



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES A BASE DE HZSM-5 PARA EL
ROMPIMIENTO DE HIDROCARBUROS EN OLEFINAS”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

MARTÍNEZ JASSO CLARA MARÍA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. MARCO ANTONIO SÁNCHEZ CASTILLO

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. JULIO DE 2023

Proyecto realizado en el Laboratorio de Bio y nanocatálisis
Faculta de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONAHCyT, registro 000896, en el Nivel Consolidado.

La estudiante agradece el apoyo otorgado por el CONAHCyT con el número de registro: 791687. CVU:1106747



Síntesis y Caracterización de Catalizadores a Base de HZSM-5 para el Rompimiento de Hidrocarburos en Olefinas by Clara María Martínez Jasso is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Mis documentos Documentos Compartir Parámetros página 1 de 1

<input type="checkbox"/>	Título	Informe	Autor	Procesados	Acciones
<input type="checkbox"/>	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE HZSM-5 PARA EL ROMPIMIENTO DE HIDROCARBUROS EN OLEFINAS 1 part - 0 words	14%	Clara María Martínez Jasso	7 jul 2023 14:41:32	

página 1 de 1



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES A BASE DE HZSM-5 PARA EL
ROMPIMIENTO DE HIDROCARBUROS EN OLEFINAS”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

Martínez Jasso Clara María

SINODALES:

Dr. Marco Antonio Sánchez Castillo

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Dr. Erik César Herrera Hernández

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. JULIO DE 2023

San Luis Potosí, S.L.P, México

Julio, 2023

**Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas**

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por la alumna de maestría **I.Q Clara María Martínez Jasso**, titulada **“Síntesis y Caracterización de Catalizadores a Base de HZSM-5 para el Rompimiento de Hidrocarburos en Olefinas”** ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 19 de julio del 2023 a las 17:00 horas en la sala de exámenes profesionales de la facultad.

Dr. Marco Antonio Sánchez Castillo

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Dr. Erik César Herrera Hernández

AGRADECIMIENTOS

ACADÉMICOS

En primera instancia quisiera hacer un agradecimiento especial al Dr. Marco Antonio Sánchez Castillo, quien siempre se ha dedicado a impulsar el desarrollo de sus estudiantes con gran esmero y actitud de servicio. Gracias por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y la confianza e impulso que me ha otorgado para alcanzar mi mayor potencial académico y profesional. Mi especial gratitud, admiración y respeto. Además, también estoy muy agradecida por el apoyo otorgado por parte del Dr. Marco y el Dr. George Huber para formar parte del equipo del CUWP y realizar mi estancia en el extranjero permitiéndome explorar nuevas oportunidades.

También agradezco al Dr. Sergio A. Gómez Torres, el Dr. Edgar Moctezuma Velázquez y al Dr. Erik por ser parte del comité tutorial y como tal, apoyar mi desarrollo académico – profesional a través de su guía con observaciones, comentarios y revisiones.

Agradezco al equipo del Dr. Marco Antonio Sánchez Castillo conformado por la M.C. Luisiana Fabiola Palomo González una excelente amiga y compañera quien siempre me ha brindado su apoyo tanto profesional como personal, M.C. Miriam Ricaño Pérez también mi amiga y compañera la cual también me ha brindado su apoyo riendo siempre conmigo, I.Q. Claudia del Rocío Arellano del Río también una amiga y compañera quién me capacitó al inicio de mi incorporación del grupo, siempre con tanta alegría y paciencia y la Dr. Martha Ma. Guadalupe Hernández Orta una gran compañera que siempre me ha brindado su apoyo a través de su experiencia y conocimiento.

Hago una especial mención a mis queridas maestras la M.C. Alma Delia Montante Montelongo y la M.C. Aidé del Carmen Cruces Ríos quiénes me han acompañado desde la licenciatura y siempre me han otorgado su guía, apoyo y consejo para mi desarrollo académico y también personal.

PERSONALES

Mi principal, especial y amoroso agradecimiento es para mi madre Juana María del Rosario Jasso Flores, quien siempre ha cuidado de mí y más aún, ha nutrido mis sueños y se ha dedicado con amor y esfuerzo para apoyarme a cumplirlos. Gracias por ser tan valiente y demostrarme con el ejemplo a ser una mujer fuerte, independiente y empoderada. Gracias por estar en los días buenos y malos con los brazos abiertos y una gran risa contagiosa tan característica. Es mi fortuna y orgullo ser tu hija madre querida. Dios te bendiga y nos permita seguir disfrutando por más tiempo en esta vida como madre e hija.

Agradezco a mi querido padrino Alfonso Jasso por procurarme, apoyarme y ser mi guía personal y espiritual. Siempre he sido una ahijada muy feliz y dichosa y orgullosa de tenerte como mi padrino. Gracias por tu cariño, apoyo, cuidado y compañía. A mis queridos tío Ramón Jasso y Aurora León les agradezco con gran cariño por adoptarme como una hija más y estar presentes apoyándome a lo largo de mi vida con mucho amor y dedicación. Mis queridos tíos, mis palabras aún quedan cortas para expresar mi cariño y agradecimiento. Mis primos Ramón Jasso y Gerardo Jasso a los que siempre he considerado como hermanos. Mi gratitud y cariño siempre estará presente, gracias por cuidarme tanto, escucharme y hacerme reír tanto. Mis amados abuelos Alfonso Jasso y María Flores mi agradecimiento hacia a ustedes es muy especial, son para mí otro padre y madre con los que crecí rodeada de amor. Otra persona muy especial de mi familia es mi novio Aldo de la Cruz, quien siempre me ha apoyado en los buenos y los malos momentos. Te agradezco amor mío por todos los días de tu amor, cariño y amistad. Tampoco podría dejar de mencionar mi agradecimiento por ser mi estorbador número uno y que siempre lo hagas con tanta paciencia y alegría. Dios nos permita continuar nuestra vida juntos.

Por último pero no menos importantes, agradezco a mi grupo especial de amigos quienes han compartido conmigo los buenos momentos y los tragos amargos. Mi amada Rebeca Alvarado "pato", gracias por más de 10 años de tu amor y amistad incondicional que permanece en el tiempo a pesar de la distancia. Mi querido team ABMODEL, Cecilia Goy, Karina Mota, Edith Beltrán, Patricia Torres y Miguel Esparza. Gracias por ser un apoyo invaluable para terminar la licenciatura y ahora la maestría; sin lugar a duda nuestras reuniones presenciales y videollamadas llenas de risas son la fuente de mi alegría.

Un especial agradecimiento a mi hermosa gata Bicha; mis conejitos Paprika, Nieve, Trini, Houdini y Pompón; mi cuyito Motita y mi caracol por su amor y compañía.

DEDICATORIA

A mis amados abuelos, mis “wippos” Alfonso Jasso y María Flores. Gracias abuelo, que más que eso, fuiste un padre amoroso y cariñoso. Me diste tanto amor y cariño; siempre impulsaste mi crecimiento personal y académico. Gracias por ser un abuelito aventurero haciendo máscaras en mi kínder o poniendo la música que tanto me gustaba en el coche. Podría decir tanto sobre ti pero una de las enseñanzas más importantes que dejaste en mí, fue amar a Dios y a la vida. Mis gracias hasta el cielo, mi amado wippo. Por otro lado, mi amada wippa María, es mi dicha tenerte aún a mi lado. Al igual que wippo, eres una abuela excepcional. Siempre alimentaste mi creatividad aunque este significara encontrar tu cuarto lleno de experimentos locos. Gracias porque me enseñaste a ser una persona dedicada al servicio y compartir con alegría y cariño lo mucho o lo poco que se tenga.

Mis wippos, gracias por todo su amor

RESUMEN

Los plásticos son materiales indispensables para la sociedad actual debido a la versatilidad de sus características y aplicaciones, tanto a nivel doméstico como industrial. Sin embargo, el creciente uso de los plásticos y la dificultad para la adecuada gestión de sus residuos ha motivado una serie de políticas y estrategias para concientizar del mesurado uso de los plásticos y para mantenerlos en la cadena de valor durante varios ciclos de uso, de forma que se mitigue los efectos nocivos que los desechos plásticos causan en el ecosistema. En este escenario, es imperativo el desarrollo de procesos que coadyuven a la apropiada gestión de los desechos plásticos y una de las alternativas más novedosas y promisorias es el reciclaje químico. Una de las estrategias para el reciclaje químico de los residuos plásticos implica una etapa de pirólisis, en la cual los residuos se descomponen por efectos termoquímicos en una atmósfera inerte, en condiciones que favorecen la producción de un aceite formado por diversas fracciones de compuestos químicos. En una etapa subsiguiente estas fracciones pueden ser separadas y valorizadas catalíticamente en productos de alto valor agregado, como olefinas o aromáticos, que se pueden entonces usar para la síntesis de nuevos polímeros, o bien, como materia prima en otras industrias.

En este escenario, la tesis contribuye con el desarrollo de nanoestructuras para promover la estabilidad y selectividad del rompimiento catalítico de la fracción de hidrocarburos del aceite obtenido de la pirólisis de desechos plásticos. Para este propósito, se sintetizaron y caracterizaron una serie de catalizadores a base de la zeolita ZSM-5, que tiene las características para promover la conversión selectiva de hidrocarburos en olefinas ligeras (etileno, propileno y butilenos). La síntesis implicó la formación de: a) nanoestructuras jerárquicas para generar zeolitas ZSM-5 con micro y mesoporos, b) nanoestructuras core-shell para generar ZSM5 cubiertas con una capa de silicalita, c) nanoestructuras jerárquicas ZSM5 recubiertas con silicalita, d) nanoestructuras dopadas con fósforo. En la tesis se documenta el efecto de cada estrategia de síntesis en las características morfológicas y de acidez de la ZSM-5 original y se determinan las condiciones preferentes para la formación de las nanoestructuras ZSM-5 jerárquica, ZSM5@silicalita, ZSM-5-Jerarquica@silicalita y P-ZSM5. Es importante hacer notar que el rompimiento de n-hexano a 400 – 550 C, $P_{atm} = 614$ mmHg y $W/F \sim 0.5$ h⁻¹ validó la presencia de acidez tipo Bronsted en las nanoestructuras y permitió compararlas relativamente en términos de actividad y selectividad hacia olefinas ligeras. Sin embargo, el tamaño del hexano y de los productos observados en los estudios cinéticos realizados no fueron pertinentes para validar el potencial beneficio de las nanoestructuras generadas, razón por lo cual se debe probarlas ahora en la conversión de las fracciones de aceites pirolíticos.

Palabras clave: ZSM-5 jerárquicas, ZSM-5@Silicalita, craqueo catalítico, olefinas ligeras

ABSTRACT

Plastics are essential materials for today's society due to the versatility of their characteristics and applications. However, the growing use of plastics and the difficulty in properly managing their waste has led to a series of policies to raise awareness about the use of plastics and to several strategies to mitigate the harmful effects that plastic waste causes in the ecosystem. In this scenario, it is imperative to develop processes that contribute to the proper management of plastic waste and one of the most innovative and promising alternatives is chemical upcycling of waste plastics. One of the strategies for chemical recycling involves a pyrolysis stage, in which the waste is decomposed by thermochemical effects in an inert atmosphere, under conditions that favor the production of an oil made up of various fractions of chemical compounds. In a subsequent stage, these fractions can be separated and catalytically valorized into products with high added value, such as olefins or aromatics. These products can then be used for the synthesis of new polymers, or as raw material in other industries.

In this scenario, this thesis contributed with the development of nanostructures to promote the stability and selectivity of the catalytic cracking of the hydrocarbon fraction of the oil obtained from plastic waste pyrolysis. For this purpose, a series of catalysts based on the ZSM-5 zeolite, which has the characteristics to promote the selective conversion of hydrocarbons into light olefins (ethylene, propylene and butylenes), were synthesized and characterized. Specifically, the approach involved the formation of: a) hierarchical nanostructures to generate ZSM5 zeolites with micro and mesopores, b) core-shell nanostructures to form ZSM5 zeolites coated with layer of silicalite, c) hierarchical ZSM-5 structures coated with a layer of silicalite, d) phosphorus-doped ZSM5 nanostructures. Results of this thesis documented the effect of each material's synthesis strategy on their morphological and acidity characteristics as compared to the original ZSM-5. An adequate set of experimental conditions were determined for the synthesis of hierarchical ZSM5, ZSM5@silicalite, hierarchical ZSM-5@ silicalite and P-doped ZSM5 nanostructures. It must be noted that n-hexane cracking at 400 – 550 C, $P_{atm} = 614$ mmHg and $W/F \sim 0.5$ h⁻¹ validated the presence of Bronsted-type acidity in the nanostructures and allowed a relative comparison of the activity and selectivity towards light olefins. Experimental results showed the formation of ZSM5-based catalysts with micro-mesopore hierarchical structures, with and without the formation of a silica layer. Relevantly, these catalysts were stable and showed activity and selectivity similar to those exhibited by the original ZSM5. The size of hexane molecule and that of the products observed in the kinetic studies were not appropriate to validate the potential benefit in stability of the synthesized nanostructures, which should now be tested in the conversion of pyrolytic oil fractions.

Keywords: ZSM-5 hierarchical, ZSM-5@silicalite, catalytic cracking, light olefins

CONTENIDO

RESUMEN.....	VII
ABSTRACT	VII
1. INTRODUCCION.....	10
2. MARCO DE REFERENCIA.....	17
2.1 PLÁSTICOS	17
2.1.1 <i>Naturaleza y características</i>	17
2.1.2 <i>Consumo general de plásticos en México</i>	18
2.1.3 <i>Tipos, aplicaciones y generación de residuos en aplicaciones domésticas</i>	19
2.1.4 <i>Tipos, aplicaciones y generación de residuos en aplicaciones industriales</i>	20
2.1.5 <i>Ciclo de vida convencional de los plásticos</i>	21
2.1.6 <i>Ciclo de vida sostenible de los plásticos</i>	23
2.2 GESTIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS EN MÉXICO	23
2.2.1 <i>Convencional</i>	23
2.2.2 <i>Retos tecnológicos, económicos y sociales</i>	24
2.2.3 <i>Normativa</i>	26
2.2.4 <i>Reciclaje Químico en México</i>	26
2.3 ASPECTOS TÉCNICOS DEL RECICLAJE QUÍMICO	27
2.3.1 <i>Concepto</i>	27
2.3.2 <i>Etapas</i>	28
2.3.3 <i>Tratamiento térmico en atmósfera inerte: Pirólisis</i>	28
2.3.4 <i>Rompimiento del aceite con selectividad dirigida a olefinas</i>	29
2.4 ZEOLITAS	30
2.4.1 <i>Naturaleza y características</i>	30
2.4.2 <i>Avances en las formulaciones para catalizadores a base de ZSM5</i>	31
2.4.3 <i>Retos en el desarrollo/optimización de la ZSM-5</i>	32
2.5 SÍNTESIS DE ZSM-5 JERÁRQUICAS, CORE SHELL Y LA ADICIÓN DE FÓSFORO	33
2.5.1 <i>Estructuras jerárquicas</i>	33
2.5.2 <i>Estructuras core-shell</i>	36
2.5.3 <i>Efecto de aditivos a ZSM-5: Caso de la adición de fósforo</i>	39
2.6 ÁREAS DE OPORTUNIDAD.....	41
3. JUSTIFICACIÓN	43
4. HIPOTESIS.....	43
5. OBJETIVOS	44
5.1 GENERAL	44
5.2 ESPECÍFICOS	44
6. MATERIALES Y MÉTODOS DE SINTESIS	46
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
8. CONCLUSIONES.....	48
9. BIBLIOGRAFÍA.....	49

1. INTRODUCCION

Los plásticos son parte esencial de nuestro mundo actual. Simplemente, en cualquier espacio del entorno doméstico o industrial se pueden encontrar un sinnúmero de productos plásticos incluyendo: empaques para alimentos, medicamentos y productos de cuidado personal; utensilios para la casa, la oficina, el taller y la industria; accesorios para los artículos electrodomésticos, de telecomunicaciones y para todos los medios de transporte, entre miles de productos más. Como referencia, según Plastics Today y la Plastics Industry Association (PLASTICS, 2019) , el 79% del plástico utilizado en Estados Unidos se asocia al personal. De esta forma, los plásticos son parte esencial de nuestra vida cotidiana y mientras no se generen alternativas sostenibles para sus aplicaciones, seguirán en el mercado por un tiempo considerable.

Además de la innegable dependencia de la sociedad actual en los plásticos, esta industria es de gran relevancia en todas las economías. Por ejemplo, en Europa la fabricación, la transformación, la venta y el reciclaje de los plásticos provee de 1.5 millones de empleos, que en conjunto aportaron 30,000 millones de euros en el 2019 (Plastics Europe 2020). En Estados Unidos, en el mismo año, de acuerdo con el portal de Plastics Today y el reporte 2020 de la Plastics Industry Association, la industria del plástico aportó \$432 billones de dólares sólo de importaciones y con generó alrededor de 1,003,000 empleos. En México, el impacto es también notorio. De acuerdo con el Banco de Información Económica del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) en el periodo 2020-2021, la industria manufacturera de plásticos y hules aportó alrededor de 244,968 empleos (periodicidad mensual de personas empleadas) y la industria de fabricación de resinas, hules sintéticos y fibras químicas aportó 50,166.6 empleos (periodicidad mensual de personas empleadas). Además, al cierre del 2020, el sector manufacturero del plástico tuvo ventas en el mercado nacional por aproximadamente \$341,000 millones de pesos, y de \$92,000 millones en el mercado internacional; como referencia, en el mismo periodo, la industria química tuvo ventas aproximadas de \$65,000 y \$39,000 millones de pesos, en los mercados nacional e internacional, respectivamente. Localmente, en el 2021, San Luis Potosí se posicionó en el tercer lugar nacional entre las entidades federativas con mayor oportunidad de

desarrollo en la fabricación de plásticos, según datos de la Secretaría de Economía (Data México, 2021).

A pesar de los beneficios técnicos y económicos que derivan de la fabricación y uso de los plásticos, un aspecto que ha ganado creciente atención en la actualidad son las drásticas consecuencias ambientales que ya se observan en el ecosistema, como resultado de la inadecuada gestión de los residuos plásticos (RP). A la fecha, numerosos estudios y reportes documentan los impactos ambientales y en salud de los seres vivos, que causa la presencia de los RP ya sea en áreas urbanas y rurales, en las corrientes de los ríos y en el mar. Por ejemplo, Jambeck et al. (2015) y Cook & Halden (2020) documentan el riesgo potencial de los RP en el ecosistema acuático. Se estima que para el 2025 habrá alrededor de 28 millones de toneladas métricas de plástico en los océanos. Esto afecta gravemente a la vida acuática ya que destruye el hábitat natural; además, los animales marinos se ven expuestos a ingerir desechos y sufren diversas consecuencias como la obstrucción del tracto digestivo, la absorción de agentes tóxicos, etc. (Cook & Halden 2020; Cole et al., 2013). En México también hay cifras disponibles respecto a la cantidad de RP en el mar. El CNGMD 2017 (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática [INEGI], 2017; Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, [SEMARNAT], 2020) y el Muestreo Estatal de Residuos Sólidos en Playas del Estado de Guerrero, indicaron que el 2018 había una densidad de RP de 0.2-16.3 piezas por m² de playa (SEMARNAT, 2018). Al final de 2021, el portal de la revista Expansión publicó que México desechó más de 8 millones de RP en el mar derivados principalmente por servicios de comercio electrónico y paquetería. En el caso particular de San Luis Potosí, se ha advertido que desde 2018 se han desechado alrededor de 111,000 toneladas de RP y que, de esta cifra, solo el 8% se sujetó a un proceso de reciclaje (Miranda, 2018). Es conveniente aclarar que el proceso de reciclaje mecánico o convencional no resuelve definitivamente el problema de contaminación, aunque contribuye parcialmente a su mitigación. De esta forma, existe la necesidad imperativa de identificar e implementar acciones que permitan reducir notoriamente el impacto adverso de los RP en el ecosistema y en la salud de los seres vivos (Cook & Halden 2020).

El reto en la apropiada gestión de los RP está condicionado, en gran medida, por el largo tiempo implicado en la descomposición natural de estos residuos, así como por la logística, la tecnología y los recursos implicados en los actuales esquemas de gestión de los RP. Múltiples enfoques se propusieron para mitigar los efectos nocivos de los RP. Progresivamente, estos enfoques incluyen diversos elementos distintivos de la Economía Circular, como estrategia para que la fabricación y uso de los plásticos, así como la gestión de los RP, ocurra en un contexto que contribuya a la sostenibilidad. Algunos de los elementos que han sido más identificados e implementados, tanto a nivel internacional, nacional y local, se identifican: a) mayor responsabilidad social, para promover el uso más acotado y responsable de los plásticos, b) el reúso de los plásticos, tratando de mantenerlos en la cadena de valor y tratando de eliminar, legal y prácticamente, los “plásticos de un solo uso”, c) el reciclaje de los plásticos, de forma que puedan ser recirculados, al menos parcialmente y en un número acotado de ciclos, a la cadena de valor. A la fecha, hay un intenso debate sobre el balance que se debe lograr entre, por una parte, el uso y los beneficios de los plásticos convencionales y, por otra parte, la gestión sostenible de los RP y/o la generación de materiales alternativos. La realidad impostergable es que se debe seguir promoviendo el desarrollo de materiales que contribuyan al bienestar de la sociedad a la par de innovar las estrategias y procesos que permitan la conservación del ecosistema y la salud de todos los seres vivos. En este escenario, es crítico el rol que tiene la industria del plástico a lo largo de todo el ciclo de vida del producto. Entre muchas otras acciones, deberá generar alternativas sostenibles para el diseño, la producción y el uso de plástico, así como para la gestión de RP, de tal forma que se minimice realmente la huella de carbono que causan actualmente los plásticos.

Por referir solo un ejemplo de las actuales estrategias de gestión de los RP, Plastics Europe sugiere tres alternativas. La primera es la recuperación directa de energía calorífica con la incineración de los RP. La segunda, es un tratamiento secundario relativamente simple: el reciclaje mecánico; sin embargo, sólo existen 4 tipos de resinas identificadas por la Plastics Industry Association en 1988 (National Geographic, 2018) que se pueden reciclar fácilmente de forma mecánica: PET, HDPE,

LDPE y PP. El reciclaje mecánico incluye procesos como la trituración o molienda, la limpieza, la mezcla con aditivos y pigmentos, la extrusión y, finalmente, el peletizado (Asociación Nacional de Industrias del Plástico [ANIPAC], 2016). La tercera alternativa es el reciclaje químico de los RP, que es un tratamiento terciario que permite recuperar la materia prima usada para la síntesis de los plásticos, es decir, los monómeros. De forma relevante, a través de esta alternativa se puede reciclar otro tipo de resinas referidos por la Plastics Industry Association como el PCV, PS y otros como el Policarbonato que son muy difíciles de reciclar mediante el tratamiento convencional. Por lo tanto, el enfoque de Plastics Europe representa un escenario amplio y versátil para la gestión de RP que se sustenta en la perspectiva de la economía circular. Este enfoque es relevante porque no solo contribuye a mitigar un grave problema ambiental, sino también porque promueve la valorización de residuos en productos de alto valor agregado (monómeros), con claros impactos económicos y sociales. De esta forma, el enfoque contribuye notoriamente al desarrollo de procesos y productos sostenibles.

Otro enfoque para el reciclaje químico ha sido propuesto por el consorcio de “Chemical Upcycling of Waste Plastic” (CUWP), que es una iniciativa interdisciplinar e interinstitucional en la que participan colaborativamente organizaciones públicas y privadas de Estados Unidos, Canadá y México con el propósito de obtener entendimiento básico de los procesos de descomposición química de desechos plásticos postindustriales y de generar tecnologías comerciales que contribuyan a la valorización de los desechos es un esquema típico de economía circular. En el enfoque del reciclaje químico del CUWP (figura 1), se distinguen diferentes estrategias para el procesamiento de diversos tipos de desechos plásticos. Las alternativas incluidas se soportan en tecnologías ya disponibles, incorporando el nuevo conocimiento científico y tecnológico para facilitar la viabilidad del reciclaje químico en términos tecnológicos, energéticos y/o económicos.

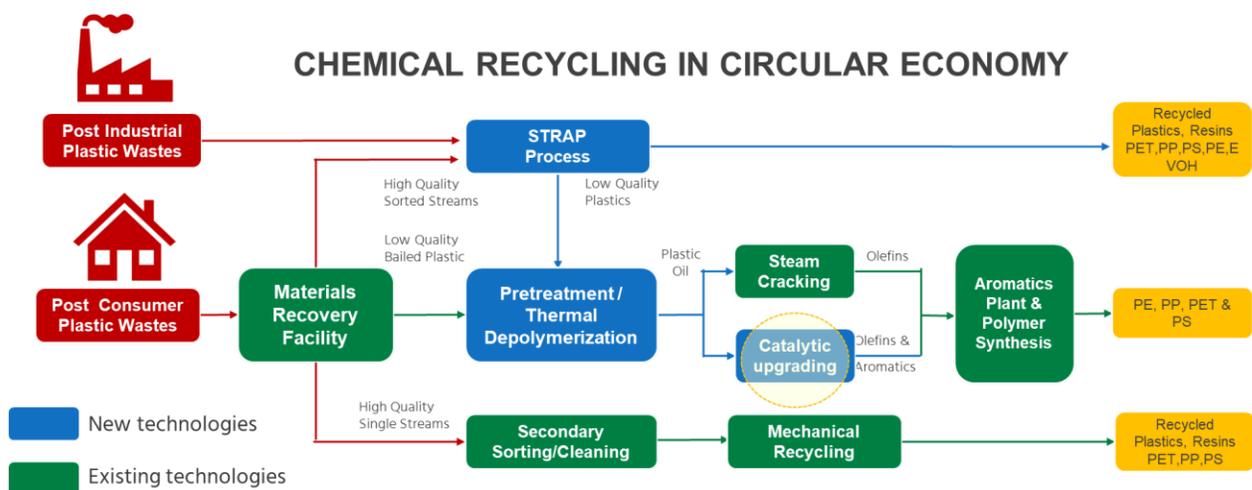


Figura 3.1 Esquema para el reciclaje químico de residuos plásticos propuesta por el CUWP.

En el caso de la pirólisis, los RP se descomponen por efecto termoquímico en una atmósfera inerte, generando tres fracciones: sólido, líquido y gas, en función de la naturaleza de la materia prima y de las condiciones de operación. La fracción líquida es conocida como “aceite” y consiste en una mezcla de diversas fracciones. En un proceso subsecuente, algunas de estas fracciones se pueden convertir catalíticamente en olefinas o en aromáticos, que se usan como monómeros en la producción de los polímeros (Santillán et al., 2016). Para dirigir la selectividad del proceso de rompimiento catalítico hacia los productos de interés, la clave está en la adecuada selección del catalizador, en función de su morfología y de la configuración del sitio activo ácido requerido para el rompimiento de hidrocarburos. Entre la gran diversidad de catalizadores heterogéneos para el rompimiento de aceites derivados de RP en olefinas ligeras (eteno, propileno y butileno), la zeolita ZSM-5 ha mostrado ser la más adecuada (Ji, 2017). Sin embargo, a pesar de múltiples estudios realizados para mejorar la formulación de la zeolita ZSM-5 y, en consecuencia, para incrementar su estabilidad, actividad y selectividad hacia olefinas ligeras, existe aún la necesidad de optimizar la distribución de los micro y mesoporos apropiados para la conversión de aceites complejos (como los derivados de mezclas de RP), sin detrimento de la

configuración y distribución de los sitios ácidos requeridos para promover el rompimiento del aceite a olefinas ligeras. En este contexto, en la figura 2 se delimita el área de interés de esta tesis. Si bien el aceite derivado de la pirólisis está compuesto de muy diversas fracciones de compuestos, es posible separar una fracción de interés, sean hidrocarburos u oxigenados, para que pueda ser entonces convertida catalíticamente en el producto de alto valor agregado de preferencia. Para los fines de esta tesis, se desea estudiar la conversión de hidrocarburos en olefinas ligeras. En su etapa inicial, se desea obtener una cartera de catalizadores sólidos ácidos a base de ZSM-5, con el potencial de llevar a cabo el rompimiento de hidrocarburos en olefinas ligeras.

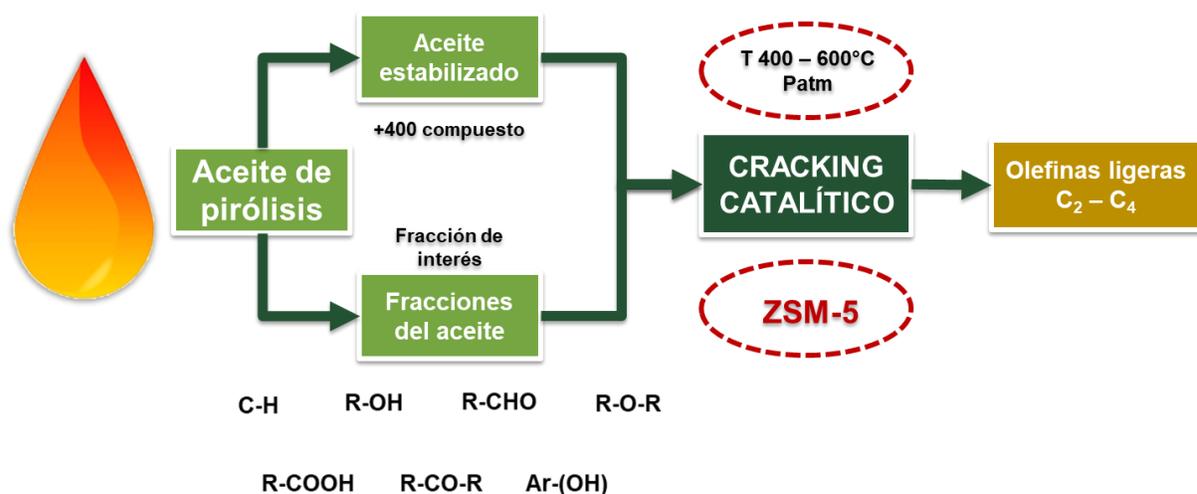


Figura 3.2 Procesos de interés del proyecto de investigación de esta tesis.

Por lo tanto, como se ilustra en la figura 3, en esta tesis se llevó a cabo la formación de estructuras jerárquicas para generar zeolitas ZSM-5 con micro y mesoporos, estructuras core-shell del tipo ZSM-5 / sílice, y de estructuras jerárquicas recubiertas con una capa de sílice. Se propuso además, la síntesis de estructuras a base de ZSM-5 dopadas con fósforo.

Cada tipo de estructuras se caracterizó morfológicamente evaluando los cambios originados en el área superficial de micro y mesoporos, así como en el volumen de micro y mesoporos. Así mismo, se caracterizó la presencia de sitios ácidos

usando la conversión de hexano, que es una de las estrategias clásicas para evaluar el potencial de un catalizador para el rompimiento de hidrocarburos y de las rutas de rompimiento que ocurren en las condiciones de reacción y que determinan la selectividad del proceso.

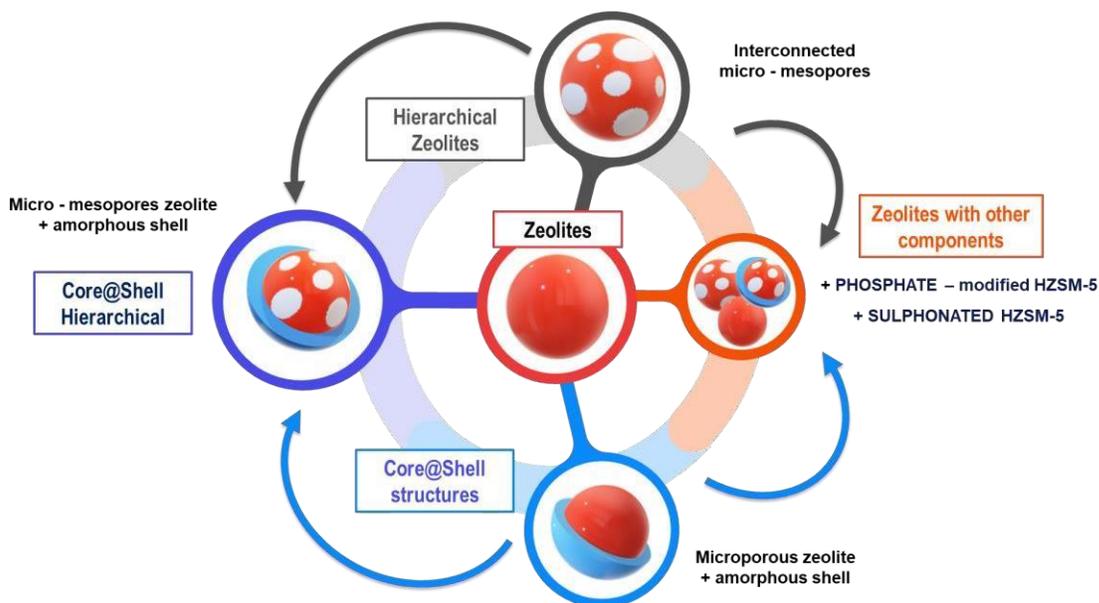


Figura 3.3 Esquema de las estructuras a base de ZSM-5 sintetizadas en esta tesis.

Este conocimiento fundamental contribuirá a identificar las características de los catalizadores y de las condiciones de operación que mejoren los rendimientos y las selectividades en la conversión de hidrocarburos en olefinas cortas. De forma relevante, los resultados se integrarán a un esquema de desarrollo tecnológico, que permite la conversión de aceites derivados de RP en olefinas cortas, el cual está siendo ejecutado paralelamente por el consorcio denominado CUWP, del cual el equipo de trabajo forma parte. En este contexto, la tesis contribuirá al desarrollo del proceso integral para el reciclaje químico de RP, en un esquema de economía circular y con un notorio impacto para el desarrollo de procesos y productos sostenibles.

2. MARCO DE REFERENCIA

2.1 Plásticos

2.1.1 Naturaleza y características

Los plásticos son materiales constituidos por cadenas poliméricas de unidades denominadas como “monómeros” y poseen características muy atractivas y variadas de acuerdo con los diferentes tipos de plásticos; pero de forma general son clasificados en dos categorías (Secretaría del Medio Ambiente [SEDEMA], 2020; Cámara Argentina de la Industria Plástica [CAIP], 2019):

- Termoplásticos:

Constituidos por cadenas de monómeros lineales y ramificadas; estos tienen la capacidad de fundirse al aplicar calor y adoptar nuevas formas. Esto les permite ser recuperados a través de procesos físicos sencillos. Por otro lado, estos también pueden ser divididos en dos grupos.

- a) Commodities:

Son de bajo costo. Ejemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), polietilentereftalato (PET) y sus copolímeros (ANIPAC, 2016).

- b) Plásticos de ingeniería:

Estos poseen propiedades mecánicas mejores en comparación con los “commodities” como mayor resistencia al calor o el impacto y por lo tanto, su costo también es mayor y su reciclaje. Ejemplos: acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), entre otros (ANIPAC, 2016).

- Termofijos y elastómeros:

Estos son materiales con estructuras más complejas ya que sus cadenas se encuentran unidas entre sí por enlaces químicos. Al estar en contacto con el calor se descomponen en otros compuestos en lugar de fundirse como los termoplásticos. Ejemplos: Poliuretano, Polibutadieno, entre otros (ANIPAC, 2016).

2.1.2 Consumo general de plásticos en México

De acuerdo con Ambiente Plástico, el consumo de plásticos tuvo un crecimiento promedio del 4% desde el 2011 hasta el 2019 donde el consumo alcanzó un total de 7.7 millones (Conde, 2020). Además, la crisis sanitaria de COVID-19 trajo para los plásticos un crecimiento acelerado por lo que para el final del 2020 el consumo aproximado fue de 8 millones de toneladas (Energía Hoy, 2020).



Figura 4.1. Consumo de plásticos en México (Conde, 2020)

Del total de materiales plásticos consumidos en el país, los sectores que representaron la mayor demanda de consumo en el 2019 son los envases y después productos de consumo personal de acuerdo con la Figura 2 por Ambiente Plástico.



Figura 4.2. Consumo de plásticos por segmento de mercado en 2019 (Conde, 2020)

2.1.3 Tipos, aplicaciones y generación de residuos en aplicaciones domésticas

De acuerdo con Aguado et al. (2006), además del PET, los residuos plásticos generados por uso doméstico más destacados son las poliolefinas como: polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE respectivamente), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

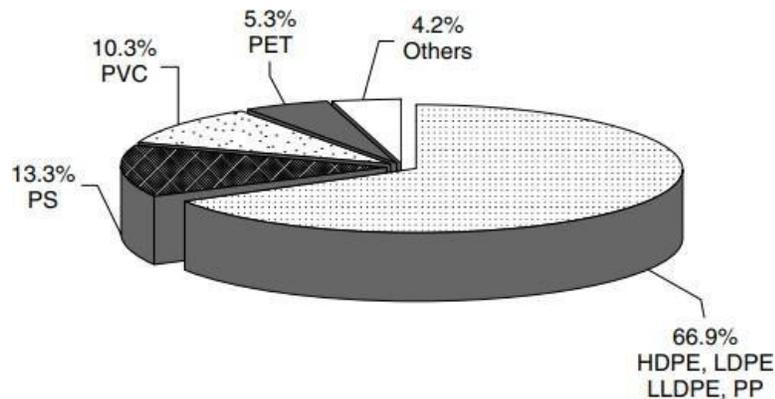


Figura 4.3. Distribución típica de los plásticos en los residuos domésticos en Europa (Aguado et al., 2006; Buekens & Schoeters, 1998)

Es más fácil visualizar la presencia de estos residuos plásticos a través de los siguientes ejemplos de aplicaciones o productos que utilizamos en el hogar de acuerdo con National Geographic (2018) y la clasificación de la Plastics Industry Association, que se muestra en la Figura 6:

- PET: Botellas de bebidas, tarros de comida, fibras de ropa y de alfombras, algunos botes de champú.
- HDPE: Botellas de detergente y de leche, envases de comida, cajas de almacenaje, juguetes, cubos, tiestos, muebles de jardín.
- PVC: Tarjetas de crédito, marcos de puertas y ventanas, canalones, tuberías, revestimiento de cables, piel sintética.
- LDPE: Papel film, bolsas de la compra, plástico de burbujas, aislantes de cableado.

- PP: Tapones de botellas, pajitas, fiambreras, neveras portátiles, fibras de tejidos y de alfombras, lonas, pañales.
- PS: Vasos térmicos, hueveras, bandejas de comida, relleno para embalaje, envases de yogur, perchas, aislantes.
- Otros: Biberones, discos compactos, piezas de coches.

2.1.4 Tipos, aplicaciones y generación de residuos en aplicaciones industriales

De acuerdo con Our World in Data y Geyer et al. (2017) los residuos plásticos desechados en el 2015 por el sector industrial a nivel mundial (Figura 5) fueron principalmente empaques:

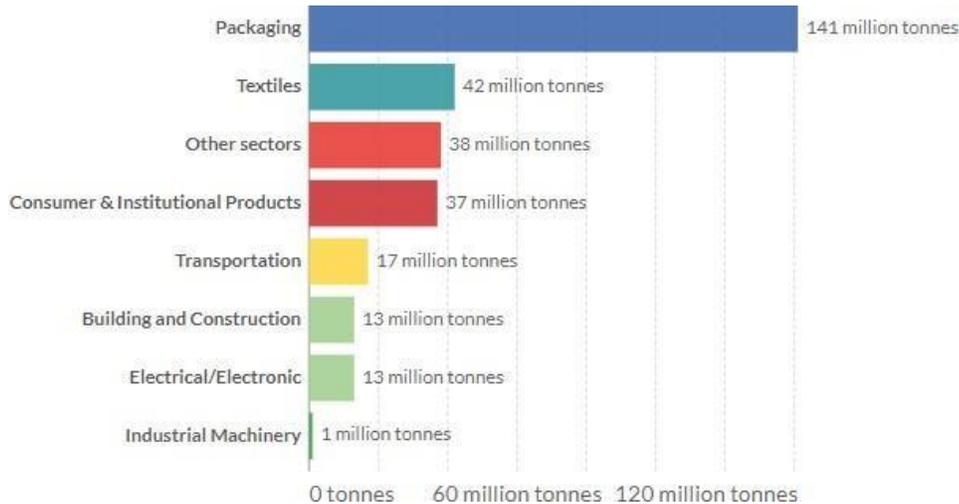


Figura 4.4. Desechos plásticos por el sector industrial en el 2015 a nivel mundial (Our World in Data, 2022; Geyer et al., 2017)

Además de la cantidad de residuos generados por estos sectores, en el 2015 también están definidas algunas cantidades de residuos en común con los domésticos como el HDPE (40 millones de ton), PET (32 millones de ton), PS (17 millones de ton), PVC (15 millones de ton) ; sin embargo, los empaques predominan en cantidad, donde podemos considerar la presencia de diversas resinas como el policarbonato o el policloruro de vinilo (Our World Data y Geyer et al., 2017).

2.1.5 Ciclo de vida convencional de los plásticos

De forma general, el ciclo de vida actual de los plásticos consiste en (ANIPAC, 2022; SEDEMA, 2022):

1. Producción:

Es la fabricación del plástico a partir de la materia prima que puede ser:

a) Tradicional:

los materiales plásticos son obtenidos de forma convencional a partir de fracciones del petróleo a partir de dos procesos principales: la polimerización y la policondensación

b) Renovable:

La materia prima alternativa para la producción de plásticos es la biomasa.

2. Consumo y distribución:

El material puede ser utilizado o procesado para diversas aplicaciones; después es comercializado para llegar a un usuario final que lo utilice.

3. Acopio:

Después de cierto tiempo de vida, los productos se desechan; sin embargo, estos materiales pueden ser clasificados y recolectados para un nuevo aprovechamiento.

4. Incineración:

los desechos pueden ser quemados para recuperar energía calorífica.

5. Reciclaje:

Los desechos del plástico pueden ser procesados para su reciclaje por dos alternativas: el reciclaje físico y el químico. Sin embargo, de forma convencional, la primera opción de reciclaje es la única que se considera junto a la incineración para la recuperación del plástico o en su defecto de energía calorífica.

a) Reciclaje físico (mecánico o convencional):

Convencionalmente los residuos plásticos se someten a diversos procesos mecánicos para obtener una materia prima plástica homogénea de los RP y así ser utilizados. Sin embargo, este se ve limitado en diversas formas ya que: existe una gran diversidad de plásticos y de estos, no todos son susceptibles a los tratamientos

mecánicos para ser reciclados; además, hay la mayoría de los productos plásticos están constituidos por mezclas de resinas, lo cual limita su separación.



Figura 4.5 Etapas del reciclaje convencional (Ecoplas , 2019)

Para identificar los plásticos que pueden ser reciclados por métodos físicos se puede usar la clasificación indicada en la Figura 7.



Figura 4.6. Tipos de plásticos de acuerdo con la Plastics Industry Association y el porcentaje de residuos en el 2015 (National Geographic, 2018)

De acuerdo con la clasificación indicada en la figura los RP en color azul son los más sencillos de reciclar mecánicamente son el PET y el HDPE; después, siguen el LDPE y el PP que aunque pueden ser reciclados con tratamientos mecánicos, no

son tan simples como los primeros dos. Por otro lado, el PVC y PS son extremadamente complejos de reciclar mediante procesos físicos.

2.1.6 Ciclo de vida sostenible de los plásticos

De acuerdo con la Figura 4.7 de la introducción el ciclo de vida de los plásticos, desde la perspectiva de la economía circular debe incluir las 5 etapas del tratamiento convencional, pero también debe incluir la alternativa de reciclaje químico. Esta opción permite la recuperación de los materiales plásticos en su forma fundamental como monómeros, al romper los enlaces o cadenas que los constituyen a través de procesos termoquímicos o biológicos. De tal forma que es posible sintetizar nuevos plásticos con todas las propiedades de un nuevo material.

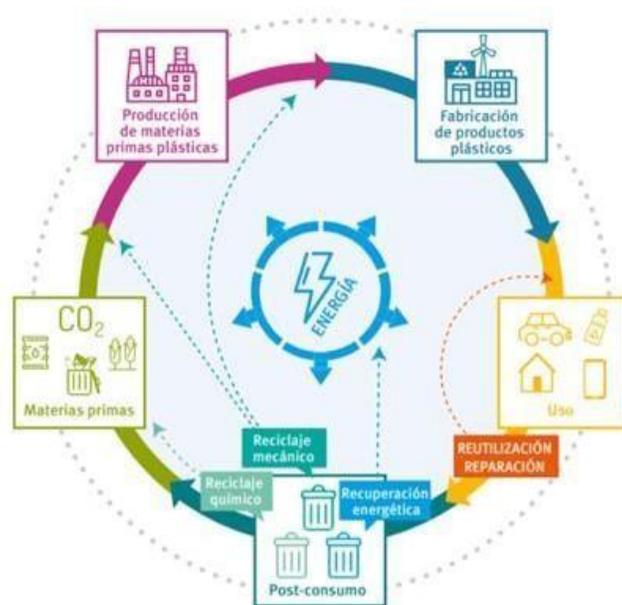


Figura 4.7. Ciclo de vida de los plásticos en el esquema de economía circular. (Verdejo et al., 2020)

2.2 Gestión de residuos plásticos en México

2.2.1 Convencional

Según Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegaciones (INEGI, 2017; SEMARNAT, 2020) en México hay alrededor de 1060 centros de acopio para

materiales reciclables, donde los plásticos representan el 32.42% de todos los residuos que se reciben; sin embargo, de este porcentaje el 22.17 % sólo es de PET y el resto corresponde a otros plásticos no definidos.

Sin embargo, esta información sólo toma en cuenta los centros de acopio que reciben apoyo por parte del gobierno; pero la recolección y separación de la basura también es llevada a cabo por pepenadores y comerciantes que compran materiales reciclables (SEMARNAT, 2020).

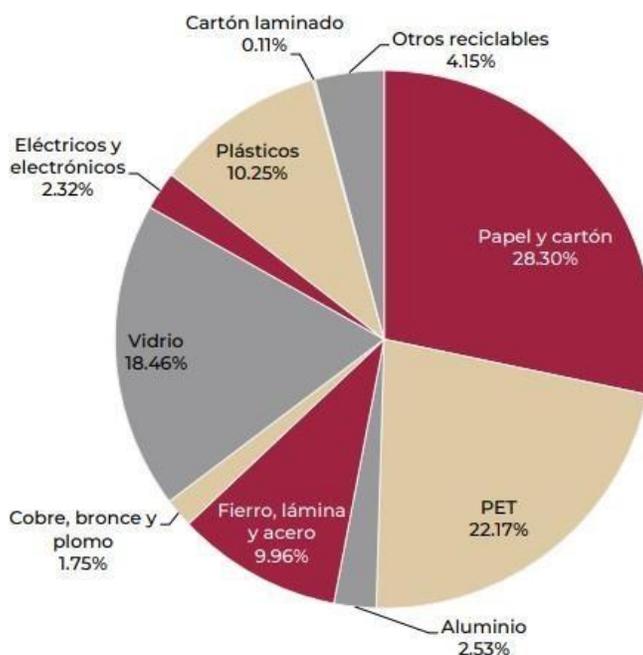


Figura 4.8. Cantidad promedio recibida en los centros de acopio (INEGI, 2017).

2.2.2 Retos tecnológicos, económicos y sociales

De acuerdo con el reporte de la Universidad Autónoma de Metropolitana, el país ha promovido un esfuerzo por establecer y/o modificar el marco regulatorio en al casi el 88% de las entidades; pero, enfocándose principalmente en la prohibición y eliminación paulatina de los plásticos de un solo uso, como las bolsas, popotes, envases de poliestireno, entre otros (Plastics Technology Mexico, 2021).

Sin embargo, esto no resuelve el problema de los RP y por lo tanto, el país debe concentrarse en el desarrollo y la aplicación del modelo de economía circular. Algunos

ejemplos del impulso creciente, es la Estrategia de Economía Circular y la Agenda Basura Cero de SEMARNAT; la Ley para la Prevención, Gestión Integral y Economía Circular de los Residuos del Estado de Quintana Roo; El Plan de Acción Basura Cero, hacía una Economía Circular de la Ciudad de México (Plastics Technology Mexico, 2021)

En el caso particular de El Plan de Acción Basura Cero, hacía una Economía Circular de la Ciudad de México, es una estrategia de concientización social para minimizar la cantidad de residuos sólidos urbanos y promover la cultura de la separación y disposición adecuada de los mismos pero con el objetivo claramente especificado de poder valorizar los residuos y ser retornados a las cadenas de producción (SEDEMA, 2022).

**BASURA
CERO**

SEPARA Y ENTREGA
tus residuos el día que les toca

Orgánicos		martes • jueves • sábado
Inorgánicos reciclables		lunes • miércoles • viernes • domingo
Inorgánicos no reciclables		lunes • miércoles • viernes • domingo
Manejo especial y voluminosos		domingo

GOBIERNO DE LA CIUDAD DE MÉXICO | SECRETARÍA DEL MEDIO AMBIENTE

CIUDAD INNOVADORA Y DE DERECHOS

Figura 4.9. Estrategia implementada por El Plan de Acción Basura Cero, hacía una Economía Circular de la Ciudad de México para promover la cultura de la separación y disposición de los residuos (SEDEMA, 2022).

2.2.3 Normativa

De acuerdo con el ANIPAC (2020), México ha contado con leyes para la regulación de los RP desde hace casi dos décadas dirigido a la prohibición y restricción del consumo de los plásticos; aunque estas se han modificado conforme el tiempo; por ejemplo:

- La Ley de Residuos Sólidos del Distrito Federal (2019).
- La modificación de la Ley Ambiental del Estado de San Luis Potosí (2018).
- Otras regulaciones como la Norma Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT-2011 para la identificación de residuos de manejo especial (Sistema Integral de Normas y Evaluación de la Conformidad [SINEC], 2013).

Sin embargo, la normativa solo contempla la mitigación del consumo de plásticos de un solo uso, pero no aporta al fortalecimiento de la esencia de la economía circular que es la valorización de los RP.

2.2.4 Reciclaje Químico en México

El ciclo de vida de los plásticos en el enfoque de economía circular demanda la participación tanto del sector industrial, la sociedad y el gobierno a través de la responsabilidad y concientización del consumo de los plásticos. Un ejemplo es la Figura 4.10 que representa las acciones propuestas según el Acuerdo Nacional para la Nueva Economía de los Plásticos en México (ANIPAC, 2020).

En la figura 4.10, la mayor necesidad es la reducción de materiales plásticos y casi en empate con el rediseño y el reciclaje, lo cual denota el área de oportunidad que representa el desarrollo y la promoción del reciclaje químico en pro de la sostenibilidad.

Es así como esta necesidad se ve reflejada en los esfuerzos a nivel del país por el desarrollo de nuevas estrategias para el tratamiento de RP, dando frutos como la eliminación de 70 mil toneladas de plásticos innecesarios gracias a la implementación del Acuerdo Nacional para la Nueva Economía de los Plásticos en México (Alegría, 2020). Además de este logro, México se mantiene en el cuarto lugar de reciclaje de PET.

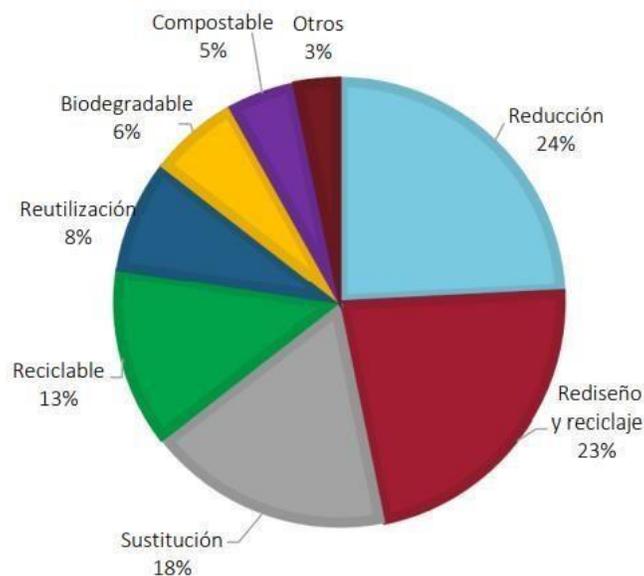


Figura 4.10. Acciones propuestas para la eliminación de plásticos innecesarios y/o problemáticos (ANIPAC, 2020)

Otro ejemplo es el anuncio de la empresa Nestlé México junto con Greenback y Enval sobre la instalación de la primera planta de reciclaje químico de envases de plástico asegurando procesar alrededor de 6,000 toneladas solo en el primer año y escalar hasta un reciclaje total de 26,000 toneladas que hoy en día se encuentran en los vertederos (Nestlé, 2021). Este ejemplo en especial representa el avance de México en materia de reciclaje químico; pero, aún falta un desarrollo más acelerado para el aprovechamiento de esta área de oportunidad y contribuir con la economía circular.

2.3 Aspectos técnicos del reciclaje químico

2.3.1 Concepto

El reciclaje químico es la descomposición de los RP a nivel molecular; es así como los RP son sometidos a procesos biológicos, químicos, termoquímicos y/o catalíticos para romper los enlaces de las largas cadenas de monómeros que los constituyen y así recuperar compuestos cadenas más cortas y/o los monómeros originales con los que se formó el material plástico (Chen et al., 2021).

Además, el reciclaje químico también permite la recuperación de energía o de combustibles en forma de gases, aceites y carbonatos (Santillán et al., 2016). Algunos ejemplos de estos tratamientos permiten la recuperación de los monómeros constituyentes (ejem. la hidrólisis, alcoholisis, metanólisis) pero no todos son aplicables para las poliolefinas que como ya se mencionaba anteriormente, son mayoría en los residuos por uso doméstico según Aguado et al. (2006). Las alternativas que son aplicables para descomposición de las poliolefinas son el craqueo térmico y catalítico.

2.3.2 Etapas

De acuerdo con el enfoque de esta tesis, la dos rutas identificadas para la conversión de los RP en productos de valor agregado son:

- a) Pirólisis + Conversión de aceite (craqueo catalítico) (2 etapas)
- b) Pirólisis y craqueo catalítico de los RP simultáneamente (1 etapa)

De estas dos alternativas, la primera ruta es la de interés en este proyecto para transformar los RP en olefinas cortas y compuestos aromáticos; en las siguientes secciones se describen las características, ventajas y desventajas de las dos etapas que representan esta opción.

2.3.3 Tratamiento térmico en atmósfera inerte: Pirólisis

La pirólisis de las poliolefinas es un tratamiento termoquímico que se lleva a cabo en atmósfera inerte y tiene diversas ventajas como su fácil operación y beneficio ambiental (Aguado et al. 2006); además, según las condiciones de operación, permite la producción de mezclas de hidrocarburos de diferente composición (Santillán et al., 2016). Existen muchos estudios previos del craqueo térmico de las poliolefinas en los que destaca el caso del PE, donde es posible recuperar el monómero del etileno con rendimientos por arriba del 97% (Kaminsky et al., 1991; Aguado et al. 2006; Santillán et al., 2016).

Por lo tanto, la pirólisis se puede definir como el tratamiento del residuo plástico a temperaturas entre 400 - 700° C, en una atmósfera no oxidante, lo cual descompone

al material en tres fracciones: sólido, líquido (aceite) y gas (Hussein et al., 2021). En la literatura se encuentra una gran cantidad de estudios que se centran en la fracción gaseosa (Santillán et al., 2016), pero la fracción del aceite, que es una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos (Hussein et al., 2021), también puede ser de interés como combustible o para recuperar olefinas y compuestos aromáticos.

No obstante que la pirólisis posee ciertas ventajas frente a otros procedimientos, también tiene una posible desventaja desde el punto de vista energético. Por ejemplo, en los casos donde se prioriza el craqueo del vapor, se requieren temperaturas por encima de los 780 °C (Santillán et al., 2016); además, se suma la baja calidad de los productos finales (Hussein et al., 2021). También se debe tener en cuenta que al tratarse de residuos plásticos, se procesan polímeros con composiciones diversas y el tratamiento térmico selectivo es complicado. Pero existe otra alternativa para el tratamiento de los residuos que presenta ventajas sobre la pirólisis: el rompimiento catalítico.

2.3.4 Rompimiento del aceite con selectividad dirigida a olefinas

El craqueo catalítico permite la degradación del plástico con diversas ventajas y en especial Hussein et al. (2021) menciona el favorecimiento de la calidad de la fracción del aceite aumentando el contenido de hidrocarburos cíclicos, ramificados y aromáticos. Algunas otras mencionadas por Aguado et al. (2006) como ventajas del craqueo catalítico en comparación con el craqueo térmico son:

- Es menor el requerimiento energético (las reacciones ocurren a menores temperaturas por la acción del catalizador).
- Disminuye el tiempo de residencia y el volumen del reactor ya que las reacciones son más rápidas.
- La selectividad a ciertos productos de interés se puede favorecer mediante las características del catalizador.
- Así como puede favorecerse la selectividad de los productos, también se puede inhibir la formación de otros que son no deseados.

Sin embargo, no cualquier catalizador sirve para el craqueo catalítico. Los más conocidos y utilizados por su efectividad son aquellos a base de zeolitas.

2.4 Zeolitas

2.4.1 Naturaleza y características

Las zeolitas son estructuras aluminosilicatos cristalinos constituidos por estructuras tetraédricas de sílice y alúmina unidas por puentes de oxígeno (Ji, 2017); Existen diversos tipos de zeolitas donde podemos destacar la ZSM-5 y algunos otros ejemplos están en la tabla 1.

Tabla 4.1. Zeolitas para el craqueo catalítico de los plásticos (Aguado et al., 2006)

Zeolita	Estructura	Pore size	Si/Al ratio
ZSM-5	MFI	0.53 x 0.56, 0.51 x 0.55	10 – 1000
Y	FAU	0.74	1.5 – 3
Beta	BEA	0.64 x 0.76, 0.55 x 0.55	8 – 1000
Mordenita	MOR	0.65 x 0.7	5

La zeolita ZSM-5 posee diversas ventajas como catalizador; por ejemplo: , su acidez, estructura porosa y su estabilidad térmica que la hacen destacar por su actividad en el craqueo de las poliolefinas, obteniendo mezclas de hidrocarburos de mayor calidad y por lo tanto, mayor valor comercial (Aguado et al., 2006). Sin embargo, de forma convencional estos materiales se desactivan rápidamente (Ji, 2017); además poseen estructuras microporosas y por lo tanto, el tamaño de poro es menor en contraste con las largas cadenas que constituyen los plásticos. Esto demanda utilizar mayores cantidades de zeolita y aumenta el requerimiento energético para lograr la degradación de las poliolefinas (Serrano et al., 2002). Por lo tanto, la investigación se ha centrado en mejorar las características y propiedades de la ZSM-5 de forma selectiva y controlada, buscando mejorar la actividad catalítica, la estabilidad térmica y el tiempo de vida del catalizador.

2.4.2 Avances en las formulaciones para catalizadores a base de ZSM5

De acuerdo con Masoumifard et al. (2018), las propiedades de las zeolitas se pueden modificar selectivamente para obtener materiales con características requeridas para un proceso particular. Algunos ejemplos estas modificaciones son:

- Área superficial.
- Tamaño y distribución de los microporos.
- Intercambio iónico.
- Incorporación de metales en la superficie o en la estructura.
- La distribución de la naturaleza y fuerza ácida.
- Su uso como soporte para hacer catalizadores bifuncionales.
- El recubrimiento de la zeolita con una capa de material inerte.
- El encapsulamiento de la zeolita en otra estructura inerte o activa.

Una forma de modificar la regularidad geométrica de la zeolitas, para generar estructuras con diferente área superficial y una distribución de micro y meso en la zeolita, es mediante tratamientos químicos. Diversos ejemplos en la literatura documentan el desarrollo de este tipo de materiales avanzados conocidos como “zeolitas jerárquicas”. Un trabajo muy citado para la modificación morfológica de la ZSM-5 fue realizado por Pérez Ramírez et al. (2009), quienes modificaron la estructura microporosa de la ZSM-5 para formar un sistema de micro – mesoporos interconectados. Otro ejemplo de tipo de materiales avanzados son las estructuras encapsuladas propuestas por Das et al. (2020); estos materiales consisten en uno o más núcleos contenidos dentro de otra estructura.

Otro ejemplo de tipo de materiales avanzados son las estructuras encapsuladas propuestas por Das et al. (2020); estos materiales consisten en uno o más núcleos contenidos dentro de otra estructura. Un caso particular de las zeolitas y las estructuras encapsuladas consiste en desarrollar una capa de material inerte alrededor de una zeolita, generalmente a base de sílice. Estas estructuras generadas se conocen como “core-shell” y permiten mejorar la estabilidad de la zeolitas en aplicaciones que demandan altas temperaturas, presiones y/o condiciones de humedad. Los trabajos de Masoumifard et al. 2018; Liu et al. 2018; Goodarzi et al. 2020; Eschenbacher et al.

2020, son referentes valiosos de estrategias para generar una capa de sílice de espesor regulado alrededor de una ZSM5.

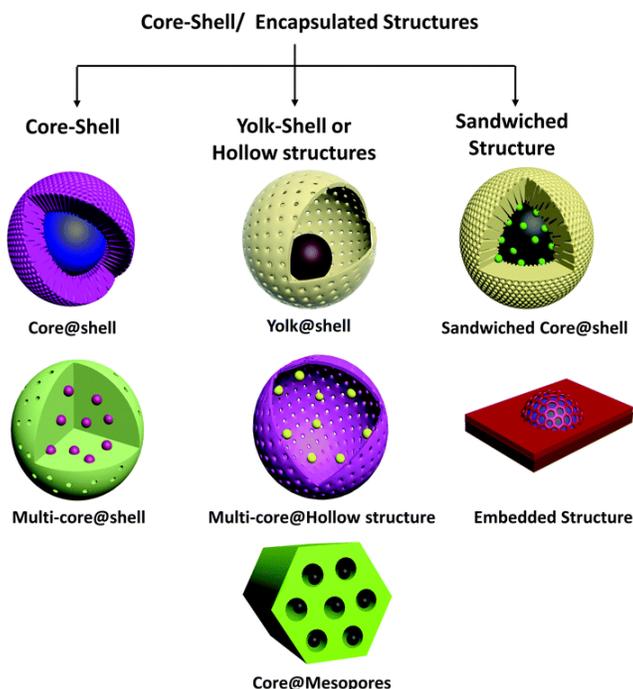


Figure 4.11. Clasificación de estructuras encapsuladas de acuerdo con su morfología (Das et al., 2020).

2.4.3 Retos en el desarrollo/optimización de la ZSM-5

La desactivación es una desventaja de la zeolita ZSM-5 y, a su vez, representa un área de oportunidad para la optimización de este tipo de estructuras, para obtener nuevos materiales que posean características deseadas. Un ejemplo de características deseadas para la zeolita ZSM-5 podría ser considerar los requerimientos como catalizador en reacciones de craqueo que de acuerdo con la sección 4.5.1 es una aplicación importante de estos materiales. Considerando el craqueo como objetivo, algunas características deseadas buscan una alta estabilidad catalítica al igual que una selectividad a determinados productos.

En consecuencia, el reto es encontrar las coordenadas adecuadas en la modificación de las propiedades de la ZSM-5, lo cual puede involucrar una modificación morfológica que involucre uno o múltiples sistemas de estructuras

químicas o una combinación de ambas (Figura 4.12), lo cual representa un desafío mayor al involucrar una gran cantidad de variables para su ejecución.

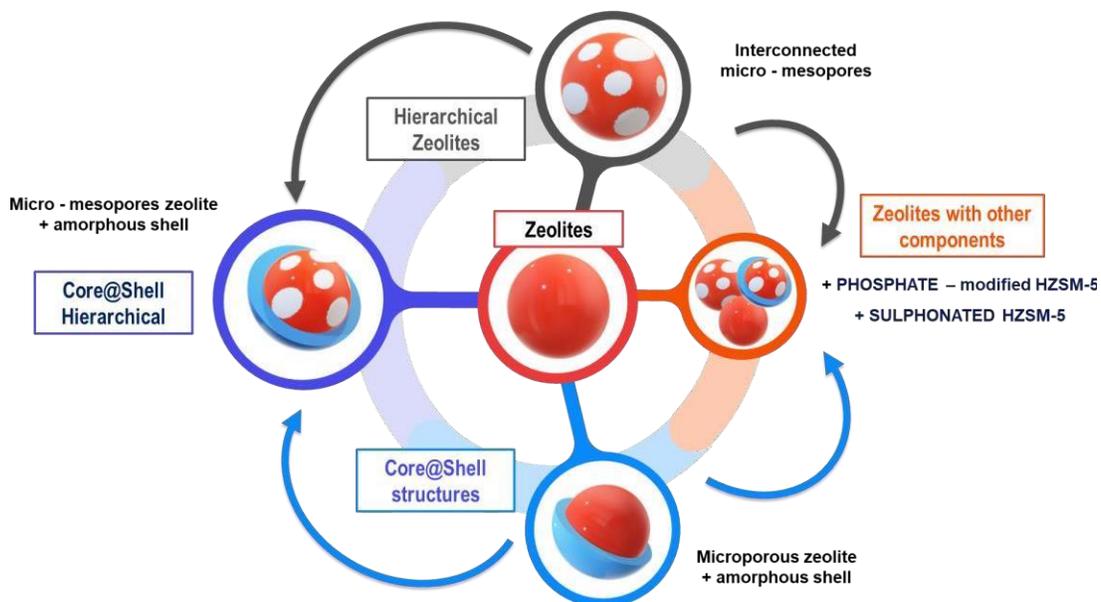


Figura 4.12. Estrategia para la síntesis de nuevos catalizadores a partir de ZSM-5

2.5 Síntesis de ZSM-5 Jerárquicas, Core Shell y la adición de fósforo

En la literatura podemos encontrar diferentes procedimientos para modificar los catalizadores a base de la zeolita ZSM-5. Sin embargo, el presente proyecto se centrará en dos tipos de estructuras modificadas que han sido reportadas con prometedores resultados; además de presentar un área de oportunidad muy importante. Estas son las estructuras jerárquicas y core-shell. Además del cambio en la estructura, se propone la impregnación con fósforo para modificar la composición de la ZSM-5 buscando también evaluar su impacto en las propiedades catalíticas en la reacción de craqueo.

2.5.1 Estructuras jerárquicas

Más específicamente, un catalizador jerárquico consiste en un material que posee la combinación de dos o hasta tres diferentes escalas de tamaño de poro interconectadas (Masoumifard et al., 2018). En el caso particular de las zeolitas, las

estructuras jerárquicas más comunes consisten en generar mesoporos y tener una estructura del tipo micro – mesoporosa, mejorando así el potencial para accesibilidad y la difusión de compuestos con estructuras más largas y/o arborescentes. Sin embargo, es muy importante que la generación de la mesoporosidad respete una buena proporción de las características funcionales originales que posee el material (Linares et al., 2014). Por lo tanto, existen dos categorías generales en las que se dividen los procedimientos para la síntesis de materiales jerárquicos a base de zeolitas (Masoumifard et al., 2018):

- Bottom up (in situ): en estas técnicas se generan los poros secundarios durante la cristalización de la zeolita o con la agregación de cristales presintetizados.
- Top down (post – tratamiento): estas técnicas implican remover la sílica (desilicación) o la alúmina (desaluminación) de la zeolita.

De estas dos clasificaciones, en este trabajo se propone usar la técnica de desilicación ya que, de acuerdo con Masoumifard et al. (2018), es más sencillo extraer la sílica de la zeolita al encontrarse en mayor proporción; además, este procedimiento es aplicable, escalable y replicable para los diversos tipos de zeolitas.

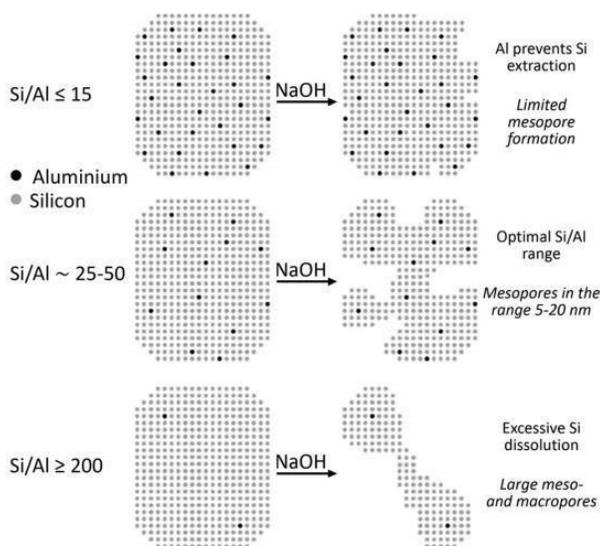


Figura 4.13. Desilicación de una zeolita MFI por tratamiento alcalino y efecto de la relación Si/Al en la estructura porosa resultante (Schwieger et al., 2016)

De forma general, la desilicación consiste en un tratamiento alcalino que permite la remoción selectiva de la sílica de la estructura, generando rompimiento de la estructura microporosa que se da lugar a la formación de cavidades o poros más grandes que los originales.

Como se indicó, la eliminación de silicio de la estructura de la zeolita genera mesoporosidad; sin embargo, esto debe ser con el menor grado de penalización del volumen original de microporos. Por lo tanto, durante el tratamiento de desilicación es de gran importancia regular la relación de la mesoporosidad generada y el volumen de microporos original. En la práctica la extensión de la modificación morfológica se monitorea mediante el factor jerárquico (HF) que fue propuesto por Perez-Ramirez et al. (2009):

$$HF = \left(\frac{V_{\text{micro}}}{V_{\text{Total}}} \right) \left(\frac{S_{\text{meso}}}{S_{\text{BET}}} \right)$$

donde:

V_{micro} = volumen total de microporos [**cm^3/g**]

V_{Total} = suma del volumen de micro y mesoporos / volumen total [**cm^3/g**]

S_{meso} = área total mesoporosa [**m^2/g**]

S_{BET} = suma del área meso y microporosa / área total [**m^2/g**]

En la Figura 4.14, se muestran distintos valores del factor jerárquico de diversas estructuras jerárquicas sintetizadas con distintas técnicas. Perez-Ramirez et al. (2009) identificaron que las estructuras sintetizadas por el método de desilicación tienen los mayores valores del factor jerárquico que, en principio, son las estructuras con el mayor potencial para favorecer los procesos difusivos en el catalizador.

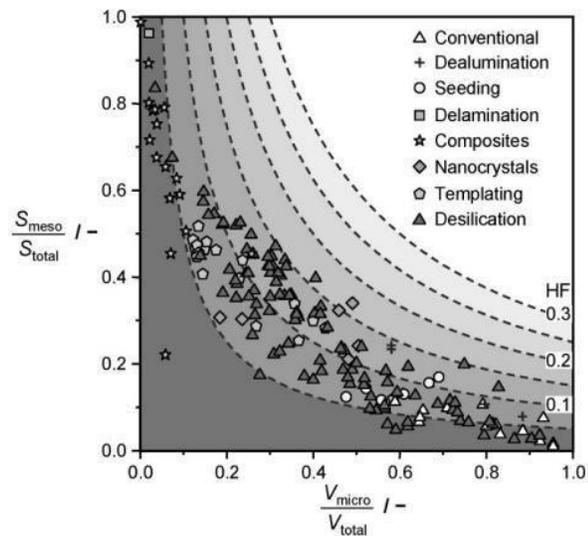


Figura 4.14. Factor jerárquico en función del área mesoporosa relativa y el volumen relativo de microporos para distintas zeolitas sintetizadas a partir de distintos procesos (Perez Ramirez et al., 2009).

2.5.2 Estructuras core-shell

En las estructuras core-shell se busca mejorar la actividad catalítica confinando el catalizador dentro de una cáscara o una capa externa; puede ser orgánica o inorgánica y que está conformada por estructuras poliméricas. Por lo tanto, el objetivo de las estructuras core shell es principalmente, proteger al catalizador de la desactivación para extender la actividad catalítica, así como; aumentar la estabilidad térmica y mecánica en condiciones de operación comerciales; en algunos casos, en función de la naturaleza de la capa alrededor de la zeolita se puede modificar la selectividad de la reacción de interés (Masoumifard et al., 2018; Liu et al., 2018; Goodarzi et al., 2020; Eschenbacher et al., 2020), o bien, llevar a cabo reacciones “en tándem” o en serie. Sin embargo, el recubrimiento de la zeolita también puede generar ciertas desventajas como la desactivación de los sitios ácidos externos, o el posible bloqueo de los poros internos de la zeolita cuando el material de la cáscara se deposita sobre los mismos (Eschenbacher et al., 2020). Por esta razón, la síntesis de estos materiales no es trivial y se debe ajustar caso por caso, en función de su naturaleza y de las condiciones de operación durante su aplicación.

Para la formación de estructuras zeolíticas del tipo core-shell también se identifican dos categorías generales de síntesis (Masoumifard et al.,2018):

- a) Bottom up (*in-situ*): Que generan una cáscara alrededor de una estructura zeolítica preexistente.
- b) Top down (post-tratamiento): que sintetizan una la cáscara de forma independiente y, después, se introduce la estructura zeolítica en la cáscara.

Por lo general, el enfoque preferente es del tipo Bottom up, ya que es más sencillo formar la cáscara alrededor del catalizador, que introducir el mismo dentro de una cáscara previamente formada. Las técnicas del tipo Bottom up implican el uso de agentes templantes o surfactantes, que modifican la afinidad de la superficie de la zeolita y facilitan la adhesión del material de la cáscara sobre la superficie de la zeolita. Para este propósito, una de las estrategias de síntesis más recurrente en la literatura es la técnica denominada como "seeded growth". Esta técnica utiliza un surfactante (por ej., TPAOH, TPABr, CTAB) para mejorar la interacción de la superficie del catalizador (que puede ser una zeolita ZSM-5 convencional, o bien, una HZ-HZSM-5 en su forma jerárquica). Después, la superficie modificada se pone en contacto con el material precursor de la estructura seleccionada para recubrir la zeolita. Para el caso de la ZSM-5, la literatura reporta que el recubrimiento se puede hacer con sílice, para la cual el precursor puede ser tetraetilortosilicato (TEOS). En la Figura 4.15 se ilustran las tres etapas fundamentales del procedimiento ejemplificadas para la estructura HZSM-5@ sílice a partir de propuesta de Masoumifard et al. (2018):

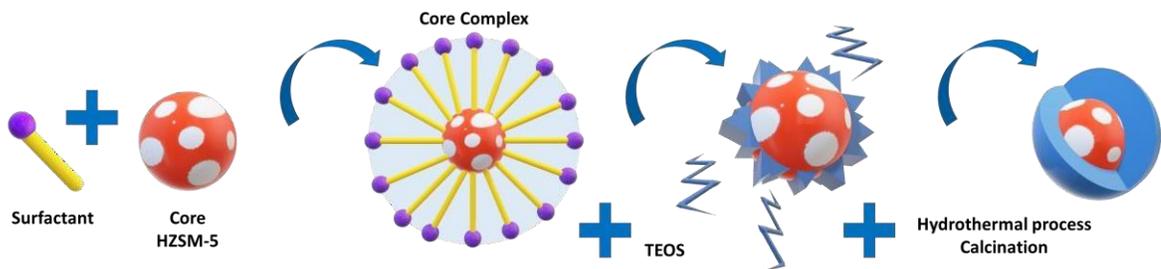


Figura 4.15. Etapas fundamentales en la técnica "seeded growth" ejemplificadas para la estructura HZSM-5@ sílice.

1) *Modificación de la superficie del catalizador.*

La primera etapa del tratamiento es el acondicionamiento de la superficie poniendo en contacto la zeolita con el surfactante como el TPABr. La función de este templante consiste en formar micelas alrededor de la HZSM-5 que en el caso del ejemplo de la Figura 4.16, permiten que los cristales de la sílice se depositen sobre la superficie y se obtenga una cáscara uniforme.

2) *Primer interacción HZSM-5 / surfactante / recubridor.*

El siguiente paso es añadir el precursor TEOS, a partir del cual se generará la sílice. Este primer contacto es muy importante ya que comienza la interacción y el crecimiento de la cáscara alrededor de la HZSM-5. Además, protege a la zeolita de disolverse y asegura el crecimiento del recubrimiento durante la siguiente etapa, en la cual se somete a condiciones de temperatura y presión alta.

3) *Tratamiento hidrotérmico.*

Esta es la última etapa de crecimiento de la cáscara alrededor de la HZSM-5. De hecho, la capa formada previamente se completa por el efecto de las condiciones de temperatura y presión usadas en la síntesis. Es importante tomar en cuenta que estas condiciones de síntesis se deben optimizar para el caso de interés, así como también otros parámetros que pueden determinar la extensión y morfología de la cáscara alrededor de la ZSM-5, entre ellos, la composición de la mezcla previa (pasos 1 y 2), y el tiempo del tratamiento hidrotérmico. La adecuada selección de estos factores permite asegurar un recubrimiento uniforme y completo de la ZSM-5 con la sílice.

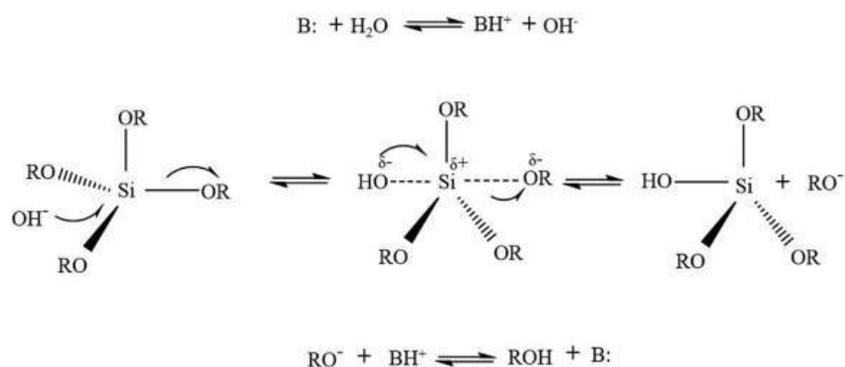


Fig. 4. Mechanism of (a) hydrolysis of TEOS precursors in base (B:-)catalyzed reactions.

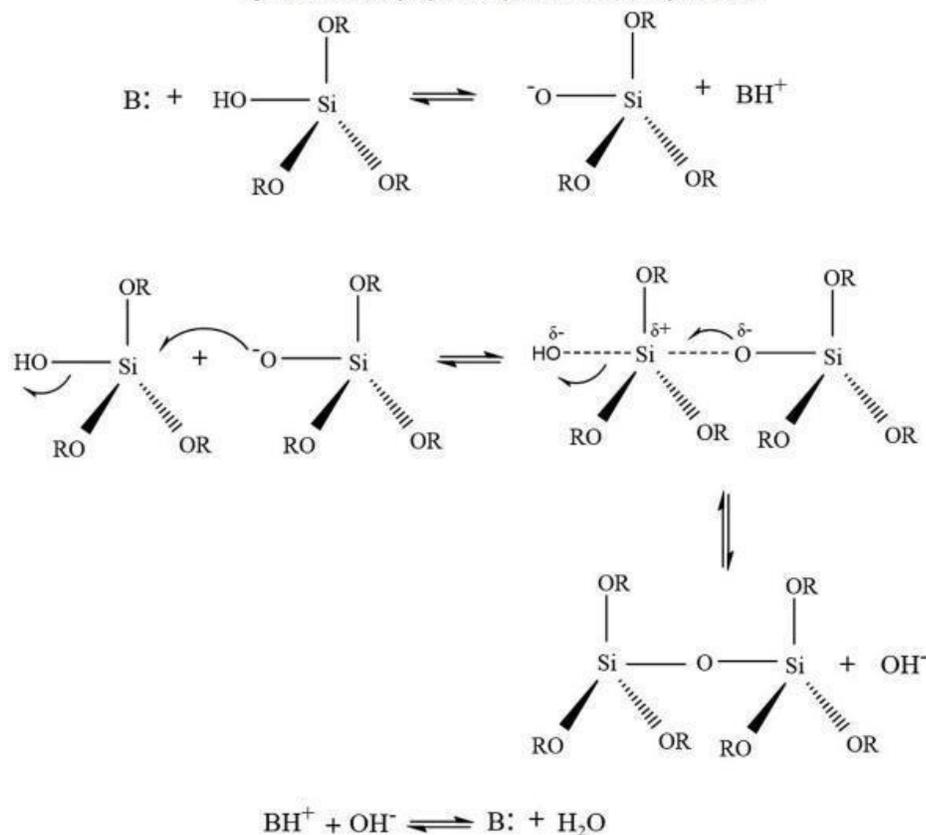


Fig. 5. Mechanism of (a) condensation of TEOS precursors in base (B:-)catalyzed reactions.

Figura 4.16. Mecanismo de reacción de la formación de la capa de sílice alrededor de la ZSM-5 (Ghimire & Jaroniec, 2021).

2.5.3 Efecto de aditivos a ZSM-5: Caso de la adición de fósforo

La literatura reporta que otra forma de modificar o regular la acidez tipo Bronsted requerida para el rompimiento catalítico de hidrocarburos consiste en la adición de

aniones fosfato o sulfato a estructuras del tipo ZSM-5. El caso particular de la adición del fósforo se ha estudiado y reportado desde la década de los 80 y sigue siendo motivo de investigación y optimizaciones. El principal efecto del fósforo en la ZSM-5 que describe Jentys et al. (1989) es la modificación de la concentración de los sitios Bronsted, la cual depende principalmente de la fuente y concentración de fósforo; por consiguiente, la actividad y selectividad del material cambian. De forma relevante, la modificación de los sitios Bronsted se atribuye a la interacción del fosfato con el grupo silanol de la estructura de la ZSM-5 (van der Bij et al., 2015); sin embargo, el mecanismo de interacción aún es discutido por diversos autores.

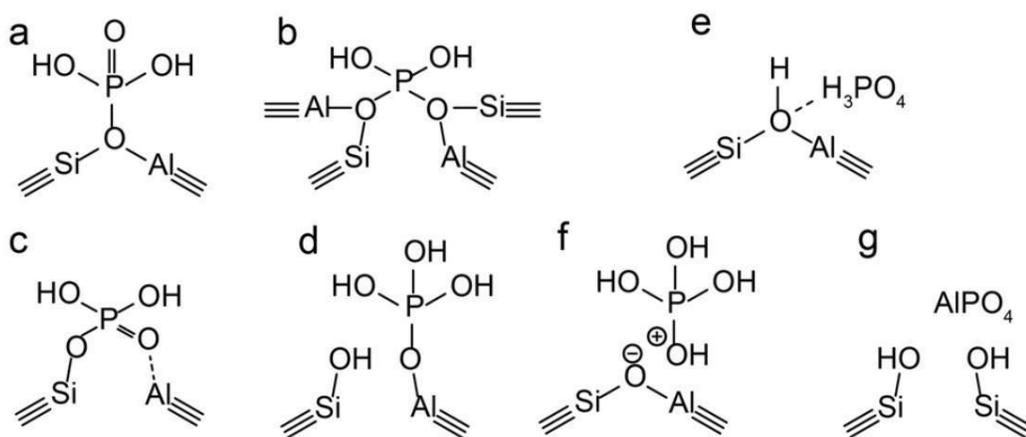


Figura 4.17 Estructuras sugeridas en la literatura para el par fosforo-zeolita. (a–c and f) son las más citadas: (a) Kaeding et al., (b) Xue et al., (c) Lercher et al., (d) Zhuang et al., (e) Abubakar et al., (f) Blasco et al., and (g) Caro et al.

Por otro lado, el efecto del fósforo sólo ha sido evaluado en una análisis unidimensional, donde la única variable que afecta a la ZSM-5 es el tratamiento con fósforo. Por lo tanto, un área de oportunidad del presente proyecto es la evaluación del fósforo en un análisis bidimensional al combinar la modificación morfológica haciendo estructuras jerárquicas que después se impregnen con fósforo. Este tipo de estructuras es complementario en el conjunto de catalizadores ácidos que se desea disponer a futuro en nuestro grupo de trabajo para la conversión de hidrocarburos en olefinas ligeras.

2.6 Áreas de Oportunidad

Con base en el potencial del reciclaje químico para valorizar los RP y los pocos avances respecto a su desarrollo en México, se identifican las siguientes áreas de oportunidad para contribuir al desarrollo de estas tecnologías en nuestro país.

a) Socialización de enfoques y tecnologías:

la circularidad de los plásticos debe ser de interés científico, industrial y social; además de fomentar una cultura consciente y responsable del uso de los plásticos. De esta forma, es necesario difundir el impacto de la valorización de los RP a nivel doméstico e industrial, y para este último sector la necesidad de implementar procesos sostenibles, en el marco de la economía circular, para el reciclaje químico de desechos plásticos.

b) Investigación:

se requiere de estudios fundamentales para identificar, validar y optimizar las metodologías para el reciclaje químico de residuos plásticos. De particular interés en esta tesis, es el caso de la estrategia que acopla los procesos de pirólisis y la valorización catalítica del aceite pirolítico en productos químicos de alto valor agregado como olefinas ligeras.

c) Desarrollo tecnológico:

Las técnicas desarrolladas a nivel fundamental deben ser susceptibles de deben ser escaladas su aplicación en el sector industrial, con un enfoque de sostenibilidad validado.

En el contexto anterior, el área de oportunidad identificada para esta tesis fue realizar investigación básica para promover la valorización del aceite pirolítico en olefinas. Para este propósito, se propuso desarrollar diferentes nanoestructuras a base de ZSM-5, que favorezcan el rompimiento de estructuras hidrocarbonadas en olefinas ligeras como etileno, propileno y butileno. En particular, se decidió usar un catalizador comercial de ZSM5 para sintetizar y caracterizar nanoestructuras jerárquicas y del tipo core-shell, que ya se han documentado en la literatura de forma independiente para la conversión de hidrocarburos en olefinas ligeras o aromáticos a partir de los vapores

de la pirólisis (Goodarzi et al., 2020) o para la alquilación de tolueno con metanol (Liu et al., 2018), etc.

Una arista novedosa en este trabajo fue establecer una metodología para convertir una ZSM-5, con la apropiada relación Si/Al, en una estructura jerárquica micro-mesoporosa y, subsecuentemente, recubrir esta estructura con una capa de sílice. La caracterización de estas 3 nanoestructuras se realizó a nivel morfológico y de acidez superficial requeridas para promover la producción de olefinas ligeras a partir de un hidrocarburo, usando n-hexano como compuesto modelo en esta primera etapa. Adicionalmente, se propuso evaluar preliminarmente el efecto de dopar la ZSM-5 con fósforo, como validación de la potencial generación de sitios ácidos más apropiados para el rompimiento de hidrocarburos en olefinas ligeras.

3. JUSTIFICACIÓN

Se postula que la combinación de una estructura ZSM5 de carácter jerárquico, que tiene una distribución de micro y mesoporos, cubierta con una capa de sílice, incrementará la estabilidad de la ZSM5 original, al facilitar la adecuada difusión de las fracciones pesadas del aceite a los sitios activos, y evitando la interacción de los sitios con moléculas de mayor tamaño. Estas estrategias que aumentan la estabilidad no deben ir en detrimento de la naturaleza y acidez del catalizador modificado, de tal forma que se mantenga la actividad y la selectividad de la ZSM-5 original en el rompimiento de hidrocarburos hacia olefinas ligeras. Por otra parte, los grupos superficiales fosfato se han reportado como regulares de acidez tipo Bronsted y, en consecuencia, como promotores de selectividad en el rompimiento de hidrocarburos en olefinas ligeras. Se desea explorar ese potencial en el caso de la ZSM5.

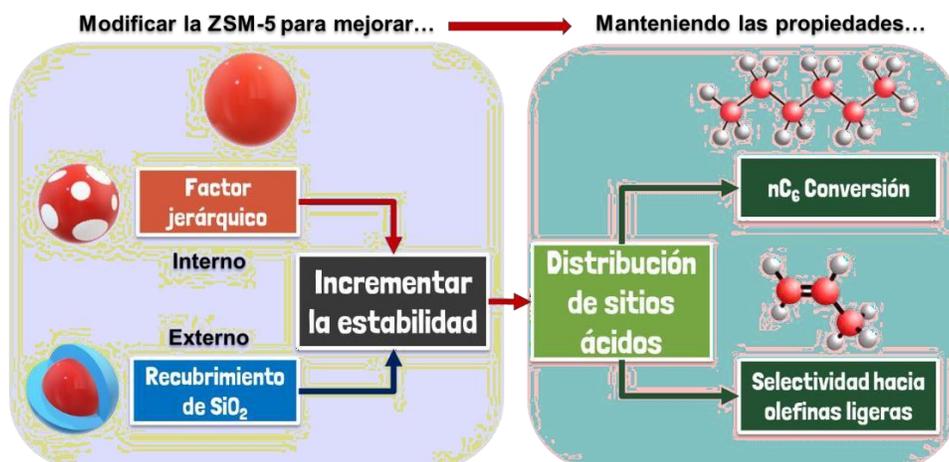


Figura 5.1 Esquemización de la hipótesis y su justificación

4. HIPOTESIS

A partir de un catalizador comercial de ZSM5, es posible generar nanoestructuras jerárquicas, sin y con recubrimiento de sílice, que mejoren la estabilidad en el rompimiento de hidrocarburos en olefinas ligeras a en fase gas, a P_{atm} y T 400 – 550° C, si pérdida de la actividad y selectividad de la ZSM5 original. Así mismo, la impregnación de fosforo en ZSM5 puede mejorar la acidez de los sitios Bronsted para mejorar la actividad y selectividad hacia olefinas ligeras.

5. OBJETIVOS

5.1 General:

Sintetizar y caracterizar nanoestructuras jerárquicas de HZSM-5 sin y con el recubrimiento de una capa inerte de sílice (Figura 7.1), para mejorar la distribución de micro y mesoporos (factor jerárquico) y la distribución de sus sitios ácidos (Bronsted y Lewis), que promuevan la estabilidad y selectividad del catalizador en el rompimiento de hidrocarburos (hexano) hacia olefinas ligeras (etileno, propileno y butileno). La representación esquemática se incluye en la figura 7.1

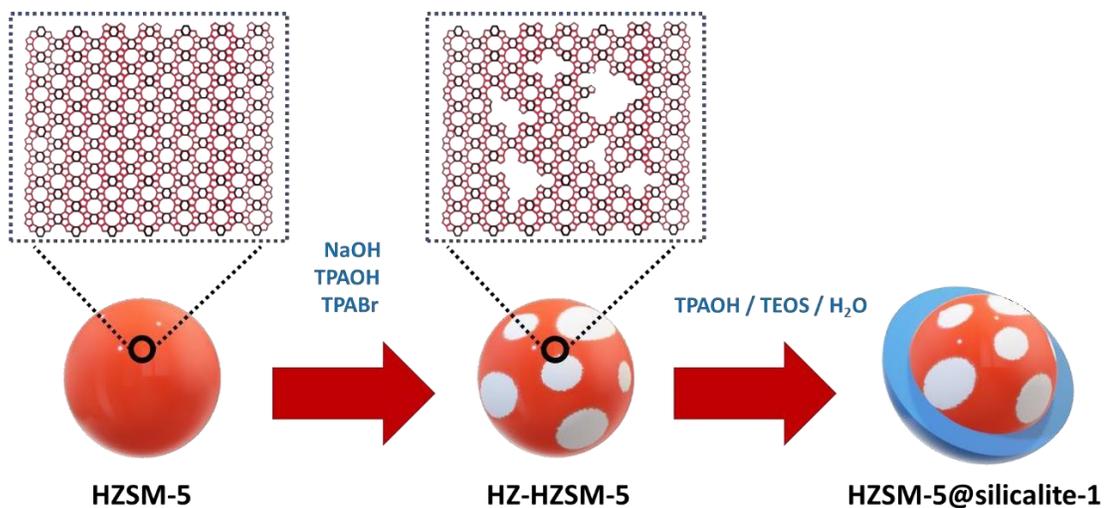


Figura 7.1 Modificación de ZSM-5 para obtener la estructura HZSM-5 jerárquica @ sílice

5.2 Específicos:

- Modificar la zeolita ZSM-5 con tratamientos alcalinos para generar materiales con un sistema micro – mesoporoso (estructura jerárquica).
- Modificar la nanoestructura ZSM5 jerárquica con un recubrimiento de sílice (estructura core-shell).
- Caracterizar estructural y morfológicamente los materiales sintetizados, utilizando difracción de rayos X (XRD) y fisisorción de nitrógeno a 77 K, respectivamente

- d) Validar la funcionalidad de las nanoestructuras sintetizadas para el rompimiento de hidrocarburos en olefinas, mediante estudios cinéticos del rompimiento de hexano en fase gas, a P_{atm} , un rango de T de 400 a 550 °C y W/F de 0.044 – 0.44 $g_{cat} / g_{reactivo} h^{-1}$

6. MATERIALES Y MÉTODOS DE SÍNTESIS

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8. CONCLUSIONES

De acuerdo con lo anterior, los resultados de la tesis contribuyeron al establecer las condiciones preferentes para lograr, de forma independiente, nanoestructuras ZSM5 jerárquicas y ZSM5@sílice, para las cuales fue posible validar los cambios logrados en la estructura, que contribuyen a mejorar la estabilidad, sin detrimento de la actividad y selectividad, del catalizador original. es posible racionalizar la correlación entre las propiedades estructurales, morfológicas y funcionales.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Aguado, J., Serrano, D., & Escola, J. (2006). Catalytic upgrading of plastic wastes. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels, 73-110.
- Alegría, A. (2021). Industria mexicana eliminó 70 mil toneladas de plásticos: IP. La Jornada. <https://www.jornada.com.mx/notas/2021/12/07/economia/industria-mexicana-elimino-70-mil-toneladas-de-plasticos-ip/>
- ANIPAC. Asociación Nacional de Industrias del Plástico. (2016). El reciclaje de los plásticos. http://biblioteca.anipac.mx/wp-content/uploads/2016/10/0047_El_Reciclaje_de_los_Plasticos.pdf
- ANIPAC. Asociación Nacional de Industrias del Plástico. (2020). 1er Informe del Acuerdo Nacional para la Nueva Economía del Plástico en México. https://anipac.org.mx/wp-content/uploads/2021/02/primer_informe_acuerdo_nacional.pdf
- ANIPAC. Asociación Nacional de Industrias del Plástico. (2022, 2020). Los Plásticos. Retrieved 03/01/2022 from <https://anipac.org.mx/los-plasticos/>
- Babitz, S., Williams, B., Miller, J., Snurr, R. Q., Haag, W., & Kung, H. H. (1999). Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 179(1-2), 71-86.
- CAIP. Cámara Argentina de la Industria Plástica. (2019). ¿Qué sabemos sobre los materiales plásticos? <https://www.caip.org.ar/tipos-de-plasticos/>
- Chávez, J. (2020). Industria del plástico en México crece 3% gracias a COVID-19. *Energía Hoy*. <https://energiyahoy.com/2020/12/23/industria-del-plastico-en-mexico-crecio-3-gracias-a-covid-19/>
- Chen, X., Wang, Y. D., & Zhang, L. (2021). Recent Progress in the Chemical Upcycling of Plastic Wastes. *Chemsuschem*, 14(19), 4137-4151. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100868>
- Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., & Galloway, T. S. (2013). Microplastic Ingestion by Zooplankton. *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6646-6655. <https://doi.org/10.1021/es400663f>
- Conde, M. (2020). Industria del Plástico: una visión integral de los mercados. *Ambiente Plástico*.
- Cook, C. R., & Halden, R. U. (2020). Ecological and health issues of plastic waste. In *Plastic Waste and Recycling* (pp. 513-527). Elsevier.
- Das, S., Perez-Ramirez, J., Gong, J. L., Dewangan, N., Hidajat, K., Gates, B. C., & Kawi, S. (2020). Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂. *Chemical Society Reviews*, 49(10), 2937-3004. <https://doi.org/10.1039/c9cs00713j>
- Data México. (2020). Fabricación de Productos de Plástico <https://datamexico.org/es/profile/industry/plastics-product-manufacturing>

- ECOPLAS. (2019). Economía Circular una Oportunidad para los Plásticos. <https://ecoplas.org.ar/2016/wp-content/uploads/2019/06/Publicaci%C3%B3n-N%C2%B051-de-Ecoplas-Econom%C3%ADa-Circular-de-los-pl%C3%A1sticos.pdf>
- Eschenbacher, A., Goodarzi, F., Saraeian, A., Kegnaes, S., Shanks, B. H., & Jensen, A. D. (2020). Performance of mesoporous HZSM-5 and Silicalite-1 coated mesoporous HZSM-5 catalysts for deoxygenation of straw fast pyrolysis vapors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145. <https://doi.org/ARTN 104712>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 3(7), e1700782.
- Goodarzi, F., Herrero, I. P., Kalantzopoulos, G. N., Svelle, S., Lazzarini, A., Beato, P., Olsbye, U., & Kegnaes, S. (2020). Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite encapsulated in an ultrathin protective shell of silicalite-1 for MTH conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 292. <https://doi.org/ARTN 109730>
- Hussein, Z. A., Shakor, Z. M., Alzuhairi, M., & Al-Sheikh, F. (2021). Thermal and catalytic cracking of plastic waste: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-18.
- INEGI. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. Banco de Información Económica <https://www.inegi.org.mx/sistemas/bie/>
- INEGI. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. (2017). Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegacionales. <https://www.inegi.org.mx/programas/cngmd/2017/>
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., & Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768-771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
- Ji, Y., Yang, H., & Yan, W. (2017). Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: A review. *Catalysts*, 7(12), 367.
- Kaminsky, W., & Franck, J. (1991). Monomer recovery by pyrolysis of poly (methyl methacrylate)(PMMA). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19, 311-318.
- Kantarelis, E., Javed, R., Stefanidis, S., Psarras, A., Iliopoulou, E., & Lappas, A. (2019). Engineering the catalytic properties of HZSM5 by cobalt modification and post-synthetic hierarchical porosity development. *Topics in Catalysis*, 62(7), 773-785.
- LABTE. Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas. (2013). Adsorción física de gases. <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/propiedades-texturales/adsorcion-fisica-de-gases>
- Le, T. T., Shilpa, K., Lee, C., Han, S., Weiland, C., Bare, S. R., Dauenhauer, P. J., & Rimer, J. D. (2021). Core-shell and egg-shell zeolite catalysts for enhanced hydrocarbon processing. *Journal of Catalysis*.

- Li, C., Vidal-Moya, A., Miguel, P. J., Dedecek, J., Boronat, M., & Corma, A. (2018). Selective introduction of acid sites in different confined positions in ZSM-5 and its catalytic implications. *ACS Catalysis*, 8(8), 7688-7697.
- Linares, N., Silvestre-Albero, A. M., Serrano, E., Silvestre-Albero, J., & García-Martínez, J. (2014). Mesoporous materials for clean energy technologies. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7681-7717.
- Liu, C., Long, Y. H., & Wang, Z. B. (2018). Optimization of conditions for preparation of ZSM-5@silicalite-1 core-shell catalysts via hydrothermal synthesis. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(10), 2070-2076. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.03.030>
- Lukyanov, D., Shtral, V., & Khadzhiev, S. (1994). A kinetic model for the hexane cracking reaction over H-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 146(1), 87-92.
- Masoumifard, N., Guillet-Nicolas, R., & Kleitz, F. (2018). Synthesis of Engineered Zeolitic Materials: From Classical Zeolites to Hierarchical Core-Shell Materials. *Advanced Materials*, 30(16). <https://doi.org/ARTN 1704439>
- Miranda, C. (2018). San Luis Libre de Plásticos. El Sol de San Luis. <https://www.elsoldesanluis.com.mx/analisis/san-luis-libre-de-plasticos-1956610.html>
- National Geographic. (2018, 16/11/2021). Tipos de plástico según su facilidad de reciclaje. https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/actualidad/tipos-plastico-segun-su-facilidad-reciclaje_12714
- Nestlé México. (2021, 28/09/2021). Nestlé México, Greenback y Enval instalarán en México la Primera Planta para lograr la circularidad de empaques plásticos grado alimenticio. Retrieved 03/01/2022 from [nestle.com.mx/media/pressreleases/nestle-greenback-ental-instalan-planta](https://www.nestle.com.mx/media/pressreleases/nestle-greenback-ental-instalan-planta)
- Our World in Data. Plastic waste generation by industrial sector, 2015 <https://ourworldindata.org/grapher/plastic-waste-by-sector>
- Perez-Ramirez, J., Verboekend, D., Bonilla, A., & Abello, S. (2009). Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators. *Advanced Functional Materials*, 19(24), 3972-3979. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901394>
- Plastics Europe. (2020). Plásticos - Situación 2020. Retrieved 03/01/2022 from https://plasticseurope.org/es/wp-content/uploads/sites/4/2021/11/ES_Plastics_the_facts-WEB-2020_May21_final_updatedJuly2021.pdf
- Plastics Technology México. (2021, 01/10/2021). Plásticos y regulaciones: ¿en qué va México? Retrieved 03/01/2022 from <https://www.pt-mexico.com/articulos/plasticos-y-regulaciones-en-que-va-mexico>
- Plastics Today. (2020). The Plastics Industry Is Essential to the US Economy. Retrieved 3/01/2022 from <https://www.plasticstoday.com/industry-trends/plastics-industry-essential-us-economy>

- PLASTICS. Plastic Industry Association. (2020). 2020 Size & Impact of Plastics Industry on the U.S. Economy Report. Retrieved 03/01/2022 from <https://www.plasticsindustry.org/sizeandimpact>
- Santillan, A. V., Sanchez, J. C. F., Pimentel, M. G. P., & Montoya, A. J. C. (2016). Olefins and Ethanol from Polyolefins: Analysis of Potential Chemical Recycling of Poly(ethylene) Mexican Case. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 14(6), 1289-1300. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2015-0217>
- Schwieger, W., Machoke, A. G., Weissenberger, T., Inayat, A., Selvam, T., Klumpp, M., & Inayat, A. (2016). Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3353-3376. <https://doi.org/10.1039/c5cs00599j>
- SEDEMA. Secretaría del Medio Ambiente. (2022). Basura Cero. Retrieved 03/01/2022 from <https://sedema.cdmx.gob.mx/programas/programa/basura-cero>
- SEMARNAT. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2018). Reporte del primer muestreo estatal de residuos sólidos en playas del Estado de Guerrero México. <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap6.html>
- SEMARNAT. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2020). Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos. <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/DBGIR-15-mayo-2020.pdf>
- Serrano, D., Aguado, J., Escola, J., & Rodriguez, J. (2002). Nanocrystalline ZSM-5: a highly active catalyst for polyolefin feedstock recycling. In *Studies In Surface Science and Catalysis* (Vol. 142, pp. 77-84). Elsevier.
- NORMA Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT-2011, (2013). <https://www.gob.mx/profepa/documentos/norma-oficial-mexicana-nom-161-semarnat-2011>.
- TWI. The Welding Institute. (2022). What is X-Ray Diffraction Analysis (XRD) and How Does it Work? <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>
- Verdejo, E. F., P. Lardiés, N. (2020). Reciclado químico de residuos plásticos: sumando hacia un reciclado total. IDE. Información del Envase y Embalaje. <https://ide-e.com/reciclado-quimico-de-residuos-plasticos-sumando-hacia-un-reciclado-total/>