivel mundial en el 2012 fue de 211 millones de toneladas, de los cuales el polietileno de baja densidad y alta densidad (PEAD) son los que más se generan, con un 37 % [5]. En el caso particular de México, la producción de polietilenos también ha ido en aumento, para el año 2010 la producción del polietileno de alta densidad fue de 181 mil toneladas, mientras que la del polietileno de baja densidad fue de 480 mil toneladas [6]. Se calcula que a nivel mundial se acumulan 25 millones de t/año de plásticos en el ambiente, estables entre (100 y 500) años. Esto se debe a que su degradación es muy lenta y consiste principalmente en su fragmentación en partículas más pequeñas, mismas que se distribuyen en los mares desde (3 a 30) kg/km², ríos, sedimentos, suelos, entre otros. Es común observar en áreas naturales protegidas, vías de tránsito, lagos, mares y ecosistemas con diferentes tipos de plástico formando parte de la superficie de nuestro país [7]. Es por eso que es de vital importancia que se trabaje en la descomposición de este tipo de residuos sólidos, ya que debido a su desmedida generación, demanda y consumo generan un gran impacto ambiental negativo a nivel internacional.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El polietileno de baja densidad se obtuvo de Risco Plásticos México. El catalizador a base de óxido de níquel se preparó por descomposición térmica sobre un soporte de alúmina, variando la relación porcentual del NiO. Los materiales que se tomaron como materia prima fueron nitrato de níquel hexahidratado [Ni (NO₃)₂•6H₂O Sigma-Aldrich 244074], que es de donde se obtiene la fase activa (NiO) y trióxido de aluminio (γ -Al₂O₃ Sigma-Aldrich 199974).

Se pesan 2.5 g de PEBD y se mezcla con la sal de níquel y el soporte alúmina, variando la relación porcentual en (1, 2.5, 5.5, 10.5, 15, 19 y 22.7) % de fase activa (fa). Las

cantidades pesadas se mezclan y se colocan en una canoa de porcelana y se introducen dentro de un tubo de cuarzo para colocarse a través de un horno eléctrico tubular en posición horizontal Lindberg Blue/M. Por el interior del tubo de cuarzo se alimenta un flujo continuo de aire a 120 cm³/min manteniéndose la temperatura del sistema a 400 °C durante 1 h en cada experimento. En la figura 1 se observa el sistema utilizado en la parte experimental de este trabajo de investigación.

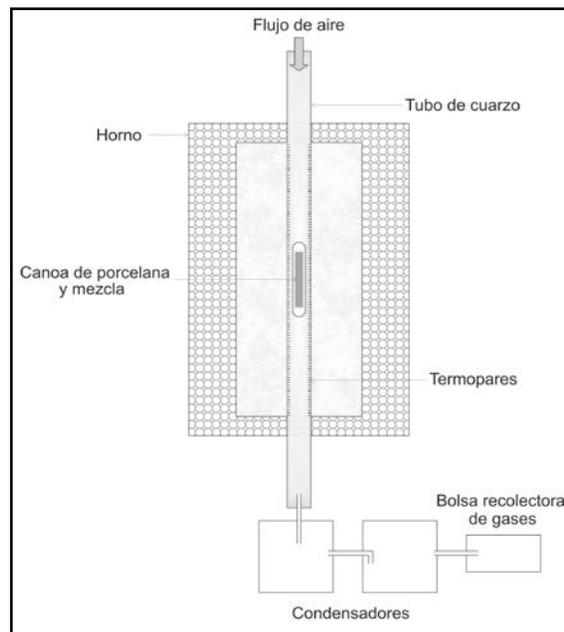


Figura 1. Sistema utilizado en la parte experimental.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los espectros por XRD de los materiales obtenidos por la descomposición del PEBD, se obtuvieron empleando un difractómetro de rayos-X para polvos Bruker modelo D8 ADVANCE, con una fuente de radiación proveniente de la línea CuK α y una $\lambda = 0.15406$ nm. El voltaje y corriente de operación son de 40 kV y 40 mA respectivamente. La muestra en polvo se dispersa sobre un portamuestra de SiO₂ que se inserta dentro del difractómetro manteniendo una posición fija mientras el detector y la fuente de rayos-X se mueve de (10 a 80) ° de 2 θ con una velocidad de 0.03°/s.

La morfología de los materiales se determinó por microscopía electrónica de barrido en un microscopio Quanta 200. Cada muestra fue montada sobre pintura de plata en un portamuestra cilíndrico de 10 mm de diámetro por 10 mm de alto. El portamuestra y su contenido se introducen a la cámara de vacío donde se realiza el análisis correspondiente. Las imágenes captadas con el detector ETD (detector de electrones secundarios) genera imágenes con información topográfica; las imágenes con el detector DualBSD (detector de electrones retro dispersados), generan imágenes con contrastes de información elemental. De

las micrografías obtenidas se escogieron 30 partículas, de ellas se determinó el largo, ancho y desviaciones estándar. La medición se realizó con un vernier electrónico digital OEM, modelo 25363.

La composición elemental se determina por espectroscopía de dispersión de energía mediante un analizador de rayos-X EDAX Genesis, accesorio del microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 200. Los espectros por IR de los productos cerosos se realizan con ayuda del espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One. El análisis espectral de masas se determinó con ayuda del espectrómetro de masas de inserción directa Thermo Finnigan modelo Polaris Q.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS POR XRD

La identificación de las fases cristalinas obtenidas de la descomposición del PEBD se realizó por XRD. En la figura 2 se presentan siete patrones de XRD experimentales y cuatro de referencia. Cada uno de los difractogramas experimentales corresponde a los sólidos obtenidos variando el porcentaje de NiO en el sistema NiO/ γ -Al₂O₃ en (1, 2.5, 5.5, 10.5, 15, 19 y 22.7) %.

En todos los difractogramas obtenidos se presentan dos tipos de señales que corresponden a los componentes del sistema catalítico; las señales (\blacktriangle) de 2θ en (37.60, 45.86 y 67.03)°, por su semejanza con la referencia JCPDS No.10-0425, se puede atribuir a los planos (311), (400) y (440) de la γ -Al₂O₃, y las señales (\bullet) de 2θ en (37.24, 43.28 y 62.85)°, que son correspondientes a los planos (101), (012) y (110) del NiO, tomando como referencia la tarjeta cristalográfica JCPDS No. 44-1159.

Las señales (\blacksquare) de 2θ a (44.53, 51.89 y 76.45)° se pueden identificar como los planos (111), (200) y (220) correspondientes a Ni metálico por su similitud con la tarjeta cristalográfica JCPDS No. 04-0850. Este metal proviene de la reducción del óxido de níquel, por su interacción con el polímero.

Por otra parte, la señal (\blacklozenge) alrededor de 26,38° de 2θ es característica del plano (002) de grafito, según la tarjeta cristalográfica JCPDS N° 41-1487 y es atribuida al carbono retenido sobre la superficie del sistema catalítico en la descomposición del polietileno de baja densidad.

Debido al ancho de pico de ésta última señal correspondiente a grafito, se puede hablar de baja cristalinidad de los sólidos que se produjeron. Estas señales se observan con mayor intensidad en los experimentos correspondientes a la relación de la fase activa NiO en (5.5, 10.5, 15 y 19) % soportada en γ -Al₂O₃.

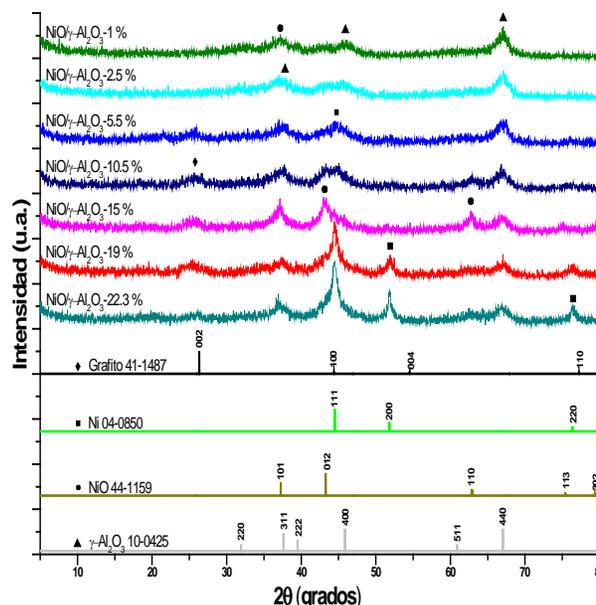


Figura 2. Patrones de XRD de los sólidos obtenidos en la pirólisis de PEBD y las referencias JCPDS.

3.2 ANÁLISIS POR EDS

Los sólidos obtenidos en la descomposición del PEBD se analizaron por EDS. Los espectros obtenidos de las muestras de dicha descomposición se pueden observar en la figura 3, estos muestran aluminio (Al) a 1.48 keV, oxígeno (O) a 0.52 keV, carbono (C) a 0.27 keV y níquel (Ni) a 7.48 keV. Utilizando el análisis por EDS y la diferencia de peso en cada experimento, se realizó la tabla I para establecer la variación del C retenido y el C superficial. Se puede observar que el sistema catalítico al 19 % fa a pesar de tener una captación de 22 % del PEBD que se tomó de inicio (547.5 mg de C) no es el más efectivo, sino el sistema al 5 % fa ya que retuvo el 15 % del PEBD inicial (365.6 mg C) y por lo tanto tiene una mayor captación proporcional con $\approx 1/4$ fa, razón por la que puede ser considerado el sistema más eficiente.

Tabla I. Variación del C retenido determinado por diferencia de pesos (w/w) y C superficial, determinado por EDS (% w) con respecto al aumento de NiO.

Exp	NiO %	C-superficial % w	C-retenido w/w-mg	Captación %
a	0	0	126.3	5.0
b	1.0	4.37	17.5	0.7
c	2.5	10.42	267.1	10.7
d	5.5	35.92	365.6	14.6
e	10.5	58.29	480.0	19.2
f	15.0	64.50	538.6	21.5
g	19.0	65.80	547.5	21.9
h	22.7	65.15	329.6	13.2
i	100	0	8.1	0.30

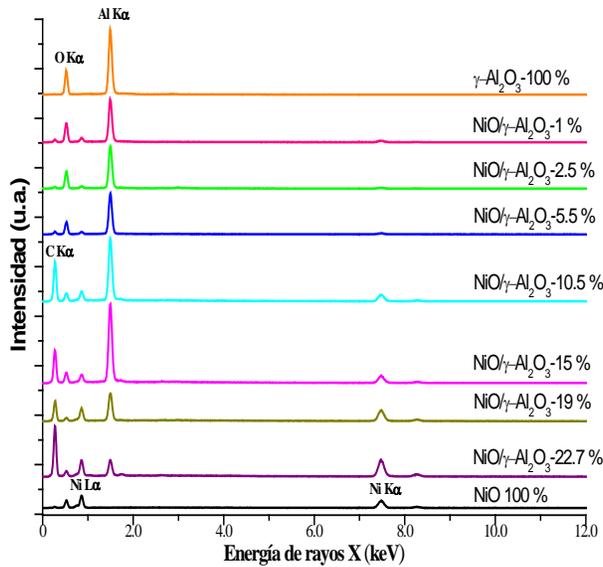


Figura 3. Espectros por EDS de los sólidos obtenidos en la pirólisis de PEBD.

4.2 MICROGRAFÍAS POR SEM

La morfología superficial de los materiales utilizados para la descomposición del PEBD y los productos sólidos generados PEBD se observó por microscopía electrónica de barrido. Las imágenes capturadas con el detector ETD son las de electrones secundarios, generan imágenes con información topográfica; las imágenes capturadas con el detector DualBSD son las de electrones retro dispersados, generan imágenes con contrastes de información elemental, los elementos con mayor peso atómico son los más brillosos y los elementos con menor peso atómico son más oscuros.

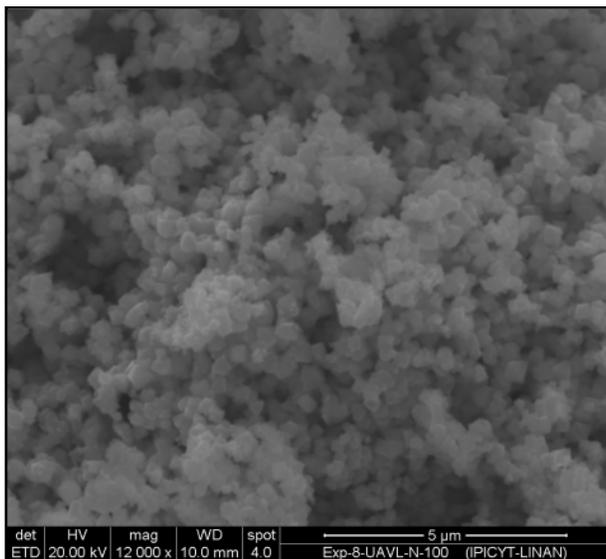


Figura 4. Micrografía por SEM del NiO utilizado en la descomposición del PEBD. Imagen obtenida con electrones secundarios a escala de 5 μm .

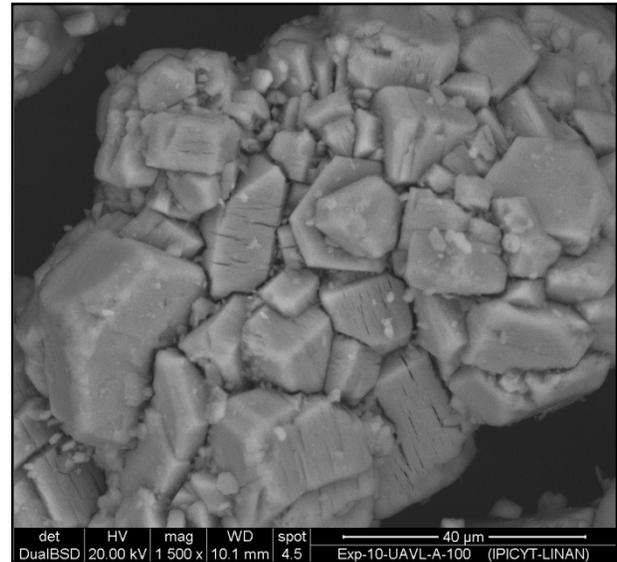


Figura 5. Micrografía por SEM del la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada en la descomposición del PEBD. Imagen obtenida con electrones retrodispersados a escala de 40 μm .

En las figuras 4 y 5 se presentan las micrografías de los materiales utilizados para la descomposición del PEBD; NiO, como fase activa y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como soporte en el sistema catalítico. La micrografía por del NiO fue obtenida con electrones secundarios a escala de 5 μm , el tamaño promedio de partícula de este material fue de 0.5644 μm . Por su parte la micrografía de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue obtenida con electrones retrodispersados a escala de 40 μm , el tamaño promedio de partícula de este material fue de 131.24 μm (ver tabla II).

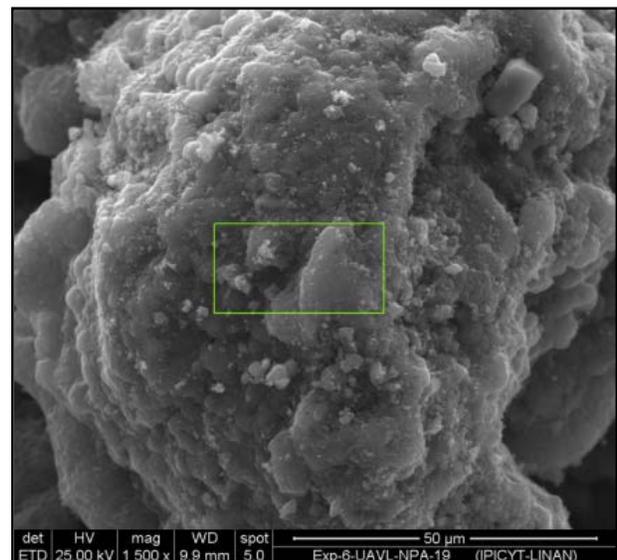


Figura 6. Micrografía por SEM del sistema NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 19 % fa después de utilizarse en la descomposición del PEBD. Imagen obtenida con electrones secundarios a escala de 50 μm .

En la figura 6 se presenta una de las microfotografías más representativas de la parte experimental. En ella se aprecian pequeñas partículas de NiO soportadas sobre la γ -Al₂O₃ así como el carbono retenido de la descomposición del PEBD depositado sobre la superficie del sistema catalítico. Se pudo observar que en los experimentos correspondientes a concentraciones bajas de óxido de níquel (1, 2.5, 5.5 y 10.5) %, el tamaño de partícula aumentó sutilmente conforme se incrementaba la concentración de fase activa, esto se atribuye a que con el aumento del níquel también se incrementaba la captación del carbono proveniente del PEBD, depositándose sobre la superficie del sistema catalítico. A concentraciones más elevadas (15, 19 y 22.7) % el aumento en el tamaño fue muy marcado respecto a los anteriores, esto debido a que el exceso de níquel puede hacer que las partículas se aglomeren. Los resultados de la medición de tamaño promedio de partícula realizada a los materiales sólidos generados mediante la pirólisis del polietileno de baja densidad se muestran en la tabla II.

Tabla II. Variación del C retenido determinado por

Material	Largo μm	Ancho μm
γ -Al ₂ O ₃ 100 %	131.24 \pm 17.71	133.45 \pm 18.14
NCA 1.0 %	132.24 \pm 27.88	129.07 \pm 24.36
NCA 2.5 %	134.76 \pm 29.21	131.63 \pm 27.14
NCA 5.5 %	137.18 \pm 23.91	129.32 \pm 16.23
NCA 10.5 %	138.07 \pm 34.17	137.41 \pm 33.47
NCA 15.0 %	660.64 \pm 139.44	738.71 \pm 147.82
NCA 19.0 %	689.45 \pm 115.15	494.35 \pm 91.23
NCA 22.7 %	840.26 \pm 93.56	567.65 \pm 89.21
NiO 100 %	0.5644 \pm 0.11	0.5732 \pm 0.13

NCA= NiO/C/ γ -Al₂O₃

4.3 ANÁLISIS POR FT-IR DE LAS CERAS

El análisis de los productos cerosos se determinó utilizando espectroscopía por radiación infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). En la figura 7 se muestran los espectros por IR de las ceras variando la relación del catalizador a PEBD constante en 4:0, 4:1, 4:4 y 4:6. En ellos se observan las señales correspondientes a la vibración de; O-H (3423.4 cm⁻¹), =C-H vinílico (3078.6 cm⁻¹), estiramientos asimétricos -CH₃ (2960.2 cm⁻¹ y 1376.6 cm⁻¹), asimétrico -CH₂ (2926.9 cm⁻¹), estiramiento simétrico -CH₃ (2855.7 cm⁻¹), estiramiento -C=O (1721.4 cm⁻¹), flexión de -CH₂ (1463.1 cm⁻¹), estiramiento asimétrico de -CH₃ (2960.2 cm⁻¹), estiramiento -C-O- (1081.4 cm⁻¹), señal de =CH₂ terminal (993.1 cm⁻¹ y 910.3 cm⁻¹), flexión fuera de plano de =C-H (888.3 cm⁻¹), oscilación de -CH₂- (728.3 cm⁻¹) y banda característica de cadenas largas de -CH₂- (720.1 cm⁻¹). Las señales más fuertes se encuentran en las regiones cercanas a (3000, 1460 y 1375) cm⁻¹ lo que se

atribuye a la presencia de grupos funcionales característicos de hidrocarburos.

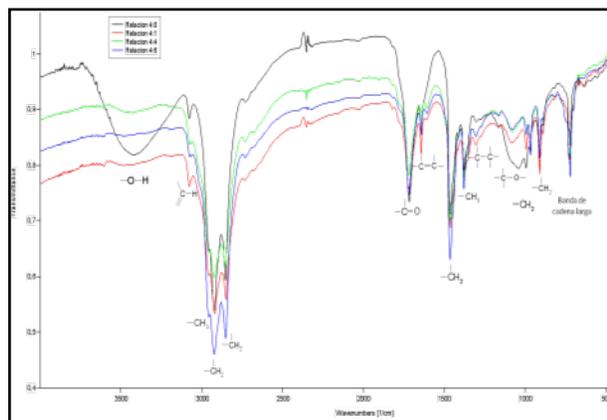


Figura 7. Espectros por FT-IR de las ceras obtenidas.

4.4 ANÁLISIS POR EM DE LAS CERAS

El análisis por EM de las ceras obtenidas en la descomposición del PEBD variando la masa de NiO/ γ -Al₂O₃ 5 % fa a PEBD constante en 4:0, 4:1, 4:4 y 4:6 nos arroja la relación masa carga (m/z), abundancia relativa (%) y el ion molecular (M⁺) para cada muestra. En ellos se aprecia que los posibles iones moleculares se encuentran en 621.31 de m/z para el caso de la relación 4:0, 625.07 de relación m/z para el caso de 4:1, 592.69 m/z para la relación 4:4 y 625.07 de relación m/z para 4:6. Los picos con abundancia relativa al 100 % en la mayoría de los casos están en 81.2 relación m/z. En la figura 8 se presenta el espectro por EM del producto ceroso obtenido de la relación 4:6. Se pudo determinar por medio de los resultados obtenidos por este análisis y sencillos cálculos que los fragmentos resultantes de la descomposición son hidrocarburos de entre (35 y 45) carbonos.

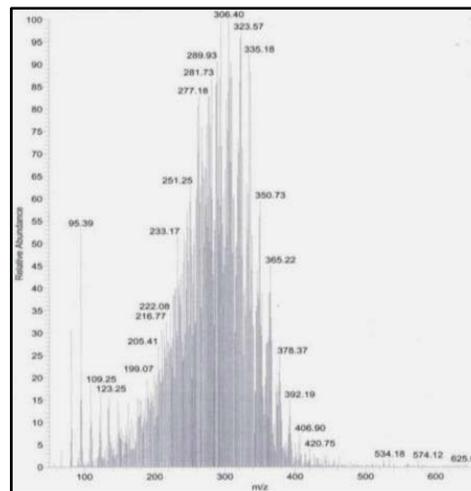


Figura 8. Espectro por EM de las ceras obtenidas por la descomposición del PEBD a 400 °C.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo experimental de investigación se realizó la descomposición del polietileno de baja densidad ($PM=5 \times 10^4 \text{ gmol}^{-1}$) por pirólisis catalítica oxidativa. El PEBD genera productos gaseosos (17 %) e hidrocarburos sólidos (68 %). Sin embargo, a diferencia de lo reportado por A. Koç *et al.* [8], P. Williams *et al.* [9] y J. Jeon *et al.* [10], aquí se obtiene una fracción del producto en forma de carbono (15 % del PEBD inicial), que puede ser utilizado como precursor en la formación de algún alótropo de carbono o bien en la síntesis de materiales con propiedades de interés en investigación o aplicación industrial. El sistema catalítico óptimo para la descomposición del PEBD es NiO/ γ -Al₂O₃ al 5 % fase activa. Al realizar la descomposición del PEBD el sistema catalítico utilizado quedó impregnado de carbono gráfico, proveniente de las cadenas de hidrocarburos del polímero. Esta captación se confirmó por las técnicas de XRD, SEM y EDS. Asimismo se pudo confirmar por las técnicas de FT-IR y EM que las ceras producidas en la descomposición del PEBD son cadenas de hidrocarburos de entre 35 y 45 carbonos, $PM=$ (490 y 630) gmol^{-1} respectivamente. Este estudio sugiere una metodología que permite transformar un residuo de alto impacto ambiental a materiales con propiedades de interés tecnológico que pueden ser utilizados; en el caso de los productos sólidos para la obtención de alótropos de carbono, en el caso de las ceras en transformar esas macromoléculas con el hidrocraqueo adecuado a hidrocarburos de cadenas cortas (C₈) para ser utilizados como fuente alternativa en la formación de combustibles.

6. REFERENCIAS

- [1] D. Hoornweg and P. Bhada. Texto: What a Waste A Global Review of Solid Waste Management World Bank. Washington, DC USA, March 2012. 98 pp.
- [2] SEMARNAT. Texto: Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental. Edición 2012. México, 2013. 362 pp.
- [3] OECD (2013). Texto: "Municipal Waste", in OECD Factbook: Economic, Environmental and Social Statistics, OECD Publishing 2013. 270 pp.
- [4] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Texto: Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos 2010. Aguascalientes, México 2011. 165 pp.
- [5] E. Sagel. Texto: Polyethylene Global Overview. Foro Pemex. Ciudad de México. IHS Inc. Junio 2012. 31 pp.
- [6] PEMEX, petroquímica. Texto: Anuario estadístico 2011. Petróleos Mexicanos, México DF diciembre 2010. 78 pp.
- [7] M.L. Ortiz H. Texto: Hypatia, Revista de divulgación científica-tecnológica. Año 8, número 30. Gobierno del estado de Morelos. Abril-junio 2009. 4 pp.

- [8] A. Koç & A.Y. Bilgesu. Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of LDPE in a continuous reactor system. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78, (2007) 7–13 pp.
- [9] P.T. Williams & E.A. Williams. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 51, (1999) 107–126 pp.
- [10] J.K. Jeon & Y.K. Park. Pyrolysis of an LDPE-LLDPE-EVA copolymer mixture over various mesoporous catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* 29, (2012) 196–200 pp.



Transformación de Plomo Potencialmente Tóxico a $Pb(NO_3)_2$ Cristalino

Villalón López Ulises Alejandro¹, Moreno Armenta María Guadalupe², Barrera Rodríguez Arturo³, Rogel Hernández Eduardo¹, Quintana Melgoza Juan Manuel^{1*}

¹ Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC. Calzada Universidad, 14418, Parque Industrial Internacional Tijuana, 22390, Tijuana, B.C., México. ulises.villalon@uabc.edu.mx, eduardorogel60@uabc.edu.mx, quintana@uabc.edu.mx

² Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP 22800, Ensenada, BC, México. moreno@cnyun.unam.mx

³ Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de la Ciénega, Av. Universidad, Número 1115, Col. Linda Vista, Apdo. Postal 106, Ocotlán Jal., México. arturo.barrera@cuci.udg.mx

***Autor de correspondencia:** Juan Manuel Quintana Melgoza, Profesor-Investigador de tiempo completo definitivo en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, quintana@uabc.edu.mx, clave ORCID: 0000-0002-3738-0612

Resumen. – *La acumulación de plomo en el ambiente es una causa de problemas de salud en humanos. La dosis letal media reportada en mg/kg para Pb, $Pb(NO_3)_2$ y PbO es de 400, 2250 y 2000, respectivamente. Debido a la alta toxicidad del plomo metálico con respecto al nitrato de plomo se ha desarrollado una metodología para transformar el plomo residual a nitrato de plomo, cuya toxicidad es cinco veces menor que el plomo metálico. Por otra parte, el nitrato de plomo puede ser precursor para la síntesis de materiales con potencial aplicación industrial. La síntesis del $Pb(NO_3)_2$ se realiza mezclando el plomo metálico residual y ácido nítrico 15.7 molar en una proporción de reactivos [1:4]. Posteriormente, la mezcla se somete a agitación magnética hasta disolver el plomo y formar un precipitado blanco, se seca a 110 °C durante 1 h obteniendo un rendimiento experimental del 99 %. El material sintetizado se caracteriza por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía. Así mismo, esta metodología tiene un impacto favorable en los ecosistemas, ya que la contaminación por plomo se verá disminuida.*

Palabras clave: Plomo residual tóxico; síntesis química; producto nitrato de plomo.



Lead Transformation Potentially Toxic to $Pb(NO_3)_2$ Crystalline

Villalón López Ulises Alejandro¹, Moreno Armenta María Guadalupe², Barrera Rodríguez Arturo³, Rogel Hernández Eduardo¹, Quintana Melgoza Juan Manuel¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC. Calzada Universidad, 14418, Parque Industrial Internacional Tijuana, 22390, Tijuana, BC, México ulises.villalon@uabc.edu.mx, eduardorogel60@uabc.edu.mx, quintana@uabc.edu.mx

² Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP. 22800, Ensenada, BC, México. moreno@cnyun.unam.mx

³ Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de la Ciénega, Av. Universidad, Número 1115, Col. Linda Vista, Apdo. Postal 106, Ocotlán Jal., México. arturo.barrera@cuci.udg.mx

Corresponding author: Juan Manuel Quintana Melgoza, full-time Professor-Researcher at the Faculty of Chemical Sciences and Engineering, Autonomous University of Baja California, quintana@uabc.edu.mx, key ORCID: 0000-0002-3738-0612

Abstract. - *The accumulation of lead in the environment is a cause of health problems in humans. The mean lethal dose reported in mg/kg for Pb, $Pb(NO_3)_2$ and PbO is 400, 2250 and 2000, respectively. Due to the high toxicity of metallic lead with respect to lead nitrate, a methodology has been developed to transform residual lead into lead nitrate, whose toxicity is five times lower than metallic lead. On the other hand, lead nitrate can be a precursor for the synthesis of materials with potential industrial application. The synthesis of $Pb(NO_3)_2$ is carried out by mixing the residual metallic lead and 15.7 molar nitric acid in a proportion of reagents [1:4]. Subsequently, the mixture is subjected to magnetic stirring to dissolve the lead and form a white precipitate, dried at 110 ° C for 1 h obtaining an experimental yield of 99 %. The synthesized material is characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersion spectroscopy. Likewise, this methodology has a favorable impact on ecosystems, since lead contamination will be diminished.*

Key words: Toxic residual lead; chemical synthesis; lead nitrate product.



1. Introducción

El plomo tiene muchas aplicaciones industriales [1] debido a sus propiedades como alta densidad (11.34 g cm^{-3}), bajo punto de fusión ($327.4 \text{ }^\circ\text{C}$), alto punto de ebullición ($1740 \text{ }^\circ\text{C}$), alta maleabilidad, ductibilidad, solubilidad, resistente a la corrosión y reactividad química. Los compuestos de plomo son de interés en pinturas, pigmentos y fabricación de vidrio óptico, su uso principal es en baterías de almacenamiento de energía, mezclado con antimonio del 9.0 al 12 % [2]. La producción mundial de Pb es de $4.7 \times 10^6 \text{ t/año}$, donde el 90 % está contenido en las baterías ácidas de plomo [3]. La acumulación de plomo en el medio ambiente es una causa de problemas de salud debido a su alta toxicidad [4], las fuentes principales son la combustión de gasolina [5], industria minera [6], pinturas y grifos de agua [7]. Generalmente el plomo suele acumularse en alimentos, agua, aire y suelo [8]. Sus efectos tóxicos en los humanos son devastadores; alterando la salud de los neonatos y niños [9] y [10], problemas cardiovasculares [11], saturnismo [12], anemia [13], disminución de la capacidad cognitiva [14], daño al sistema renal y nervioso [15, 16]. Además, se ha reportado que pudo haber sido una de las posibles causas del declive del Imperio Romano debido a su ingesta [17]. Por su alta toxicidad algunas agencias federales de Estados Unidos como la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA), Agencia de Protección Ambiental (EPA), Centros para el Control y Prevención de Enfermedades (CDC) y Comisión de Seguridad del Producto para el Consumidor (CPSP) han emitido estándares [18] para establecer valores estándar en diferentes fuentes (ver tabla 1). La dosis letal (LD_{50}) expresada en mg/kg reportados para Pb, $Pb(NO_3)_2$ y PbO es de 400, 2250 y 2000, respectivamente [19], [20] y [21]. El plomo metálico es cinco veces más tóxico que el nitrato de plomo, es por eso que en este trabajo se propone una metodología sencilla y viable para la obtención de $Pb(NO_3)_2$. El objetivo principal de este trabajo es sintetizar $Pb(NO_3)_2$ a partir de Pb residual, asimismo, analizar el material por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

Tabla 1. Valores estándares establecidos para el plomo por algunas organizaciones en los Estados Unidos de América.

Agencia	Fuente	Valor
OSHA [18]	Aire libre	30 a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
EPA [18]	Aire en habitación	$15 \mu\text{g}/\text{m}^3$
CDC [18, 1]	Sangre	$5 \mu\text{g}/\text{dL}$
CPSP [18]	Pinturas	90 ppm
EPA [18, 22]	Piso residencial	400 ppm
EPA [18, 1]	Agua potable	$15 \mu\text{g}/\text{dL}$
FDA [18, 22]	Comida	$0.5 \mu\text{g}/\text{dL}$

2. Metodología

2.1 Síntesis del nitrato de plomo

El nitrato de plomo se obtuvo a partir de plomo residual y ácido nítrico 15.7 M (Aldrich 225711) en una proporción [1:4] de los reactivos, en ese orden. La mezcla de reactivos se añadió a un matraz Erlenmeyer con agitación magnética hasta que se disolvió el plomo y precipitó un sólido blanco. El producto se secó a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h.

2.2 Caracterización del material

El patrón por XRD de los materiales se obtuvo en un difractómetro de rayos-X para polvos Phillips, modelo X'pert MPD, con una fuente de radiación de la línea $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$. El voltaje y la corriente de operación a 40 kV y 40 mA. La muestra en polvo se dispersó en un soporte de SiO_2 insertado en el difractómetro manteniendo una posición fija, mientras que el detector y la fuente de rayos-X se movieron desde de 10° a 80° , con una velocidad de $0.03 \text{ }^\circ/\text{s}$. La composición elemental y la estructura morfológica del material se analizó en un microscopio electrónico JEOL modelo JSM-5300. La muestra se montó en una cinta de carbón en un soporte de muestra cilíndrico de 10 mm de diámetro y 10 mm de altura. El soporte de la muestra y su contenido se introdujeron en la cámara de vacío donde se llevó a cabo el análisis.



Por otra parte, el tamaño promedio de cristal de los materiales sintetizados fue calculado usando la ecuación de Scherrer [23] y [24]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde D es el tamaño promedio de cristal, λ es la longitud de onda de la línea Cu K α (1.5406 Å), β es el ancho medio de la intensidad máxima (FWHM) y θ es el ángulo de difracción de Bragg (en radianes). En la Tabla 2 se muestra el tamaño de cristal y el tamaño de partícula de los materiales sintetizados.

3. Resultados

3.1 Análisis por difracción de rayos-X

En la Fig. 1 se observa los patrones de difracción que corresponden al plomo residual utilizado como precursor y al nitrato de plomo sintetizado en este trabajo, así como sus respectivas referencias JCPDS No. 65-2873 y 36-1462 [25].

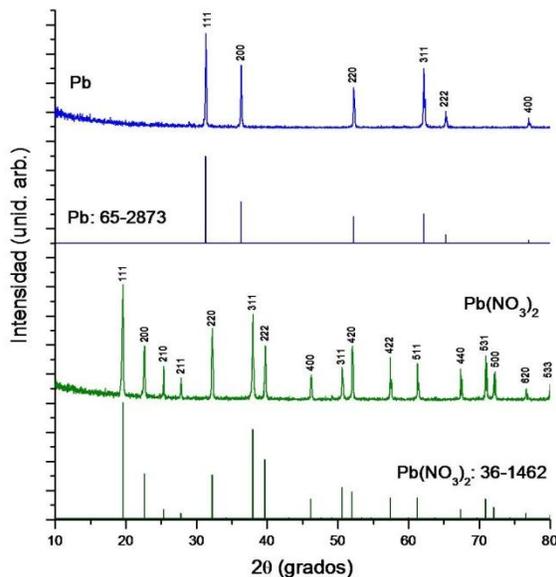


Fig. 1. Patrones de XRD del plomo metálico usado como precursor en la síntesis y del nitrato de plomo sintetizado, ambos con sus tarjetas de referencia JCPDS No. 65-2873 y JCPDS No 36-1462 respectivamente.

Los picos localizados en los grados de 2θ a 31.33, 36.31, 52.24, 62.17, 65.33 y 76.98 son asignados a los planos (111), (200), (210), (211), (220), (311) y (222) de plomo por su semejanza con la referencia JCPDS No.65-2873 [25]. Por su parte, el patrón de difracción que corresponde al nitrato de plomo sintetizado presenta señales en 2θ a (19.56, 22.64, 25.35, 27.84, 32.23, 37.95, 39.79, 46.22, 50.61, 52.06, 57.44, 61.24, 67.35, 70.90, 72.28, 76.67 y 79.96)° que, por su semejanza con la referencia JCPDS No.36-1462 [25], se pueden atribuir a los planos (111), (200), (210), (211), (220), (311), (222), (400), (311), (420), (422), (511), (440), (531), (500), (620) y (533) de $Pb(NO_3)_2$ cristalino. El tamaño de cristal de los materiales se calculó a partir de la señal en el plano (111) en los patrones por XRD, utilizando la ecuación de Scherrer [23] y [24].

Tabla 2. Tamaños de cristal (D) y de partícula (P) del Pb utilizado como precursor y nitrato de plomo sintetizado en la reacción. Donde T: temperatura de reacción, σ : desviación estándar, L: largo y W: ancho.

Fase	T °C	D nm	P (μ m)	
			L ($\pm \sigma$)	W ($\pm \sigma$)
Pb	25	112.5	Superficie laminar	
$Pb(NO_3)_2$	100	70.2	30 (2.8)	29 (3.4)

3.2 Micrografías por SEM

En las Fig. 2 y 3 se muestran las micrografías por SEM del material utilizado como precursor y del material sintetizado en la parte experimental. En la Fig. 2 se observa una superficie rugosa laminar que corresponde al plomo metálico que se utilizó para la síntesis química del nitrato de plomo. En la Fig. 3 se observan partículas semiesféricas con un tamaño promedio de 35 μ m de largo \times 29 μ m de ancho.

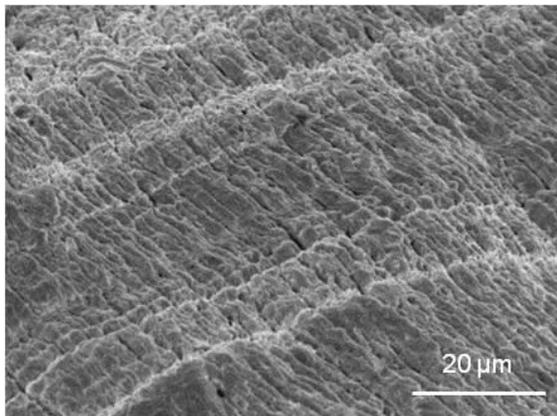


Fig. 2. Micrografía por SEM de Pb metálico utilizado como precursor en la síntesis

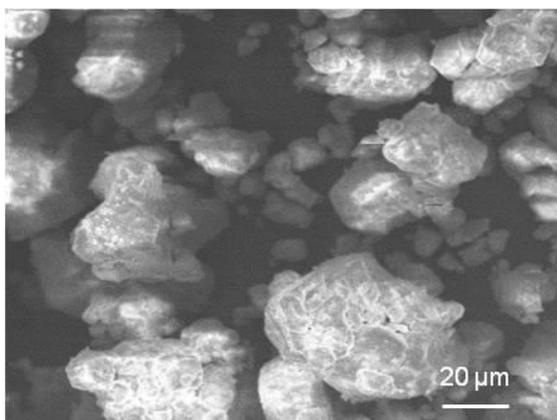


Fig. 3. Micrografía por SEM del $Pb(NO_3)_2$ sintetizado a partir del plomo metálico.

3.3 Análisis por EDS

En la Fig.4 se presentan los espectros por EDS del plomo utilizado como precursor y de $Pb(NO_3)_2$ sintetizado. En el espectro que corresponde a Pb, únicamente se aprecian las señales reportadas [26] para las transiciones en la línea M de plomo (Pb); M_{ξ} a 1.85 keV y M_{α} a 2.37 keV. En el espectro de $Pb(NO_3)_2$ además de observarse las señales correspondientes a Pb, también se observa la señal a 0.52 keV de la transición Ma del oxígeno (O).

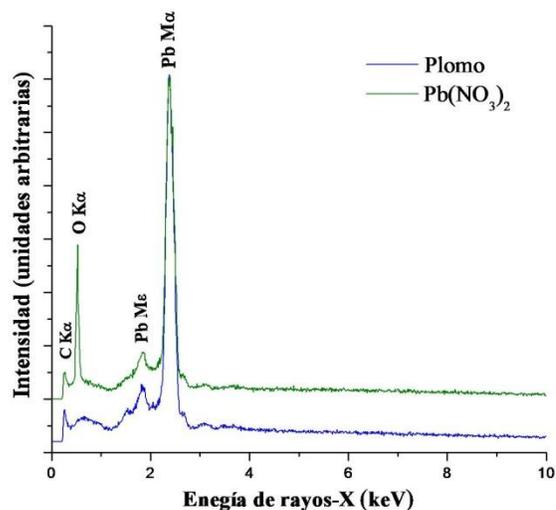


Fig. 4. Espectros por EDS del plomo metálico utilizado como precursor y el nitrato de plomo sintetizado.

4. Conclusiones

Se confirmó por XRD la síntesis del nitrato de plomo utilizando plomo residual como material de partida. Este método se recomienda para la síntesis $PbNO_3$ porque es un proceso barato, fácil de realizar, producto de alta pureza y un rendimiento del 99 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen al apoyo de beca de CONACYT al estudiante U.A.V.L., al programa de posgrado MYDCI y a la FCQI-UABC. Al proyecto 300/6/N/84/19. Estamos muy agradecidos con E. Aparicio e I. Gradilla, por su asistencia técnica.

Referencias

- [1] S. Tiwari, I. P. Tripathi, and H. L. Tiwari. "Effects of lead on Environment." *International Journal of Emerging Research in Management & Technology* vol. 2 no. 6, pp 1–5, 2013.



- [2] D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, Great Britain, Elsevier, pp. 643, 2011.
- [3] U.S. Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2016*: U.S. Geological Survey, 2016.
- [4] R. Zhang, V. L. Wilson, A. Hou and G. Meng, "Source of lead pollution, its influence on public health and the countermeasures", *Int. J. of Health, Animal science and Food safety*, vol. 2, no. 1, 18–31, 2015.
- [5] Q. Li, H. Cheng, T. Zhou, C. Lin and S. Guo, "The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990–2009", *Atmospheric Environment*, vol. 60, pp. 1-8, 2012.
- [6] S. Lin, X. Wang, I. T. S Yu, W. Tang, J. Miao, J. Li, S. Wu and X. Lin, "Environmental Lead Pollution and Elevated Blood Lead Levels Among Children in a Rural Area of China", *Am J Public Health*, vol. 101 no. 5, pp. 834–841, 2011.
- [7] J.-P. Lucas, B. L. Bot, P. Glorennec, A. Etchevers, P. Bretine, F. Douay, V. Sébille, L. Bellanger, C. Mandin, "Lead contamination in French children's homes and environment", *Environmental Research*, vol. 116, pp. 58–65, 2012.
- [8] S. Chao, J. LiQin and Z. WenJun. "A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques", *Environmental Skeptics and Critics*, vol. 3, no. 2, pp. 24–35, 2014.
- [9] K. Neeti and T. Prakash, "Effects of heavy metal poisoning during pregnancy." *Int Res J Environment Sci*, vol. 2 no. 1, pp. 88–92, 2013.
- [10] H. Dapul and D. Laraque, "Lead poisoning in children." *Advances in pediatrics*, vol 61, no. 1, pp. 313-333, 2014.
- [11] M. P. Iqbal, "Lead pollution-a risk factor for cardiovascular disease in Asian developing countries." *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, vol. 25, no. 1, pp. 289–294, 2012.
- [12] Wani, Ab Latif, Anjum Ara, and Jawed Ahmad Usmani. "Lead toxicity: a review." *Interdisciplinary toxicology* 8.2 (2015): 55-64
- [13] A.A. Hegazy, M.M. Zaher, M.A. Abd El-Hafez, A.A. Morsy, R.A. Saleh, "Relation between anemia and blood levels of lead, copper, zinc and iron among children", *BMC Res. Notes*, vol. 3, pp. 133–141, 2010
- [14] A. Reuben, A. Caspi, D. W. Belsky, J. Broadbent, H. Harrington, K. Sugden and T. E. Moffitt, "Association of childhood blood lead levels with cognitive function and socioeconomic status at age 38 years and with IQ change and socioeconomic mobility between childhood and adulthood." *Jama*, vol. 317, no.12, pp. 1244–1251, 2017.
- [15] N. H. Kim, Y. Y. Hyun, K. B. Lee, Y. Chang, S. Rhu, K. Oh and C. Ahn. "Environmental heavy metal exposure and chronic kidney disease in the general population." *Journal of Korean medical science*, vol. 30, no. 3, pp. 272–277, 2015.
- [16] J. P. Harp, and D. Y. Han. "Pb neurotoxicity: neuropsychological effects of lead toxicity." *BioMed research international*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [17] H. Delile, J. Blichert-Toft, J. P Goiran, S. Keay and F. Albarède, "Lead in ancient Rome's city waters." *Proceedings of the National Academy of Sciences* vol. 111, no. 18, pp. 6594-6599, 2014.
- [18] O. Tarragó, M. J. Brown. "Case Studies in Environmental Medicine: Lead Toxicity". Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Course: WB2832. CE Original Date: June 12, (2017). CE Expiration Date: June 2019. pp. 185, 2017.



- [19] O. C. Eneh, P. A. Akah. "Acute toxicity assessment of crude lead-extract from electronic waste materials in Nigeria" *Afr. J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 88, pp. 15430–15437, 2012.
- [20] F. K. Apaydin, S. Kalender, H. Bas, F. Demir and Y. Kalender, "Lead Nitrate Induced Testicular Toxicity in Diabetic and Non-Diabetic Rats: Protective Role of Sodium Selenite", Yusuf. *Braz. Arch. Biol. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 68–74, 2015.
- [21] Oxido de plomo, Efectos sobre la salud humana. *Red de datos toxicológicos de la Biblioteca Nacional de Medicina de EE. UU.*, sitio: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+638> consultada en junio de 2019.
- [22] Y. Oulhote, A. Le Tertre, A. Etchevers, B. Le Bot, J. P. Lucas, C. Mandin and P. Glorennec, "Implications of different residential lead standards on children's blood lead levels in France: predictions based on a national cross-sectional survey." *International journal of hygiene and environmental health*, vol. 216, no. 6, pp. 743-750, 2013.
- [23] P. Scherrer. "Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen", *Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [24] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical Review*, vol. 56, pp. 978–982, 1939.
- [25] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS®)–International Centre for Diffraction Data (ICDD®). Powder Diffraction File™ No.: 65-2873 (Pb), 36-1462 (Pb(NO₃)₂), 05-0561 (α-PbO), 88-1589 (β-PbO) and 19-0697 (Pb₁₂O₁₉). Newtown Square, PA, USA. (2018).
- [26] G. Zschornack, *Handbook of X-Ray Data*, Springer Berlin Heidelberg New York, pp. 969, 2007.