

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES CATALÍTICOS CON ACIDOS BRONSTED-LEWIS PARA EL RECICLAMIENTO DE POLIOLEFINAS POR MEDIO DE DEGRADACIÓN TÉRMICA

T. Castrejón-Rosales¹, I. Ramírez-Sánchez¹, Antonio S. Araujo², Jesús A. Arenas-Alatorre³, A. Álvarez-Castillo^{1*}

¹División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Instituto Tecnológico 27, Col. Ampliación Plan de Ayala, Zacatepec Morelos, México, nuabli@yahoo.com.mx,

²Universidad de Rio Grande del Norte (URGN), Departamento de Ingeniería Química, 59078-970, NATAL RN, CP 1662, BRASIL, ³Instituto de Física, U.N.A.M. Apartado postal 20-364, México, D.F., 01000, MEXICO.

Abstract- Uno de los grandes problemas de la sociedad es la contaminación debido a las macromoléculas, entre ellos, el tipo de plástico que mas se usa en la sociedad son las poliolefinas que debido a su estructura química son difícilmente biodegradables. En ésta contribución, se describe la síntesis y caracterización de catalizadores de Bröstead-Lewis con tamaño de poro controlado. El catalizador fue sintetizado mediante el método hidrotérmico utilizando surfactantes (agentes templantes) de sales cuaternarias de amonio con diferentes longitudes y fueron caracterizados mediante la evaluación de la acidez, Tamaño de poro por la técnica del BET y análisis térmico simultaneo (TGA-DTA). Se encontró que efectivamente se puede controlar el tamaño de poro por medio de los agentes templantes utilizados (surfactantes).

I. Introducción

Desde el descubrimiento de la ciencia de los polímeros en el siglo pasado, los polímeros se han hecho muy populares debido a su gran intervalo de pesos moleculares y a la gran variedad de fórmulas y tipos, de tal manera que pueden ser sintetizados de tal manera que puedan reunir cualquier requerimiento para una aplicación específica. Por consiguiente, no hay duda de que se considere su descubrimiento como uno de los mejores en la industria química. Debido a esto, existe un consumo masivo de estos materiales en las naciones desarrolladas, por ejemplo, existe una producción de residuos plásticos en promedio de media tonelada por persona por año¹¹. Esto es una lástima ya que la sociedad teme en el futuro de verse rodeado de montañas de desechos plásticos que contribuyan al detrimento de las condiciones ambientales actuales. Además, la cantidad de estos desechos se incrementan en todo el mundo, por ejemplo, en Gran Bretaña, en el año de 1999, cuatro millones de toneladas fueron enterrados en rellenos sanitarios¹². Por otro lado, uno de los plásticos más utilizados en la sociedad son las poliolefinas debido a que estos materiales suman mas del setenta por ciento del total del contenido de plástico en un basurero municipal¹². Para poder manejar los desechos plásticos urbanos e industriales se ocupan tres formas principales de tratamientos:

- (a) Por medio de rellenos sanitarios
- (b) Incineración, y
- (c) Reciclamiento de los materiales

La desventaja principal del primero de ellos es la pobre degradabilidad del plástico, especialmente poliolefinas y el segundo método tiene como principal efecto secundario el incremento del problema de contaminación¹³. Mientras que, el reciclamiento de los materiales poliméricos (la conversión de desechos en nuevos productos¹⁴⁻²² es una forma muy popular pero a menudo involucra mas costo²³.

Por lo que, en el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de catalizadores silicoaluminofosfatos (SAPO por sus siglas en ingles) que se utilizaran en la degradación térmico-catalítica de poliolefinas

II. Sección Experimental

2.1 Obtención de los catalizadores; Reactivos: Para la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos: Sílica, Alúmina, Acido Fosfórico al 85%, templantes orgánicos: Hidróxidos de Tetrametilamonio, Tetraetilamonio, Tetrapropilamonio y Tetrabutilamonio (TMAOH, TEAOH, TPAOH y TBAOH, respectivamente) al 20% y cloruro de Tetrametilamonio (TMACl) al 25%. **Síntesis:** Los catalizadores Silicoaluminofosfatos (SAPO) se sintetizaron por el método hidrotérmico, utilizando las relaciones molares constantes como se describen a continuación: $1.0(\text{TMA}, \text{TEA}, \text{TPA} \text{ ó } \text{TBA})_2\text{O} + 0.025(\text{TMA})_2\text{O} + 0.25\text{SiO}_2 + 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.0\text{P}_2\text{O}_5 + 120\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.25\text{SiO}_2 + 1.0\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.0\text{P}_2\text{O}_5$. Primeramente los reactantes se mezclaron manualmente en un vaso de precipitado con agitación para formar un hidrogel, de acuerdo a la estequiometría arriba mencionada. El segundo paso fue cargar la mezcla en un autoclave de acero inoxidable cubierto de teflón. Una vez cargado el autoclave, se calienta en un baño maría con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. desde temperatura ambiente hasta 200°C , manteniendo a esa temperatura durante 24 horas. Concluido el tiempo de 24 horas, se retira el autoclave del baño maría y se deja enfriar. Ya frío, el contenido se filtra en un embudo de bushner con vacío. **Calcinación:** Finalmente, la calcinación es una de las etapas que se utiliza para eliminar los templantes y activar el catalizador. Las condiciones de calcinación tales como: temperatura, tiempo del tratamiento y el tipo de atmósfera nos permiten eliminar los templantes y activar el catalizador, así como también de alguna forma determinan el tamaño de la partícula promedio y estructura del catalizador. Para llegar a la temperatura de calcinación se utilizó una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$., desde temperatura ambiente hasta 550°C . Al llegar a esa temperatura, se programó el horno para mantenerla durante 7 horas, con un flujo de aire de 60 ml/min. El proceso de la calcinación se realizó en un horno con temperatura programable, marca Thermoline modelo 21100. En la siguiente Tabla se explica la nomenclatura utilizada en el trabajo.

2.2 Caracterización de los Catalizadores. La caracterización de los catalizadores sintetizados en este trabajo se realizó mediante las siguientes técnicas: Análisis Térmico Simultaneo TGA-DTA y Fisisorción de Nitrógeno (BET)

Tabla 1 Nomenclatura utilizada para los catalizadores sintetizados

CATALIZADOR	TEMPLANTE UTILIZADO
SAPO-1	HIDRÓXIDO DE TETRAMETILAMONIO (TMAOH)
SAPO-2	HIDRÓXIDO DE TETRAETILAMONIO (TEAOH)
SAPO-3	HIDRÓXIDO DE TETRAPROPILAMONIO (TPAOH)
SAPO-4	HIDRÓXIDO DE TETRABUTILAMONIO (TBAOH)

III. Resultados y Discusión

3.1 Análisis Térmico. Un termograma simultaneo (TGA-DTA) típico de los catalizadores se muestra en la Figura 1, el cual corresponde al sapo-1, como se aprecia en la figura, el catalizador exhibe un amplio pico endotérmico entre 70⁰C y 150⁰C el cual corresponde a la desorción de agua. Una pequeña inflexión endotérmica se observa en el intervalo de 190⁰C a 220⁰C el cual creemos que es el resultado de la desorción de una parte del cloruro de tetrametilamonio antes de oxidarse, posteriormente aparecen dos señales exotérmicas entre 220⁰C y 240⁰C y entre 270⁰C y 290⁰C que representa la oxidación del cloruro de tetrametilamonio y del hidróxido de tetrametilamonio respectivamente. Al final de estas dos transiciones se observa una inflexión endotérmica entre 300⁰C y 400⁰C, creemos que es debido a la desorción de residuos, tales como, los productos de la oxidación de los templantes. Entre 420⁰C y 550⁰C se presenta el último cambio exotérmico que indica un cambio de fase. Porque al no existir cambio de peso en TGA, el pico exotérmico debe forzosamente indicar un cambio de fase. Esto nos indica que el material debe ser calcinado a 550⁰C para obtener la fase cristalina del catalizador, es decir, aluminosilicofosfatos. La pérdida total de peso del material durante el análisis es del 25%, la cual se estabiliza después de los 550⁰C.

3.2 Propiedades Texturales por medio de la Técnica de BET. Los diámetros de poro promedio y la superficie específica obtenidos a partir de los datos de las Figuras de adsorción-desorción de la Técnica de BET para cada catalizador, están enlistados en la Tabla 1. Como puede observarse el tamaño de poro aumenta con el tamaño del agente templante utilizado. Esto justifica uno de los objetivos particulares del proyecto de tesis doctoral; el obtener catalizadores con tamaño de poro controlado. Por otro lado, como era de esperarse, el área superficial específica disminuye cuando aumenta el tamaño de poro.

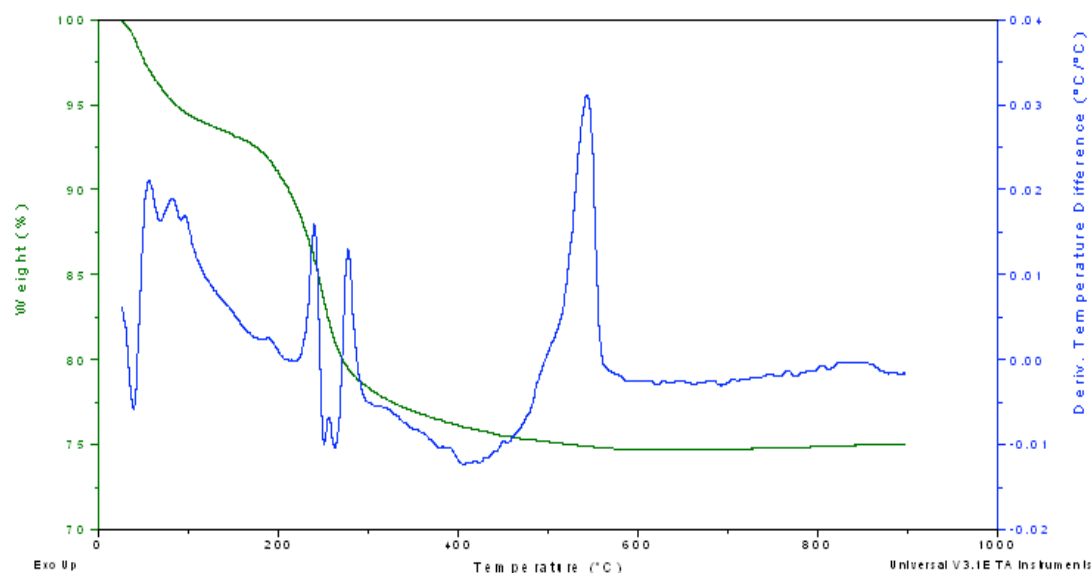


Figura 1 Análisis termogravimétrico del SAPO-1 seco sin calcinar

Tabla 1 Propiedades texturales de los catalizadores calcinados a 550⁰C

CATALIZADOR	SUP. ESP. (m ² /g)	DIÁMETRO PORO PROM. (Å)	VOLUMEN DE PORO cc/g	OBSERVACIONES
SAPO-1	162.22	22.4		COLOR BLANCO, MICROPOROSO
SAPO-2	124.44	87.49	0.2722	COLOR GRIS, MESOPOROSO
SAPO-3	27.50	122.9	0.08448	COLOR BLANCO, MESOPOROSO
SAPO-4	42.87	138.2	0.1481	COLOR BLANCO, MESOPOROSO

IV Conclusiones

Se demuestra por el termograma TGA-DTA (exoterma y sin pérdida de peso) que el catalizador debe ser calcinado a 550⁰C como mínimo, para obtener la fase y activar el catalizador. Además, se comprobó por el BET, que el tamaño del agente templante determina el tamaño de poro promedio del catalizador, logrando obtener catalizadores con tamaño de poro controlado. La acidez y morfología por TEM será publicada posteriormente.

Agradecimientos: El último autor desea agradecer al COSNET por el apoyo brindado en el proyecto con clave: 842.03-P.

El segundo autor desea agradecer al COSNET por la beca para estudios de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, I T de Zacatepec.

Referencias

1. U. S. EPA; *Characterization of municipal solid waste in the United States: 1990 Update*.
2. *Overview: Solid waste disposal alternatives*, Keep America Beautiful, Stamford, CT (1990).
3. J. Fearncombe; *Guides for recyclers of plastic packaging in Illinois*, Illinois Department of Energy and Natural Resources, Springfield, IL (1990).
4. *The Recycler's Handbook*, The Earth Works Group, Earth Works Press, Berkeley, CA. (1990).
5. Post consumer PP mixes with recycled HDPE, *Plastic World*, March 1991.
6. S. S. Rebeiz; Recycling plastics in the construction industry, *Waste Age*, Feb. 1992.
7. P. Liu and T. L. Waskom; The mechanical properties of recycled high density polyethylene (HDPE), *Final Report*, the Council for Faculty Research, Eastern Illinois University (1992).
8. Recycling, Solid waste council targets 25%-bottle recycle rate, *Plastics World*, Apr. (1991).
9. Recycling plant expands production potential, *Design News*, 6 (22) (1992).
10. J. Aguado, D.P. Serrano, J. M. Escola, E. Garagorri, *Catálisis Today*, **75**, 257-262 (2002).
11. R. Kingston, *Chem. Br.*, **4**, 30 (2000)
12. S. Ali, A.A. garforth, D.H. Garforth, D.H. Harris, D.J. Rawlence, Y. Uemichi, *Catalysis Today*, **75**, 247 (2002).
13. F. Rodríguez, *Principles of Polymer Systems*, 3rd Edition, Hemisphere, Whashington DC., pp 307 (1989)
14. A. Alvarez-Castillo. V. M. Castaño, "Modification of Polyester resins by an Oligomeric Additive". *Polymer Bulletin*, **35**, 187-194 (1995)
15. A. Alvarez-Castillo, V. M. Castaño, *Polymer Bulletin*, **32**, 447-453 (1994)
16. F. García-Zetina, E. Martínez, A. Alvarez-Castillo, V. M. Castaño, *Journal of Reinforced Plastic and Composite*, **14** (No. 6), 641-649 (1995)
17. A. Alvarez-Castillo, V. M. Castaño, R. Avilés, R. López, T. Castrejón, U. Aguilar, *CIENCIA*, **46**, 1-4 (1995)
18. R. G. Avendaño, A. Alvarez-Castillo, C. Vázquez, A. del Real, V. M. castaño, *International Journal of Polymeric Materials*, **35**, 21-27 (1997)
19. A. Licea-Claverie, F.J.U. Carrillo, A. Alvarez-Castillo, V.M. Castaño, *Polymer Composites*, **20**, No. 2, 314-320 (1999)
20. R. López , V. M. Poblano, A. Licea-Claverie, M. Avalos, A. Alvarez-Castillo, V. M. Castaño, *Advanced Composite Materials*, **9** (No. 2), 99-108 (2000)
21. A. Licea-Claverie, J.O. Valdez, E. Garcia-Hernandez, A. Zizumbo, A. Alvarez-Castillo, V.M. Castaño, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **21** (No. 9), 847-856, (2002)
22. R. Salgado-Delgado, S. Vázquez, E. García, R. López-Castañares, A. Alvarez-Castillo, E. Martínez, V.M. Castaño, *Advanced Composite Letters*, **11**(No. 4) , 167-170 (2002)
23. M. Lee, *Chem Br.*, **7**, 515 (1995)