



Universidad del Bío-Bío
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Maderas
Escuela Ingeniería Civil Química



**PIRÓLISIS CATALÍTICA DE NEUMATICOS RESIDUALES
SOBRE Me/SiO₂: EFECTO DE LA NATURALEZA DE LA
FASE ACTIVA SOBRE LA FORMACIÓN DE LIMONENO.**

Informe de Habilitación Profesional presentado en conformidad a los requisitos
para obtener el título de Ingeniero Civil Químico

TAMARA ALEJANDRA MENARES TAPIA

Profesor Tutor: Dr. Luis Arteaga Pérez

Ingeniero Supervisor: Dra. Romina Romero Carrillo

Concepción, 11 de Julio del 2019

RESUMEN

La siguiente investigación, tuvo como propósito determinar el efecto de la fase activa de diferentes catalizadores metálicos soportados y de la temperatura, sobre la formación de Limoneno durante la pirólisis de neumáticos descartados. Se realizaron experimentos de pirólisis regular (sin catalizador), pirólisis neumático-soporte (SiO_2) y pirólisis con catalizadores de Fe/SiO_2 , Co/SiO_2 , Pd/SiO_2 y Rh/SiO_2 .

Previo a estos experimentos, se realizó la caracterización de los neumáticos residuales mediante TGA, FT-IR, ICP-OES, análisis proximal y análisis elemental. Adicionalmente, los catalizadores preparados por humedad incipiente, se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), adsorción de nitrógeno (BET), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y reducción a temperatura programada (TPR).

De acuerdo a los resultados de la caracterización del neumático mediante TGA, la mayor degradación ocurre entre los 300 y los 400 °C y corresponde a la mezcla de caucho natural (NR) y caucho estireno-butadieno (SBR). De acuerdo a la caracterización textural de los catalizadores, estos son considerados como materiales mesoporosos, con áreas superficiales altas, y un tamaño de poro uniforme. Los tamaños de partículas entre catalizadores fueron uniformes (11- 17 nm) y la carga metálica se confirmó en app. 5% p/p mediante experimento de TPR con H_2 .

Los productos primarios de la pirólisis indican que todos los catalizadores estudiados aumentan la selectividad para Limoneno. Para el catalizador de Co/SiO_2 es de un 82,5 % a los 350 °C, para el catalizador de Fe/SiO_2 se obtiene una selectividad del 64,24 %, a los 350 °C, para el catalizador Rh/SiO_2 un 72,42 % a los 400 °C y para el catalizador de Pd un 72,74 % a los 400 °C. Sin embargo, de acuerdo a la composición total de vapores, los metales de transición fueron más activos para las reacciones de craqueo.

Finalmente se postularon algunos mecanismos de reacción para explicar el efecto de la temperatura sobre la composición de los vapores. Se sugiere que el limoneno se forma por la combinación de dos monómeros de isopreno y por la reacción de Diels-Alder desde el isopreno. Asimismo, los compuestos aromáticos (formados a altas temperaturas) resultan de reacciones de aromatización e hidrogenación de limoneno y estireno.

AGRADECIMIENTOS Y/O DEDICATORIA.

Aquí concluye una etapa increíble, que, aunque requirió de sacrificio constante estuvo llena de aprendizaje, oportunidades y crecimiento personal y profesional. Es por esto, que quiero agradecer en primer lugar a la Universidad del Bío-Bío, por todas las oportunidades que me permitieron día a día enamorarme de la carrera que estudié y por la posibilidad de realizar un intercambio estudiantil, que me abrió camino para conocer cómo se vive la ingeniería química en otras culturas.

Además, quiero agradecer a al profesor Luis Arteaga, por estar siempre preocupado de potenciar mis conocimientos desde la base y entregarme las herramientas necesarias para formarme como futura investigadora, y por confiar en mí y brindarme oportunidades únicas. Agradecer también a mi supervisora Romina Romero, por el enorme compromiso, por estar siempre dispuesta a apoyarme y por permitirme trabajar en la Unidad de Desarrollo Tecnológico.

Doy gracias al profesor Jorge Saavedra, por los consejos, por el apoyo, por ser un mentor durante toda mi etapa universitaria y permitirme trabajar como su ayudante. Gracias al profesor Fernando Mella, porque gracias a sus consejos decidí ampliar mis conocimientos cursando un semestre en el extranjero.

Dedico este trabajo a mis padres, Aurora Tapia y Humberto Menares, por ser siempre los mejores padres del mundo, por darme la oportunidad de estudiar lo que amo y brindarme su apoyo incondicional, porque sin ellos nada habría sido posible. Gracias a mi hermano Rodrigo Menares, por convertirse en mi motor, y la razón de levantarme de cada adversidad, y gracias a mi hermana Viviana Menares, por ser el mejor ejemplo de perseverancia, por ser una amiga, mi paño de lágrimas y mi almohada consejera.

Quiero agradecer también, a mi pololo, compañero y amigo Felipe Sobrevía, por impulsarme y alentarme a ser una mejor profesional, por la paciencia y sobre todo por los abrazos en los momentos precisos. A mis primas Valeria Muñoz, Karen González y Angela González, por la alegría, los mimos y las pijamadas, que se convirtieron en mi recarga de energía cada vez que las cosas se ponían difíciles. A mi mejor amiga Jessica Vásquez por contagiarme siempre de su optimismo y a mis amigos: Carlos Fernández, Sarady Vásquez, Marianne Besnier y Jorge Herrera, por ser mis compañeros de rabias, alegrías y locuras, y por ser excelentes compañeros de trabajo.

Muchas gracias a todos quienes hicieron de esto posible.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	vii
NOMENCLATURA	viii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Antecedentes de la valorización de neumáticos residuales en Chile.	5
3.2 Valorización de neumáticos residuales en el mundo.	6
3.3 Pirólisis no catalítica de neumáticos residuales.	9
3.4 Pirólisis catalítica de neumáticos residuales.	10
4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
4.1 Objetivo general	12
4.2 Objetivos específicos	12
5. MATERIALES Y METODOS.	13
5.1 Materiales	13
5.2 Caracterización de neumáticos residuales.	13
5.2.1 Análisis de composición: Elemental, proximal y de elementos mayoritarios.	13
5.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR - ATR)	14
5.2.3 Análisis termogravimétrico: Método de cuasi- isoterma.	15
5.3 Preparación de los catalizadores soportados.	15
5.4 Caracterización de los catalizadores soportados.	16
5.4.1 Fisisorción de N₂ (BET)	16
5.4.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	17
5.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	17
5.4.4 Difracción de rayos X (XRD)	17
5.5 Ensayos de Micropirólisis	18
5.5.1 Pirólisis regular: Efecto de la temperatura	19
5.5.2 Pirólisis catalítica	20
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21

6.1 Resultados de la caracterización del neumático	21
6.1.1 Análisis de composición: Elemental, Proximal y de elementos mayoritarios.	21
6.1.2 Análisis termogravimétrico: Método de cuasi- isoterma.	22
6.1.3 Espectrofotometría con transformada de Fourier (FTIR)	23
6.2 Caracterización de los catalizadores soportados	24
6.2.1 Fisisorción de N₂ (BET)	24
6.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
6.3 Resultados de la micropirólisis de neumáticos	28
6.3.1 Ensayos sin catalizador.	28
6.3.2 Ensayos con soporte SiO₂	31
6.3.3 Pirólisis catalítica	32
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	37
7.1 Conclusiones	37
7.2 Recomendaciones	37
8. REFERENCIAS	38
9. ANEXOS	44
9.1 Procedimientos	44
9.1.1 Análisis elemental	44
9.1.2 ICP-OES	44
9.2 Pirólisis catalítica	45
9.2.1 Gráficos de selectividad relativa Limoneno/ BTX.	45
9.2.2 Cromatogramas	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Antecedentes del crecimiento de neumáticos de autos y camionetas en Chile y la disminución de su vida útil en el tiempo.....	5
Figura 2. Composición de neumáticos de vehículos grandes y pequeños.	7
Figura 3. Principales polímeros presentes en el caucho de neumático.....	7
Figura 4. Analizador elemental Leco CHN 628.....	13
Figura 5. Espectrofotómetro Bruker Platinum.....	14
Figura 6. Termobalanza NETZSCH STA 409 PC/Pg.....	15
Figura 7. Montaje sistema experimental para la reducción de precursores.....	16
Figura 8. Pirolizador EGA PY330D (Frontier, Lab) conectado en línea a un GC-2010 Plus (Shimadzu) equipado con un detector de masas (QP2010 ultra, shimadzu) / Sistema de inyección de la muestra.....	19
Figura 9. Curvas TG, DTG y DTA, de la pirólisis de llantas en el tiempo usadas por el método cuasi-isotermas.....	22
Figura 10. Espectro IR del neumático residual.....	23
Figura 11. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ en a) Co/SiO ₂ , b) Fe/SiO ₂ , c) Rh/SiO ₂	24
Figura 12. Micrografía obtenida por TEM y distribución del tamaño de partícula de a) Co/SiO ₂ , b) Fe/SiO ₂ , c) Pd/SiO ₂ , d) Rh/SiO ₂	25
Figura 13. Patrones XRD de los diferentes catalizadores.....	26
Figura 14. Efecto de la temperatura de pirólisis. a) Todos los componentes, b) Principales productos aromáticos, c) Principales productos terpenos, d) Principales productos gaseosos.	29
Figura 15. Mecanismo de descomposición del caucho poliisopreno.....	30
Figura 16. Mecanismo de descomposición del caucho estireno-butadieno.....	31
Figura 17. Comparación de la selectividad relativa del limoneno sobre compuestos BTX, obtenida a partir de la pirólisis regular de neumáticos fuera de uso y la pirólisis de neumático soportado.	32
Figura 18. Distribución de los productos de pirólisis de neumáticos fuera de uso con diferentes catalizadores. a) Fe/SiO ₂ , b) Co/SiO ₂ , c) Rh/SiO ₂ , d) Pd/SiO ₂ a 400 °C.....	33
Figura 19. Pirólisis de neumáticos con catalizador Fe/SiO ₂ a diferentes temperaturas, en razón 1:10 neumático: catalizador.....	33
Figura 20. Pirólisis de neumáticos con catalizador Co/SiO ₂ a diferentes temperaturas, en razón 1:10 neumático: catalizador.....	34
Figura 21. Pirólisis de neumáticos con catalizador Rh/SiO ₂ a diferentes temperaturas, en razón 1:10 neumático: catalizador.....	35
Figura 22. Pirólisis de neumáticos con catalizador Pd/SiO ₂ a diferentes temperaturas, en razón 1:10 neumático: catalizador.....	36
Figura 23. Selectividad relativa del limoneno sobre compuestos aromáticos BTX, obtenida a partir de la pirólisis de neumáticos fuera de uso con diferentes catalizadores. a) Fe/SiO ₂ , b) Co/SiO ₂ , c) Rh/SiO ₂ , d) Pd/SiO ₂ a diferentes temperaturas.....	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de reducción de precursores para la obtención de catalizadores.....	16
Tabla 2. Diseño experimental para las pirólisis catalíticas de neumáticos residuales.	20
Tabla 3. Resultados del análisis de composición de los neumáticos descartados.	21
Tabla 4. Parámetros texturales de los catalizadores.....	27

NOMENCLATURA

NEST	Núcleos para la Sustentabilidad Territorial
UDT	Unidad de Desarrollo Tecnológico
NFU	Neumáticos Fuera de Uso
BTX	Butano, Tolueno y Xileno
CPL	Consejo de Producción Limpia
CINC	Cámara de la Industria del Neumático de Chile
APL	Acuerdo de Producción Limpia
REP	Responsabilidad Extendida del Productor
CHONS	Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen y Sulfur
TGA	Análisis de Termogravimetría
DTG	Derivada de Termogravimetría
FTIR-ATR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada
BET	Brunauer, Emmett y Teller
SEM-EDX	Microscopía Electrónica de Barrido- Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva
ICP-OES	Plasma inductivo acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptico

1. INTRODUCCIÓN

El limoneno ($C_{10}H_{16}$), es un producto no tóxico, esencial y renovable, considerado como la base de la industria de los maquillajes. Es utilizado como saborizante en la industria alimenticia (Iniciativa, 2017), como fragancia en la formulación de cosméticos y se ha demostrado que tiene efectos terapéuticos antiinflamatorios, antioxidantes, antivirales, entre otros (Vieira, Beserra, Souza, Totti, & Rozza, 2018). En los últimos años ha adquirido mayor importancia debido a su demanda como disolvente biodegradable (Ren, 2017). En lo relacionado a la utilización del limoneno para sintetizar nuevos compuestos, (Lycourghiotis et al., 2018, 2019) lo utilizaron como reactivo, para la obtención de p-cimeno por medio del uso de catalizadores de mordenita natural activados con ácido sulfúrico y montmorillonita natural, respectivamente. Otra de las aplicaciones del limoneno es como estimulante sobre la germinación de esporas de *Penicillium digitatum* (Tao et al., 2019).

El limoneno se presenta en dos formas: el d-limoneno, el más abundante y principal constituyente del aceite de cítricos (más del 80%), obtenido principalmente a partir de la cáscara fresca de pomelo, limón y naranja amarga y dulce. A partir de la cascara de naranja (subproducto de la industria del jugo de naranja), se puede obtener limoneno con una pureza del 95% (Quiroz, 2009).

Otra de las formas, es el dl-limoneno (dipenteno), formado durante el procesamiento del licor de sulfato de la fabricación de papel kraft (Suárez, 2016). Mas recientemente, se ha trabajado en la obtención de este compuesto a partir de la pirólisis de neumáticos fuera de uso (NFU), la cual se considera una alternativa atractiva desde el punto de vista técnico (altos niveles de rendimiento) y ambiental (se enmarca dentro del concepto de economía circular).

Algunos autores realizaron investigaciones para la obtención de limoneno a partir de la pirólisis de NFU (Pakdel, Magdalena, & Roy, 2001; Stanciulescu & Ikura, 2006), obteniendo rendimientos máximos de limoneno del 50%. En lo referente al uso de catalizadores para la pirólisis de NFU, se puede afirmar que la mayoría de los estudios reportados se enfocan en la obtención de aromáticos para producir combustibles, fundamentalmente sobre catalizadores de zeolita (J. Chen et al., 2019; Ding et al., 2016).. Basado en la revisión realizada se puede afirmar que, hasta la fecha, no se han reportado trabajos específicos para la obtención del Limoneno a partir de pirólisis catalítica de NFU. Esto deja las siguientes incógnitas: (i) ¿cuál será el efecto de la naturaleza del sitio activo en

catalizadores metálicos soportados?, (ii) ¿qué efecto tendrá la temperatura-catalizador sobre la composición de los vapores de pirólisis y en específico sobre el limoneno?

Por lo tanto, el presente estudio tiene como objetivo estudiar el efecto de la naturaleza de la fase activa de diferentes catalizadores metálicos soportados, y de la temperatura, sobre la formación de limoneno durante la pirólisis de NFU. Para esto se realizará la caracterización de los neumáticos (análisis elemental, proximal, TGA y FTIR) y la evaluación del efecto de la temperatura en la pirólisis regular de NFU, para acotar el rango de temperatura en que se estudiará el efecto de los catalizadores soportados. Posteriormente se prepararán los catalizadores, por el método de humedad incipiente y estos serán caracterizados mediante diferentes técnicas (XRD, BET, TPR y TEM), para elucidar sus propiedades texturales y estructurales, y permitir una correcta evaluación del efecto de su fase metálica en la distribución de los productos obtenidos a partir de la pirólisis de NFU.

Por último, la evaluación de los efectos mencionados se realizará mediante micropirólisis acoplada a cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masas (Py-GC/MS), considerando el porcentaje del área de la señal del limoneno, en base al área total de los compuestos de interés, como un indicador de la selectividad de éste.

Este proyecto (PFT – 007), fue financiado a través del proyecto CONICYT AFB170007 de apoyo a centros de investigación “Unidad de Desarrollo Tecnológico”, y por la colaboración en costos de operación, de los proyectos CONICYT- PCI REDI170008 ThermoSust y FONDECYT Regular 1190063. Los resultados obtenidos han sido presentados en el 1er Congreso Iberoamericano de Ingeniería Química (Santander-España) y han sido aceptado en el XXI Congreso Argentino de Catálisis (CAC 2019).

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) es un instituto creado en el año 1996, cuyo enfoque principal es la ciencia, tecnología e innovación en el ámbito de la bioeconomía. Específicamente, el área de Bioenergía de la UDT realiza estudios de ciencia fundamental y escalamiento de procesos para la generación de conocimiento científico y tecnológico, enfocado al aprovechamiento eficiente y sustentable de la biomasa y otros residuos. Específicamente, esta área desarrolla investigación aplicada en procesos de conversión termoquímica, para la producción de materiales, biocombustibles y productos químicos; en particular, en procesos de pirólisis rápida, pirólisis lenta, torrefacción, carbonización hidrotermal, gasificación y co-combustión de carbón y biomasa (Unidad de desarrollo tecnológico, 2019). Una de las áreas de interés actual en la UDT es encontrar alternativas de solución para los neumáticos descartados de la industria automovilística nacional; un problema identificado como crítico a nivel país por su impacto actual y proyectado sobre el ambiente.

El continuo incremento del parque vehicular ha provocado el aumento proporcional de la generación de residuos. Se estima que el volumen de residuos de neumáticos fuera de uso en Chile alcanza las 140.000 toneladas anuales, de las que sólo el 17% se recicla (Ambiente & Extendida, 2018). Los residuos de neumáticos son considerados residuos no peligrosos; sin embargo, el manejo inadecuado de estos, incrementa el riesgo de incendios. Adicionalmente, la proliferación de mosquitos y roedores debido al estancamiento de aguas en zonas de almacenamiento, provoca contaminación de suelos y aguas residuales, lo que trae consecuencias negativas en la salud de las personas y deterioro del entorno y paisaje en estas zonas. Como resultado de esta situación ambiental, se ha generado un creciente interés por encontrar soluciones de reutilización, disposición o valorización de los neumáticos descartados (Huang & Tang, 2007; Laboy-Nieves, 2014). Los Núcleos para la Sustentabilidad Territorial (NEST) en Chile son una plataforma público-privada que trabaja para promover la sustentabilidad social, ambiental y económica de un territorio determinado. Frente a la problemática mencionada, el desafío del “NEST de Ecología Industrial del Neumático” es potenciar la investigación y desarrollo para nuevos usos y aplicaciones, incluir la valorización de los neumáticos fuera de uso, crear nuevos mercados y desarrollar la logística necesaria para la recolección y transporte, entre otros (Vidorreta, 2014). La fracción polimérica de los neumáticos posee un poder calorífico de 33 MJ/kg, por lo que la recuperación de energía mediante incineración resulta ser una alternativa interesante con amplia

aplicación a nivel internacional (Shulman, 2019; Wang, Hu, & Cheng, 2019). Sin embargo, la emisión de dioxinas, furanos y otros compuestos, lo convierten en un proceso poco amigable con el medioambiente. Por otra parte, la pirólisis –descomposición térmica en ausencia de oxígeno–, convierte los residuos de neumáticos en cuatro fracciones: gas inflamable (20%), aceite pirolítico (35%), negro de humo (CBp) (33%) y residuo metálico (12%) (Arabiourrutia, López, Aguado, & Olazar, 2010) (Arabiourrutia et al., 2010). Los aceites de pirólisis contienen una porción significativa de compuestos aromáticos similar a la nafta, así como hidrocarburos alifáticos y otros compuestos químicos de potencial interés comercial como el limoneno (Pakdel, Coulombet, Laval, & Energetique, 1991). A pesar de que se encuentran algunos reportes en la literatura sobre la producción de limoneno a partir de pirólisis de neumáticos; los niveles en que este compuesto está en el aceite de pirólisis imponen la necesidad de procesos de destilación posteriores. El uso de catalizadores para controlar la selectividad durante la pirólisis hacia la formación de terpenos, es una estrategia que incrementaría la concentración de limoneno en el producto líquido. Sin embargo, no existen reportes de estudios sistemáticos sobre el uso de catalizadores soportados con tal propósito. Asimismo, se desconoce el efecto que tiene la naturaleza de la fase activa y la relación catalizador/neumático sobre la producción de limoneno durante la pirólisis catalítica de neumáticos descartados.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Antecedentes de la valorización de neumáticos residuales en Chile.

De acuerdo a lo señalado en la revista Nueva Minería y Energía, hasta el 2018, el consumo anual de neumáticos en Chile es de alrededor de 6,5 millones de unidades (Morales, 2019). Dicho consumo intensivo genera unas 140 mil toneladas de residuos, de las que se recicla sólo un 17%. El crecimiento del parque automotriz y la reducción de la vida útil promedio de los neumáticos (**Figura 1**) permiten prever un sostenido aumento de la generación de residuos.

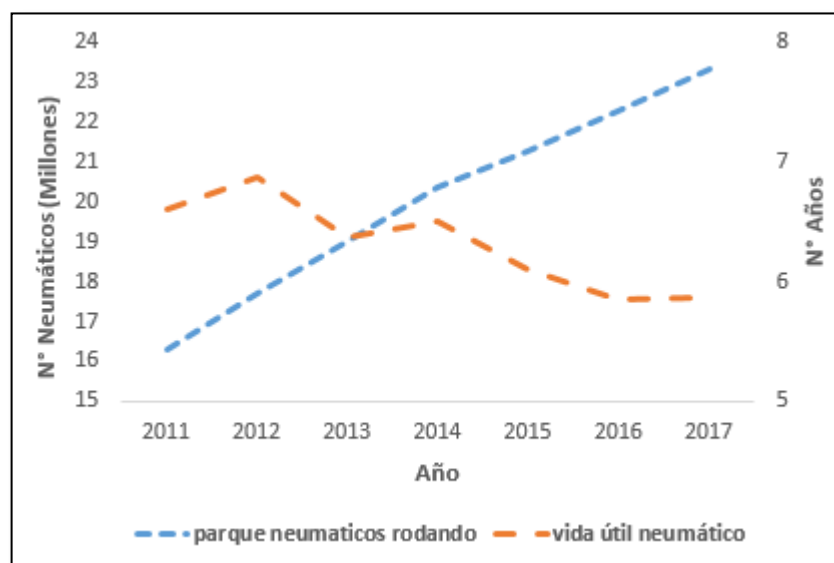


Figura 1. Antecedentes del crecimiento de neumáticos de autos y camionetas en Chile y la disminución de su vida útil en el tiempo [2011-2017](CINC, 2017).

Este escenario impone al país la necesidad de encontrar estrategias efectivas para valorizar los residuos en el marco de los principios de la economía circular. Tal es así, que se espera que al año 2021 se recolecte al menos el 50% y se valore (o reutilice) el 25%, en neumáticos de hasta 57 pulgadas (Morales, 2019).

El interés en la valorización de neumáticos en Chile tiene sus antecedentes en el año 2009, cuando se firmó, entre el Consejo de Producción Limpia (CPL) y la Cámara de la Industria de Neumático de Chile (CINC), un acuerdo de producción limpia (APL), creándose la empresa POLAMBIENTE S.A., primera empresa en reciclaje de Neumáticos Fuera de Uso (NFU) en el país. Durante el primer período de implementación del APL (2010), solo se unieron 40 empresas, debido a la falta de

capacidad temporal por parte de Polambiente para recibir sus NFU (Calderon & Hermosilla, 2018). La empresa recicló aproximadamente 9.000 toneladas de NFU no mineros en el año 2012, significando un incremento sustantivo respecto del 2008, donde el reciclaje alcanzaba apenas las 480 toneladas. Sin embargo, esto no se ha incrementado sustantivamente, evolucionado desde 6.369 ton en 2013, hasta 7.000 a 8.000 toneladas el año 2016, debido a la disminución de la demanda del subproducto obtenido, acumulando al día de hoy un stock de 1.800 toneladas de gránulo a la espera de un comprador (ECOTR, 2017).

Este último año, 2016, fue aprobada la Ley de Responsabilidad Extendida del Productor y Fomento al Reciclaje (Ley REP), que busca que las empresas se hagan cargo de recolectar aquellos productos que se encuentren dentro de los definidos como prioritarios, entre ellos los neumáticos. Para lo que se contaría con metas graduales de recolección (Personales, Mutuos, E, Mercurio, & Castellanos, 2019). La aprobación de esta ley, generó cierto interés en los empresarios, quienes consideraron a la pirólisis como una alternativa viable económicamente y amigable con el medio ambiente, aplicándola entonces, en NFU, plásticos y otros residuos.

Dentro de las empresas Chilenas, que utilizan pirólisis para la valorización de sus residuos está: Kona Fuel (Kona fuel Spa, 2016), primera empresa que utilizó el tratamiento en Chile, valorizando NFU (≈ 10 tpd con proyecto de ampliación) y obteniendo a partir del NFU diversos productos, como acero, carbón y sustituto del diesel. ECOTR (ECOTR, 2017), es una empresa especializada en la obtención de negro de humo a partir de NFU; Cratos (Cratos LinkedIn, 2016) se dedica a la producción de hidrocarburos revalorizables, cuyo subproducto es el negro de humo, actualmente valorizan alrededor de 7500 kg/semana de NFU; y en Bionergia (Bionergia, 2017), se valorizan residuos como neumáticos, desechos municipales, aceites y plásticos, que son convertidos en productos energéticos, como gas, diesel y electricidad, con capacidad de 15000 ton/año.

3.2 Valorización de neumáticos residuales en el mundo.

La valorización de neumáticos descartados es, además de una necesidad global, una estrategia que podría ser muy atractiva desde el punto de vista comercial.

El caucho de los neumáticos está compuesto principalmente de caucho natural y sintético (caucho polisopreno, caucho estireno butadieno y caucho polibutadieno), y refuerzos de fibra de carbón y sílice, además de otros compuestos en menor proporción como agentes químicos y metales (Bernal, 2019; Castro, 2008; MANUFACTURERS, 2001).

Además de las diferentes alternativas de reciclaje y reutilización, las técnicas de valorización energética han tomado un papel importante; debido a que los neumáticos contienen más del 90% de materia orgánica, por lo tanto; poseen la capacidad de producir un excelente combustible (Laboy-Nieves, 2014). El poder calorífico del neumático (≈ 31 kJ/kg) se asemeja al petróleo (≈ 39 kJ/kg) y al carbón (≈ 26 kJ/kg) (Quintana, 2011; Singh, Mondal, Ruj, Sadhukhan, & Gupta, 2019). Dentro de las tecnologías para la recuperación de energía, se encuentra la incineración, que permite obtener energía quemando casi cualquier tipo de desechos sólidos en hornos, aplicando calor para generar electricidad en ciclos de potencia convencionales (Matsutani, 2017). Sin embargo, durante la combustión se liberan contaminantes tales como hidrocarburos poliaromáticos (PAH) tóxicos, metales pesados, dioxinas y furanos (Fundación Ambiente y Recursos Naturales, 2017; Laboy-Nieves, 2014). Alternativamente, se puede realizar la combustión a bajas temperaturas ($700 - 900^{\circ}\text{C}$) en atmósfera deficiente de oxígeno (gasificación) para convertir la fracción polimérica en gas de síntesis quedando como único residuo una escoria vítrea inerte. A pesar de que la gasificación es el proceso más eficiente de obtención de energía (hasta un 90% por plasma de arco DC) y sus emisiones son prácticamente nulas (Huang & Tang, 2007), la recuperación de productos químicos a partir de los residuos, es más relevante, desde el punto de vista comercial, que la combustión y gasificación. De acuerdo a la estrategia de economía circular, se pretende obtener a partir de los residuos, elementos que puedan ser utilizados como materia prima y/o productos comerciales que sustituyan importaciones. Un ejemplo concreto es el negro de humo obtenido a partir del procesamiento de NFU mineros, para sustituir parcialmente la importación de esta materia prima (negro de humo), ya que Chile importa el 100% de su consumo (ECOTR, 2017).

De ahí surge la pirólisis como alternativa, para valorizar diferentes fracciones del neumático a través de la obtención de productos con potencial valor comercial.

La pirólisis es un proceso de conversión termoquímica ampliamente aplicado para la valorización de residuos con alto contenido de carbono. El proceso ocurre típicamente a temperaturas superiores a 400°C a presión atmosférica o vacío, y en atmósfera libre de oxígeno. La pirólisis involucra simultáneamente reacciones de ciclización, aromatización, hidrocraqueo, craqueo, hidrogenación entre otras, cuya extensión depende de la naturaleza de la materia prima y las condiciones operacionales. Es por ello que la comprensión y control de las reacciones para obtener un producto con perfil de composición definido, es un desafío en el ámbito de la ciencia y la ingeniería.

La pirólisis de neumáticos permite obtener tres fracciones: sólida (negro de humo), líquida (aceite de pirólisis) y gases no condensables (H_2 , CH_4 , C_nH_m , CO , CO_2 y N_2) (Arabiourrutia et al., 2010; Biogreen, 2019). El gas inflamable puede proporcionar energía para abastecer el mismo proceso de pirólisis, convirtiéndolo en autotérmico. El sólido obtenido se puede usar como carbón activado o como combustible en calderas. El aceite pirolítico es una mezcla de compuestos orgánicos con alto potencial para ser usado como combustible líquido (PC=10800Kcal/kg) sustituto de diésel o como plataforma para producir otros compuestos de mayor valor. La significativamente alta porción de componentes aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etc) y terpenos (limoneno) en el líquido pirolítico han provocado que se estudien diferentes estrategias para valorizarlo y compatibilizarlo con combustibles convencionales. Por otra parte, la pirólisis tiene ventajas medioambientales ya que toma lugar en una atmósfera libre de oxígeno, por lo tanto, no produce dioxinas y tiene emisiones reducidas de monóxido y dióxido de carbono.

3.3 Pirólisis no catalítica de neumáticos residuales.

Uno de los parámetros que influyen en los resultados obtenidos a partir de la pirólisis es la composición del material tratado, ya que los constituyentes de los residuos presentan diferentes temperaturas de descomposición térmica por lo tanto contribuyen de manera diferente al resultado final. La temperatura, es un parámetro que influye de manera importante en el proceso. Las temperaturas altas proporcionan una mayor cantidad de gases no condensables, mientras que las temperaturas bajas favorecen la producción de productos sólidos. El tiempo de residencia en la cámara de pirólisis es un parámetro que influye directamente en la conversión térmica del producto y el tiempo de residencia del vapor influye sobre la composición de los vapores. Finalmente, el tamaño de partículas influye en la velocidad en la que el material se somete a la pirólisis, es decir, un material de menor tamaño se descompone rápidamente, resultando en mayores cantidades de aceite de pirólisis (Biogreen, 2019).

En un reciente reporte, (Islam, Joardder, Kader, & Sarker, 2011), estudiaron la pirólisis como alternativa para valorizar neumáticos descartados de motocicletas, camiones y bicicletas. La evaluación del efecto de la temperatura (entre 425 y 550 °C) en el rendimiento de líquido, gas y sólido permitió demostrar que a 475 °C se obtiene la máxima cantidad de aceite en el siguiente orden Neumáticos de camiones>Motocicletas>Bicicletas.

Diversos autores han realizado pirólisis regular obteniendo altos rendimientos de aceite pirolítico a partir del neumático, con alto poder calorífico para su uso como combustible (de Oliveira Neto et al., 2019; Islam et al., 2011; Martínez Ángel, 2014; Ramirez-Canon, Muñoz-Camelo, & Singh, 2018). Particularmente (de Oliveira Neto et al., 2019), obtuvo un 41 % de aceite pirolítico (36 MJ/kg), compuesto por un 66 % de gasolina y un 33 % de otros aceites de alta calidad (Ramirez-Canon et al., 2018), consiguió aumentar el contenido de aceite pirolítico, utilizando un flujo constante de hidrógeno que además, reduce el contenido de azufre. Otra de las investigaciones realizadas por (Martínez Ángel, 2014), determinó contenidos máximos de aceite pirolítico a 475 °C, de 46 % (28,75 MJ/kg), 49 % (29,18 MJ/kg) y 55 % (33,30 MJ/kg), para neumáticos de bicicletas, camionetas y camiones respectivamente.

Adicionalmente, y aunque en menor cantidad se ha estudiado la producción de limoneno a partir de la pirólisis de neumático. Por ejemplo X. Zhang, et al. realizaron pirólisis en modo de lotes al vacío (atmósfera inerte) y en un reactor de alimentación continua, con un rango de temperaturas entre 440–570 °C, obteniendo una disminución del rendimiento del dl-limoneno al trabajar con altas temperaturas (X. Zhang, Wang, Ma, & Chang, 2008). (Pakdel et al., 1991) Utilizaron un aumento gradual de temperatura desde los 225 a 450 °C, evitando una mayor degradación de las moléculas a temperaturas más altas, lo que permitió la obtención de un alto contenido de dipenteno. El rendimiento del dl-limoneno en este tipo de pirólisis fue de aproximadamente un 3,6 % en peso. Estos niveles de rendimiento no justifican la instalación de un proceso a gran escala, por esta razón se requieren soluciones alternativas que permitan aumentar el contenido de d-limoneno en los productos de pirólisis. En este sentido el uso de catalizadores podría ser una solución para controlar la selectividad hacia el o los productos deseados.

3.4 Pirólisis catalítica de neumáticos residuales.

Los catalizadores más usados en la pirólisis catalítica en general, son las zeolitas (HY, HZ, HZSM-5, Hbeta), básicamente por su potencial para promover el craqueo de moléculas de alto peso en compuestos aromáticos de alto valor tales como tolueno, benceno y xileno (BTX) (Arabiourrutia et al., 2010; Ding et al., 2016b; Gestores de Residuos, 2017). La investigación de Kuan Ding, et al., muestra que el rendimiento de HY es excelente en términos de conversión de alquenos a compuestos aromáticos en la pirólisis catalítica de los neumáticos de desecho y la selectividad superior de HZ a BTX, demuestra que es un catalizador eficiente para la producción selectiva de

BTX (Ding et al., 2016b). Asimismo, M. Arabiourrutia, et al. compararon el procedimiento de pirólisis catalítica utilizando catalizadores ácidos (preparados con zeolitas HZSM-5, HY y Hbeta), in situ en el reactor de pirólisis y en línea en un reactor de lecho fijo, con el procedimiento de pirólisis térmica al vacío; obteniendo como resultado, que el uso de catalizador en el proceso de pirólisis permite disminuir 50 K la temperatura de pirólisis, además del importante aumento del rendimiento de gases y de aromáticos ligeros C10, cuyos componentes principales son isopreno y el d-limoneno (Arabiourrutia et al., 2010). El estudio de (M. Guerrero, 2017), se enfocó en determinar las condiciones óptimas de trabajo, al pirolizar catalíticamente hule de llantas. El catalizador utilizado fue una mezcla de zeolita ácida y gamma alúmina, con una acidez de 0.65 por cada gramo. Los resultados de esta investigación, sugieren que un factor óptimo del catalizador es al 5% p/p, a una temperatura intermedia de 550 °C, con un tiempo de reacción de dos horas, lo que permite obtener hasta un 25% de fracción líquida de Limoneno (Gestores de Residuos, 2017). (Stratiev et al., 2013), realizaron el fraccionado en nafta y fracción residual del producto líquido de la pirólisis de neumáticos usados, encontrando que el hidrocarburo individual más abundante en nafta era limoneno (7.65%). Estos resultados se explican por la capacidad que tienen las zeolitas para promover el craqueo de moléculas orgánicas, de aquí que sea una de sus aplicaciones industriales más conocidas. Sin embargo, el rol catalítico de las zeolitas depende de la naturaleza de los sitios ácidos y su abundancia en superficie, de la presencia de otras fases activas (ej. metales) y de las condiciones de reacción que pueden afectar su actividad hidrotérmica. De acuerdo a la literatura consultada, estos aspectos quedan fuera del interés o área de estudio de los autores, los cuales no reportan sobre el efecto de las propiedades catalíticas intrínsecas (tipos de sitios, mecanismos de reacción, naturaleza de sitio, tamaño de partículas, etc.) en el proceso. Además, ninguno de los trabajos consultados propone usar catalizadores metálicos para promover reacciones de formación de limoneno, las cuales se podrían favorecer por la presencia de metales. Asimismo, se desconoce el efecto que tiene la naturaleza de la fase activa y la relación catalizador/neumático sobre la producción de limoneno durante la pirólisis catalítica de neumáticos descartados.

4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS

4.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la naturaleza de la fase activa en catalizadores metálicos soportados y la temperatura, sobre la formación de limoneno durante la pirólisis de neumáticos descartados.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores de Co, Rh, Pd, Fe soportados en SiO₂, para utilizarlos en la obtención de limoneno a partir de neumáticos descartados.
- Caracterizar los catalizadores para elucidar sus propiedades texturales y estructurales.
- Estudiar el efecto de la naturaleza del metal y la temperatura sobre la selectividad a limoneno en un proceso de pirólisis catalítica.

5. MATERIALES Y METODOS.

5.1 Materiales

La materia prima utilizada son neumáticos residuales provenientes de vehículos pequeños, estos fueron entregados por la empresa Polambiente S.A, como material granulado. Este material fue tamizado en un tamiz Gilson de 8" con bastidor y malla de acero inoxidable, y separado en diferentes tamaños de partícula de la siguiente forma: 0-180 μm , 180-300 μm , 300-500 μm y por sobre los 500 μm , esto debido a que cada técnica de caracterización requiere diferentes tamaño de partícula de la materia prima.

Para los catalizadores se requirieron sales de metales $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3/\text{SiO}_2$ y PdCl_2 . Adicionalmente, el soporte utilizado es dióxido de silicio (SiO_2).

5.2 Caracterización de neumáticos residuales

5.2.1 Análisis de composición: Elemental, proximal y de elementos mayoritarios.

En primer lugar, se realizó el análisis elemental de los residuos de neumáticos, en un analizador Leco CHN 628, según la norma 15104Ex y siguiendo el procedimiento explicado en el Anexo 9.1.1.



Figura 4. Analizador elemental Leco CHN 628.

Para el análisis proximal se requirieron materiales como: crisoles de cerámica, pinzas, desecador con gel de sílice, balanza y mufla. Este análisis se realizó en triplicado, con muestras de 0,5 g de neumático (0-180 μm) y permitió determinar: la humedad de la muestra a 105 °C; el contenido de cenizas, a 550 °C en una mufla Thermo Scientific F6020C, durante 16 horas; y el contenido de

volátiles sometiéndolas a 850 °C, durante 8 minutos. Por diferencia se obtuvo el contenido de carbono fijo de la muestra, según la siguiente ecuación (1):

$$\text{Carbono fijo (\%)} = 100\% - (\% \text{Humedad} + \% \text{Cenizas} + \% \text{Volátiles}) \quad (1)$$

El contenido de elementos mayoritarios se determinó por análisis de plasma inductivo acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES) en un equipo (Perkin Elmer Optima 7000 DV), según el procedimiento descrito en el Anexo 9.1.2 y de acuerdo a la norma UNE-EN 15290.

Una de las propiedades más importantes de los combustibles obtenidos a partir de biomasa, es el valor calorífico, por lo tanto, el valor de calentamiento más alto (HHV) se calculó a partir de los datos del análisis proximal, basándose en la fórmula $\text{HHV (MJ/kg)} = 19,914 - 0,2324\text{Ash}^*$, y a partir del análisis elemental mediante la fórmula $\text{HHV (MJ/kg)} = -1,3675 + 0,3137\text{C} + 0,7009\text{H} + 0,0318\text{O}^{**}$ (Sheng & Azevedo, 2005).

5.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR - ATR)

Los grupos funcionales presentes en los desechos de neumático fueron estudiados vía espectroscopia infrarroja media (FTIR) con accesorio de adquisición de reflectancia (ATR), en un instrumento Bruker Platinum (Bruker, Germany). La información (DATA) fue tratada usando el software OPUS v7.0. El espectro fue medido a temperatura ambiental y presión atmosférica. Las muestras fueron promediadas usando 32 scans usando una resolución de 2 cm^{-1} sobre el rango medio de IR ($4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$), permitiendo la determinación de los principales grupos funcionales detectados en la muestra.



Figura 5. Espectrofotómetro Bruker Platinum.

5.2.3 Análisis termogravimétrico: Método de cuasi- isoterma

El análisis termogravimétrico (TGA) y la pérdida de masa diferencial (DTG) permitió el estudio de la cinética de la degradación termoquímica de 20 mg de muestra (300-500 μm). Este análisis se realizó en una termobalanza NETZSCH STA 409 PC/Pg, mediante el método cuasi – isotermas (Miranda, Segovia, & Sosa, 2018), que consiste en la combinación de rampas de calentamiento e isotermas, y permite identificar y cuantificar los componentes del neumático, ya que cada isoterma corresponde a una reacción de descomposición del material. La variación de la temperatura es entre 25 y 650 $^{\circ}\text{C}$, la velocidad de calentamiento es de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y el flujo del gas portador de N_2 puro (99,99%) de 50 mL/min.

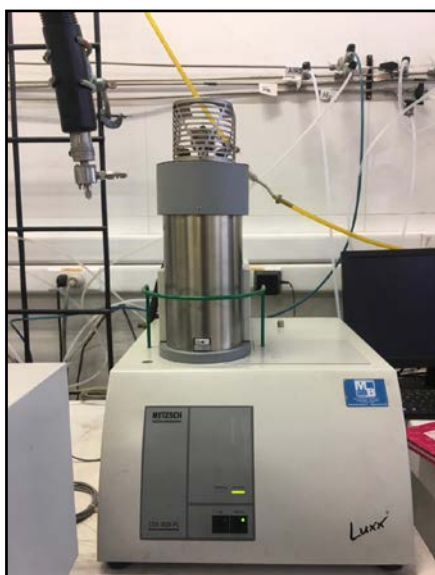


Figura 6. Termobalanza NETZSCH STA 409 PC/Pg.

5.3 Preparación de los catalizadores soportados.

Todos los catalizadores se prepararon por el método de impregnación humedad incipiente (IW), que consiste en humedecer de forma homogénea el soporte (SiO_2), con una solución de sales de los respectivos metales (Fe, Co, Rh, Pd). La carga metálica se ajustó en 5%, para las sales de Fe, Co y Rh, y del 2% para el Pd. Posteriormente, todos los precursores Me^+/SiO_2 se trataron térmicamente en H_2 (13 mL/min), en las condiciones que se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Condiciones de reducción de precursores para la obtención de catalizadores.

Precursor	Temperatura de reducción	Velocidad de calentamiento
Fe (NO ₃) ₃ / SiO ₂	500 °C	2 °C/min
Co (NO ₃) ₂ *6H ₂ O/ SiO ₂	500 °C	2 °C/min
RhCl ₃ / SiO ₂	300 °C	2 °C/min
PdCl ₂ / SiO ₂	300 °C	2 °C/min

*La temperatura se definió mediante el análisis de reducción a temperatura programada (TPR).

La reducción se realizó en un sistema experimental (**Figura 7**), que consiste en un horno dentro del que se introduce el reactor que contiene el precursor a reducir, la temperatura es controlada mediante programas ingresados en un controlador Omega series CN7200.

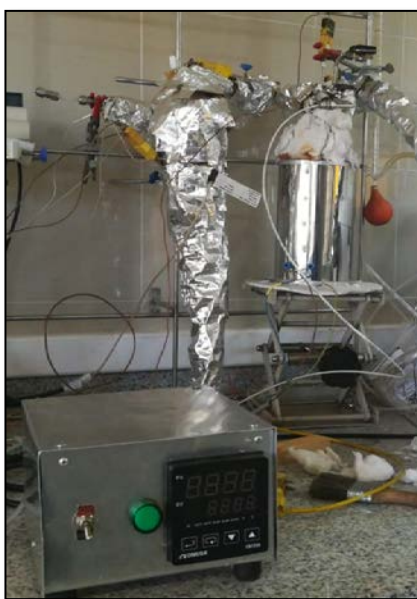


Figura 7. Montaje sistema experimental para la reducción de precursores.

5.4 Caracterización de los catalizadores soportados.

5.4.1 Fisisorción de N₂ (BET)

Para la caracterización de los catalizadores preparados, se realizó el análisis BET mediante el instrumento Micromeritics Gemini VII 2390t (Micromeritics, Norcross, GA, USA), con un flujo de N₂ puro a -196°C sobre una muestra de 100 mg previamente desgasificada a 120°C por 24h en una corriente de N₂ puro a alto vacío. Esta técnica permitió la medición del área superficial

específica del catalizador, el volumen y diámetro del poro por medio de las isothermas de adsorción/desorción de N₂.

5.4.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los ensayos de reducción programada de la temperatura (TPR) se realizaron en un ChemBet 3000 (Quantachrome Instruments). Colocando 100 mg de muestras ($180 < d_p < 300 \mu\text{m}$) en un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro, y oxidándola mediante el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700 °C a 5 °C / min en 30 mL / min de una mezcla de H₂ / Ar al 5% (Air Liquide SA, 99,99%).

5.4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se tomaron imágenes TEM en un equipo JOEL JEM 1200 EXII a 120 kV, para revelar la morfología, tamaño y distribución de partículas de los catalizadores. Las muestras de catalizadores se colocaron en etanol y se dispersaron en una rejilla de cobre recubierta de carbono. Las imágenes fueron procesadas con el software ImageJ para obtener las distribuciones del tamaño de partícula.

Para determinar la dispersión de metales se utilizó la siguiente ecuación (2):

$$D = \left(\frac{6 \times \left(\frac{vm}{am} \right)}{D_{pi}} \right) \quad (2)$$

Donde, D es la dispersión del metal en el catalizador, vm es el volumen ocupado por un átomo en el metal, am es el área ocupada por un átomo de superficie y D_{pi} es el promedio tamaño de metal.

La determinación del número de átomos de metal en la superficie (N_s) y total (N_T), se realizó mediante las siguientes ecuaciones (3) y (4):

$$N_T = \left(\frac{W_m}{M_m} \right)_i \quad (3)$$

$$N_s = D \times N_T \quad (4)$$

Donde W_m es la fracción de masa del metal cargado en el catalizador, M_m es la masa molar del metal. La dispersión calculada se utiliza para normalizar los datos de actividad durante la pirólisis, por cantidad de metal expuesto.

5.4.4 Difracción de rayos X (XRD)

En este análisis, los patrones se registraron a 40 kV y 20 mA en un difractorómetro Bruker AXS modelo D4 Endeavor utilizando radiación CuK α monocromática ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). Las

intensidades se midieron entre $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ utilizando un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y una velocidad de barrido de 1 s/paso. Los patrones de difracción permitieron estimar las señales asociadas a las fases metálicas y calcular el tamaño promedio de los cristales metálicos a través de la ecuación de Scherrer (5) (Arteaga-Pérez et al., 2018).

$$D_p = \left(\frac{0,94\lambda}{\beta \times \cos\theta} \right), \text{ con } D_p \text{ en nm} \quad (5)$$

Donde λ es la longitud de onda CuK α en nm; β es el ancho total a la mitad de la intensidad máxima en radianes; y θ es el ángulo de Bragg (rad).

5.5 Ensayos de Micropirólisis

Los análisis se realizaron en un micropirólizador EGA PY330D (Frontier, Lab) conectado en línea a un GC-2010 Plus (Shimadzu) equipado con un detector de espectrometría de masas (QP2010 ultra, Shimadzu). Los vapores que salen producto de la pirólisis son arrastrados por el gas carrier (He) hacia el sistema de cromatografía. La línea de transferencia entre el reactor y la trampa se mantiene a 300°C. La masa utilizada fue depositada en cápsulas de acero con capacidad de 50 μ L. La identificación de compuestos se hace por comparación con la base de datos NIST, considerando sólo aquellos compuestos con un porcentaje de concordancia mayor al 80%. Se realizó una inyección con split 50:50 y la separación de los productos de pirólisis a través de una columna capilar HP-5ms (30m x 0.25 mm x 0.25 μ m). La temperatura del inyector se mantuvo a 300 °C.



Figura 8. Pirolizador EGA PY330D (Frontier, Lab) conectado en línea a un GC-2010 Plus (Shimadzu) equipado con un detector de masas (QP2010 ultra, shimadzu) / Sistema de inyección de la muestra.

5.5.1 Pirólisis regular: Efecto de la temperatura

Se realizaron ensayos de pirólisis regular de neumáticos, variando la temperatura entre 400 y 800°C, para determinar el efecto de la temperatura en la selectividad de los productos de descomposición térmica obtenidos. La muestra utilizada es de 2 mg, con tamaño de partícula entre 180 y 300 μm . Los porcentajes de áreas relativas fueron normalizados con respecto al 100% de los compuestos de interés identificados, para una comparación válida de los efectos.

La selectividad de los diferentes tipos de compuestos se determinó mediante la ecuación (6).

$$S_i = 100 \cdot \left[\frac{\text{Peak área } i}{\sum_{i=1}^n \text{Peak área } i} \right] \quad (6)$$

Además, para evaluar la relación entre las selectividades de diferentes tipos de compuestos, se obtiene la selectividad relativa, de acuerdo a la ecuación (7).

$$\xi_{a-b} = \left[\frac{S_a}{S_b} \right], a, b: \text{productos} \quad (7)$$

De esta forma se determinó, además, el rango de temperatura en el que se obtiene una mayor selectividad de Limoneno y en el cual se evaluará posteriormente el efecto de los catalizadores.

5.5.2 Pirólisis catalítica

5.2.2.1 Efecto intrínseco del soporte

Para la evaluación del efecto intrínseco del soporte se hicieron experimentos variando la temperatura entre 400 y 500 °C, y la relación neumático/ soporte entre 1:1 y 1:10. De esta forma, se consiguió verificar el efecto del soporte sobre los diferentes grupos de compuestos obtenidos en la pirólisis, haciendo énfasis en los terpenos como el Limoneno.

5.2.2.2 Efecto de la temperatura, la naturaleza de la fase activa y la relación neumático/catalizador.

Finalmente, se realizó pirólisis catalítica de los neumáticos a diferentes temperaturas y catalizadores (en razón neumático/catalizador 1:10), y se realizaron mediciones para evaluar la selectividad de limoneno, isopreno y BTX. Esto considerando un modelo de múltiples niveles, como se indica en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Diseño experimental para las pirólisis catalíticas de neumáticos residuales.

FACTORES	NIVELES														
Temperatura (°C)	350					400					450				
Catalizador	A	B	C	D	S/C	A	B	C	D	S/C	A	B	C	D	S/C

A: Fe/SiO₂, **B:** Co/SiO₂, **C:** Pd/SiO₂, **D:** Rh/SiO₂, **S/C:** Sin catalizador

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Resultados de la caracterización del neumático

6.1.1 Análisis de composición: Elemental, Proximal y de elementos mayoritarios.

La composición del neumático (**Tabla 3**) se condice con los reportes encontrados en la literatura (R. Chen, Li, Zhang, Xu, & Zhang, 2019; Xu et al., 2018), excepto para el azufre, el cual no se detectó en las muestras analizadas, debido al límite de detección del equipo. La composición es coincidente con neumáticos provenientes de autos ligeros (Choi, Oh, & Kim, 2016; Miandad et al., 2018; Singh, Mondal, Ruj, Sadhukhan, & Gupta, 2019b; Song et al., 2018; Ucar, Karagoz, Ozkan, & Yanik, 2005; X. Zhang et al., 2008). En este tipo de material la presencia de caucho NR varía entre 21 y 42 % (LTDA, 2008). La descomposición térmica del NR, a bajas temperaturas (<500°C), favorece la formación de terpenos y, a altas temperaturas (T>600°C), la producción de BTX. Estos supuestos se correlacionan más adelante con las demás caracterizaciones realizadas al neumático.

Adicionalmente, se puede observar un contenido de metales inorgánicos en el orden de las ppm, cantidades que no influirían significativamente en el efecto de la pirólisis en los neumáticos descartados.

Tabla 3. Resultados del análisis de composición de los neumáticos descartados.

Análisis proximal (wt. %) _{a.r.}		Análisis elemental (wt. %) _{d.b.}		Metales alcalinos (mg/kg) _{d.b.}	
Contenido de Humedad	1.20	C	79.54 ± 0.17	Al	1352
Volátiles	58.76	H	7.33 ± 0.03	Ca	1152
Carbono fijo	30.15	N	0.47 ± 0.03	Fe	1117
Cenizas	9.89	S	n. d	K	509
HHV (MJ/kg) _{d.b.}	17.62	O*	12.66	Na	508
		HHV (MJ/kg) _{d.b.}	30.02	Mg	351

* El oxígeno es calculado por diferencia de C, H, N, S

6.1.2 Análisis termogravimétrico: Método de cuasi- isoterma

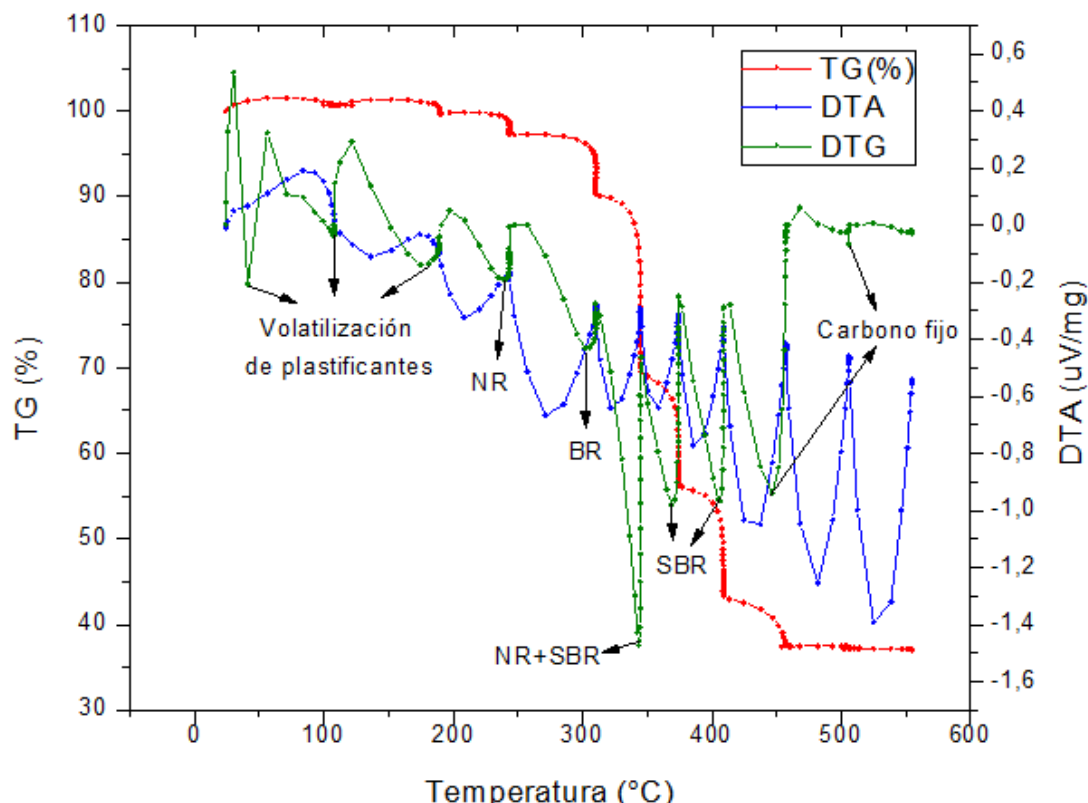


Figura 9. Curvas TG, DTG y DTA, de la pirólisis de llantas en el tiempo usadas por el método cuasi-isotermas.

Los resultados que se muestran en la **Figura 9**, son los obtenidos a partir del método de cuasi-isotermas descrito en el Capítulo 2. Los datos experimentales muestran 9 picos principales asociados a degradaciones endotérmicas. De acuerdo a lo descrito en la literatura (Miranda et al., 2018), aquellas degradaciones asociadas a la volatilización de plastificantes muestran una pérdida de masa mínima, y ocurren antes de alcanzar los 200°C. Posteriormente, y entre los 200 y 300 °C, se degrada al caucho natural (NR) y caucho poli-butadieno (BR), con una contribución a la pérdida de masa de 3 y 7 %, respectivamente. La mayor pérdida de masa, ocurre entre los 300 y los 400 °C, y es asignada tanto a la descomposición de la mezcla NR con caucho estireno butadieno (SBR) (20 % peso), como a la degradación del SBR con una contribución del 27 % masa, que coincide con lo indicado por (LTDA, 2008), que menciona un porcentaje de NR entre el 21 y 42 %. Adicionalmente el estudio de (Castro, 2008) en que se analizaron neumáticos de automóviles, indica un porcentaje de caucho sintético del 27 % y de caucho natural del 14 %, estos resultados se asemejan a los obtenidos en este estudio. El residuo final de la muestra, se encuentra entre un

30 y 40 % peso, el cual corresponde a carbón fijo y cenizas, lo que coincide con el valor obtenido en el análisis próximo (30,15 % y 5 %, respectivamente).

6.1.3 Espectrofotometría con transformada de Fourier (FTIR)

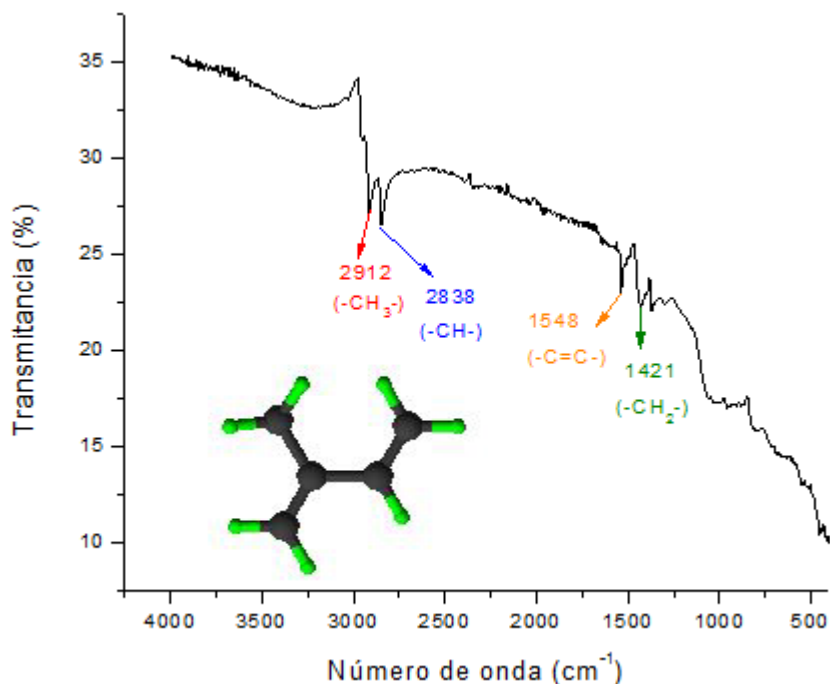


Figura 10. Espectro IR del neumático residual.

En la **Figura 10**, se observan las bandas del espectro IR para la muestra de desechos de neumáticos tomado en reflectancia total atenuada (ATR). Se aprecia una señal en 1434 cm⁻¹ la cual es atribuible a una vibración tipo tijera del -CH₂- afectado por los átomos de azufre (S) en el grupo -CH₂-S-CH₂-. Este resultado demuestra, indirectamente, la presencia de azufre en la muestra de neumático, lo cual no pudo ser cuantificado por análisis elemental. Además, se observa una señal en 1535 cm⁻¹ que representa el estiramiento de un doble enlace C=C, proveniente del negro de humo utilizado como pigmento en los neumáticos y una señal en 2845 cm⁻¹ que corresponde a un enlace alifático C-H, debido al estiramiento simétrico por vibración de los grupos -CH₂- en las cadenas poliméricas. Otra de las señales es a los 2915 cm⁻¹ y representa un enlace alifático por el estiramiento asimétrico debido a las vibraciones de grupos CH₃. Esto coincide con la estructura típica del isopreno, monómero del caucho natural que, como se demostró anteriormente, está en mayor proporción en este tipo de neumáticos. Las señales detectadas por infrarrojo coinciden con lo reportado en la literatura (Xu et al., 2018).

6.2 Caracterización de los catalizadores soportados

6.2.1 Fisisorción de N₂ (BET)

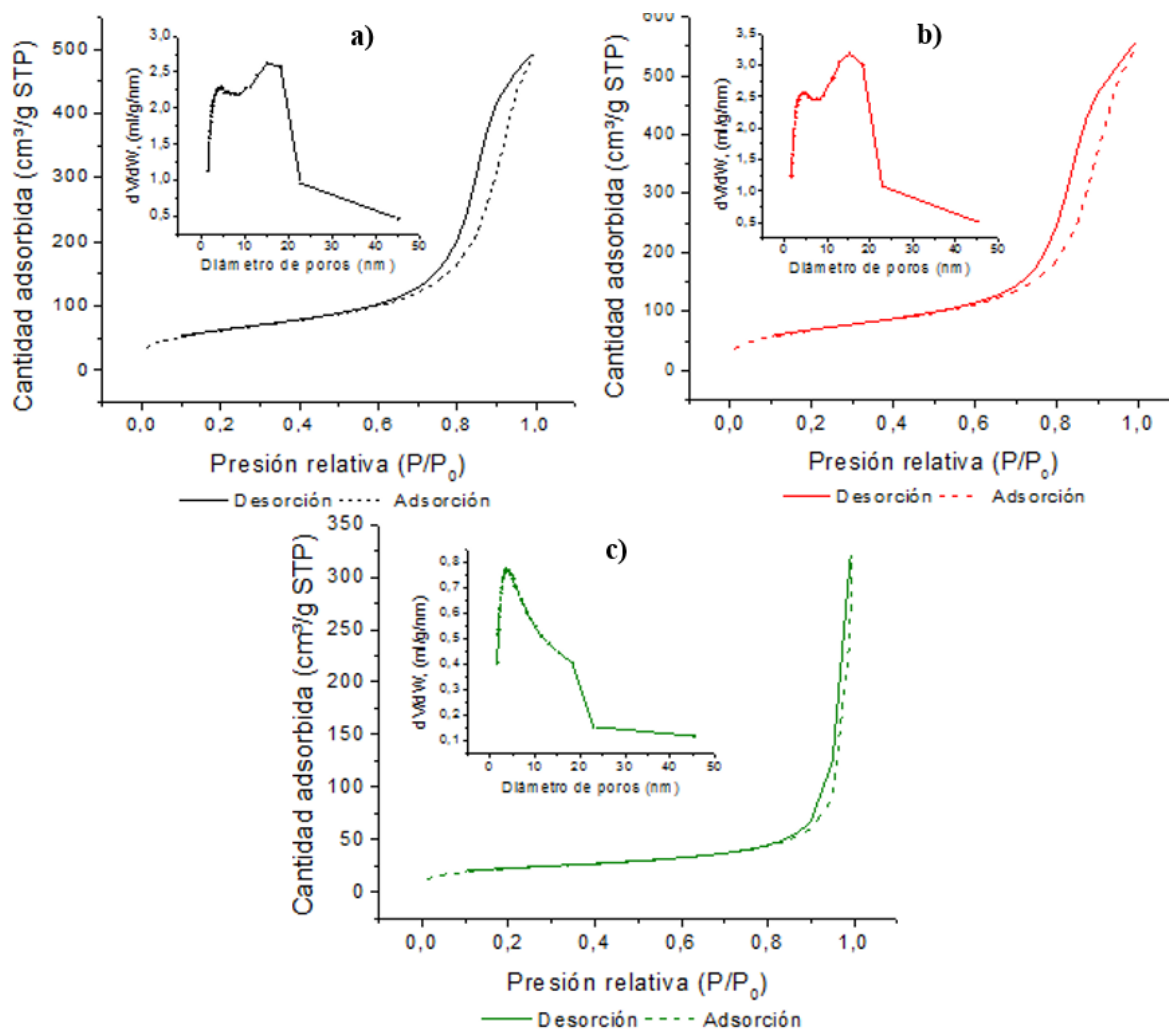


Figura 11. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ en a) Co/SiO₂, b) Fe/SiO₂, c) Rh/SiO₂.

Las **Figuras 11 a), b) y c)** indican, de acuerdo al criterio propuesto por (Matshitse, 2010; Sing et al., 1985; Universidad de Valencia, 2013; Viades, 2013), que las tres isothermas son del tipo IV, las cuales son características de un adsorbente mesoporoso, que a bajas presiones se comporta como una isoterma del tipo II, y a altas presiones posee un lazo de histéresis distintivo de sólidos mesoporosos. Para los catalizadores de Co/SiO₂ y Fe/SiO₂ se muestra una histéresis del tipo H3 que indica que no existe adsorción limitante a alto nivel de P/P₀, y para el catalizador de Rh/SiO₂ una histéresis del tipo H1 asociada a materiales con poros de tamaño y forma uniforme, y distribuciones estrechas de tamaño de poro; lo que corresponde a la tendencia que se tiene generalmente en catalizadores mesoporosos (Diclorometano & Cloroformo, 2006).

Un resumen de las propiedades texturales de los materiales se puede encontrar más adelante en la **Tabla 4**. El hecho de que los materiales sean mesoporosos es muy relevante para reacciones de pirólisis, particularmente para materiales poliméricos con moléculas cuyos diámetros cinéticos son relativamente grandes (ej. Limoneno, benceno, isopreno, entre otros). El tamaño y distribución de los poros, favorece la deposición uniforme de las partículas metálicas en su interior y, además reduce las limitaciones de transporte de masa y calor durante el proceso de pirólisis. Este último aspecto es muy importante para controlar el régimen en que ocurre la pirólisis (control cinético o control por transferencia de calor).

6.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La hipótesis planteada anteriormente sobre la distribución uniforme de las partículas metálicas sobre el soporte, se demuestra parcialmente a través de la inspección de las micrografías TEM (**Figuras 12(a) hasta 12(e)**).

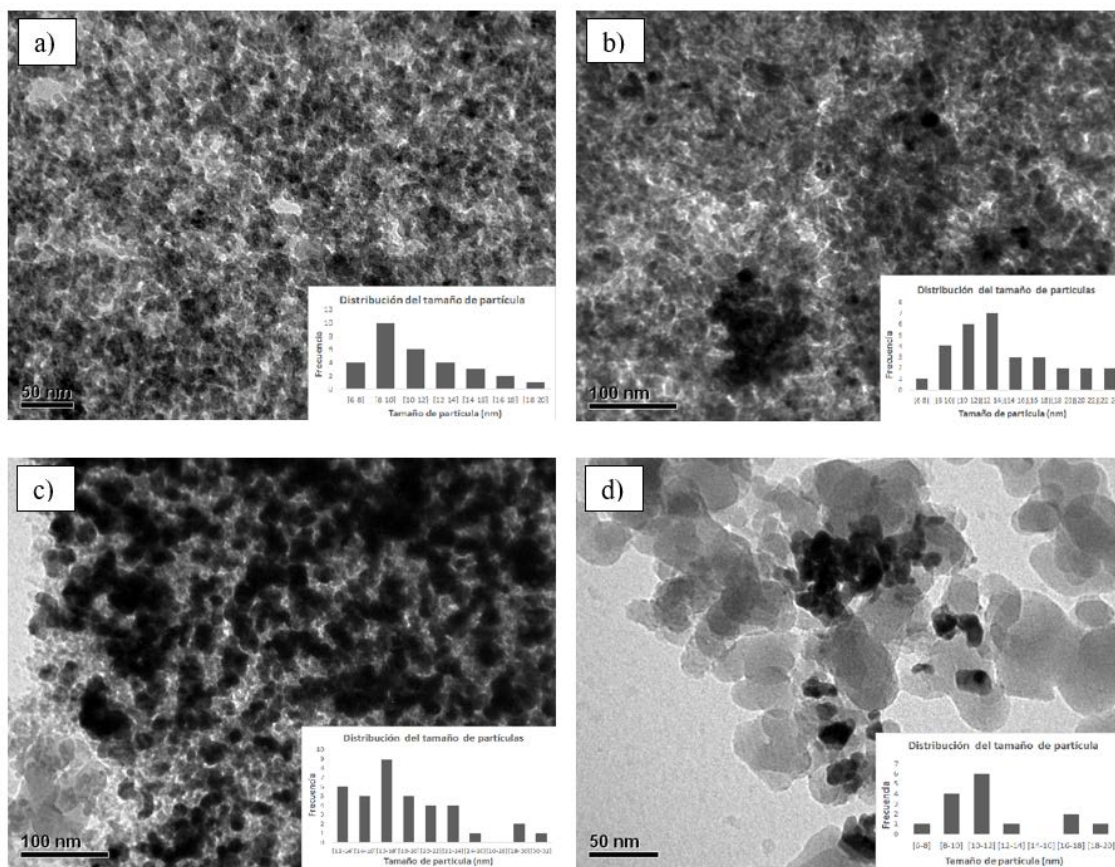


Figura 12. Micrografía obtenida por TEM y distribución del tamaño de partícula de a) Co/SiO₂, b) Fe/SiO₂, c) Pd/SiO₂, d) Rh/SiO₂.

En la **Figura 12 a)** se observa la formación de nanopartículas de cobalto dispersas en la superficie del soporte, con un tamaño promedio de partícula obtenido en TEM de 11 nm. La **Figura 12 b)** muestra las nanopartículas de hierro dispersas en el soporte, con una distribución del tamaño que se concentra alrededor de los 14 nm. En el caso del Pd/SiO₂ la micrografía de la **Figura 12 c)**, permite estimar una distribución relativamente heterogénea con un tamaño de partícula medio de 12 nm. Finalmente, el Rh/SiO₂ mostró un diámetro promedio 10-12 nm, lo cual está en línea con los demás metales. Estos resultados son sumamente relevantes pues permiten comparar el efecto catalítico entre materiales con dispersiones similares y donde, el efecto del tamaño de partículas (sensibilidad estructural) queda fuera de las variables.

Los resultados medidos en el TEM son mayores a los predichos por la ecuación de Scherrer, tal como se discute en la siguiente sección.

6.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

El uso de la DRX permite identificar las fases metálicas presentes en los materiales (antes de reacción) y corroborar las estimaciones realizadas por TEM sobre el tamaño de los clúster metálicos.

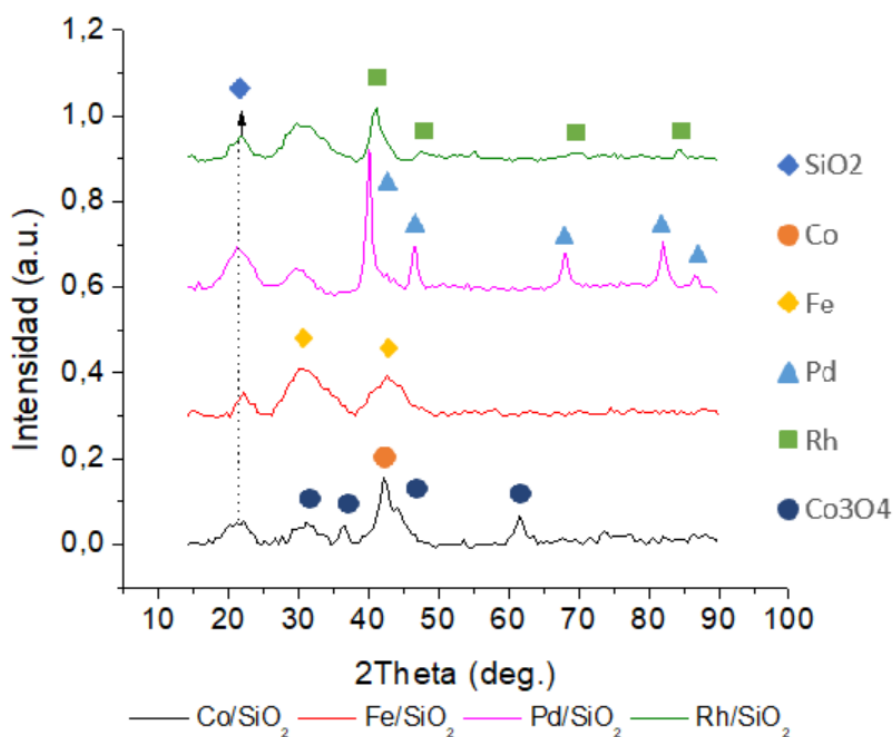


Figura 13. Patrones XRD de los diferentes catalizadores.

La **Figura 13**, muestra los patrones de los catalizadores de Co/SiO₂, Fe/SiO₂, Pd/SiO₂ y Rh/SiO₂ del análisis XRD. En todos los materiales se aprecia una señal ancha alrededor de 22° la cual es atribuible al dióxido de silicio amorfo (C. Guerrero, Castellanos, Roger, & Courson, 2008; C. Guerrero, N Guyen, Courson, & Roger, 2006; M. Zhang, E, Zhang, & Liu, 2018).

En el patrón correspondiente al catalizador de Fe/SiO₂, se observan señales a 33° y 42° relacionadas a los planos (110) y (211) del Fe metálico, de acuerdo a lo relatado por (Botas, Melero, Martínez, & Pariente, 2010; Dorofeev et al., 2015).

El patrón correspondiente al catalizador Co/SiO₂, muestra picos correspondientes a la especie Co₃O₄ a los 32°, 37°,46° y 62°, de acuerdo a lo señalado por ((Khe, Aziz, & Lockman, 2012; Moradi, Basir, Taeb, & Kiennemann, 2003), el pico de mayor intensidad se encuentran a los 42° y es atribuible al plano hexagonal empaquetado (H.c.p) (100) de acuerdo al estudio de (Khe et al., 2012; Moradi et al., 2003).

Para el Pd/SiO₂, se pueden observar picos a los 40°, 47°, 68°, 82° y 86°, atribuibles a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) del Pd metálico, respectivamente (Id, Polyakov, Id, & Isaeva, 2018; Ma, Jian, Chen, & He, 2018).

Se observan para el catalizador de Rh/SiO₂, picos a los 41,1°, 47,8°, 69,8° y 84,4°, que coinciden con lo reportado por (Zou, Wen, Zhang, Liu, & Yue, 2015) y que representan los planos (111), (200), (220), (311) del Rh, respectivamente.

Tabla 4. Parámetros texturales de los catalizadores.

Catalizador	Parámetros texturales			Tamaño de clúster		metal p/p%	Dispersión (D)
	S _{BET}	V _{poro}	D _{poro}	TEM	XRD		
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(nm)	D _p (nm)			
SiO ₂	228,4	0,27	20,9	-	-	-	-
Fe/SiO ₂	239,9	0,27	17,7	14	1,8 – 2,2	3,41 (5%)	0,83
Co/SiO ₂	217,1	0,24	18,8	11	3,3	4,60 (5%)	0,91
Rh/SiO ₂	76,8	0,08	34,3	10-12	0,33 – 6,72	4,74 (5%)	0,62
Pd/SiO ₂	-	-	-	12	12-14	4,71 (2%)	0,83

En la **Tabla 4**, se observa el área superficial (S_{BET}), el Volumen del poro (V_{poro}) y el diámetro de poro (D_{poro}), este último permite clasificar los poros de acuerdo a su tamaño, por lo tanto, al tener todos los catalizadores, poros de diámetro entre 2 nm y 50 nm, son considerados como mesoporos según la IUPAC. Todos los catalizadores mostraron valores de superficie BET considerablemente altos y en el mismo orden que los estimados para el soporte. Sin embargo, estos valores disminuyen para los catalizadores Co/SiO₂ y Rh/SiO₂, lo que se atribuye a que los metales pueden tapar los poros del soporte, disminuyendo así, el área de superficie disponible. Adicionalmente se muestran la fracción de metal de cada uno de los catalizadores, obtenida mediante TPR la cual está en el mismo orden de la estimada por balance de masa durante la impregnación por humedad incipiente (valores entre paréntesis). Las diferencias en los contenidos de metal podrían atribuirse a las aproximaciones realizadas durante el cálculo estequiométrico de la cantidad de hidrógeno y a los errores al deconvolucionar los TPR. Los valores del diámetro de partícula obtenidos a partir del análisis XRD y TEM, son diferentes debido a que la estimación por medio del índice de Scherrer, resulta en una medida indirecta, por lo tanto, menos exacta.

6.3 Resultados de la micropirólisis de neumáticos

6.3.1 Ensayos sin catalizador

Los principales productos de descomposición térmica obtenidos de la micropirólisis no catalítica de residuos de neumáticos son del tipo aromáticos, terpenos y gases (**Fig. 15a**). De hecho, este resultado es la razón fundamental por la que este proceso se utiliza básicamente para producir combustibles y energía. Los resultados obtenidos en relación a compuestos detectados y distribución de productos coinciden con lo reportado por (Pakdel et al., 1991), para la pirólisis de neumáticos de automóvil. Los experimentos de pirólisis realizados a diferentes temperaturas, muestran un efecto importante de esta variable sobre la composición de productos en la fase vapor. Las tendencias fundamentales, según grupos funcionales, se presentan en las **Figuras 15b) a 15d)**.

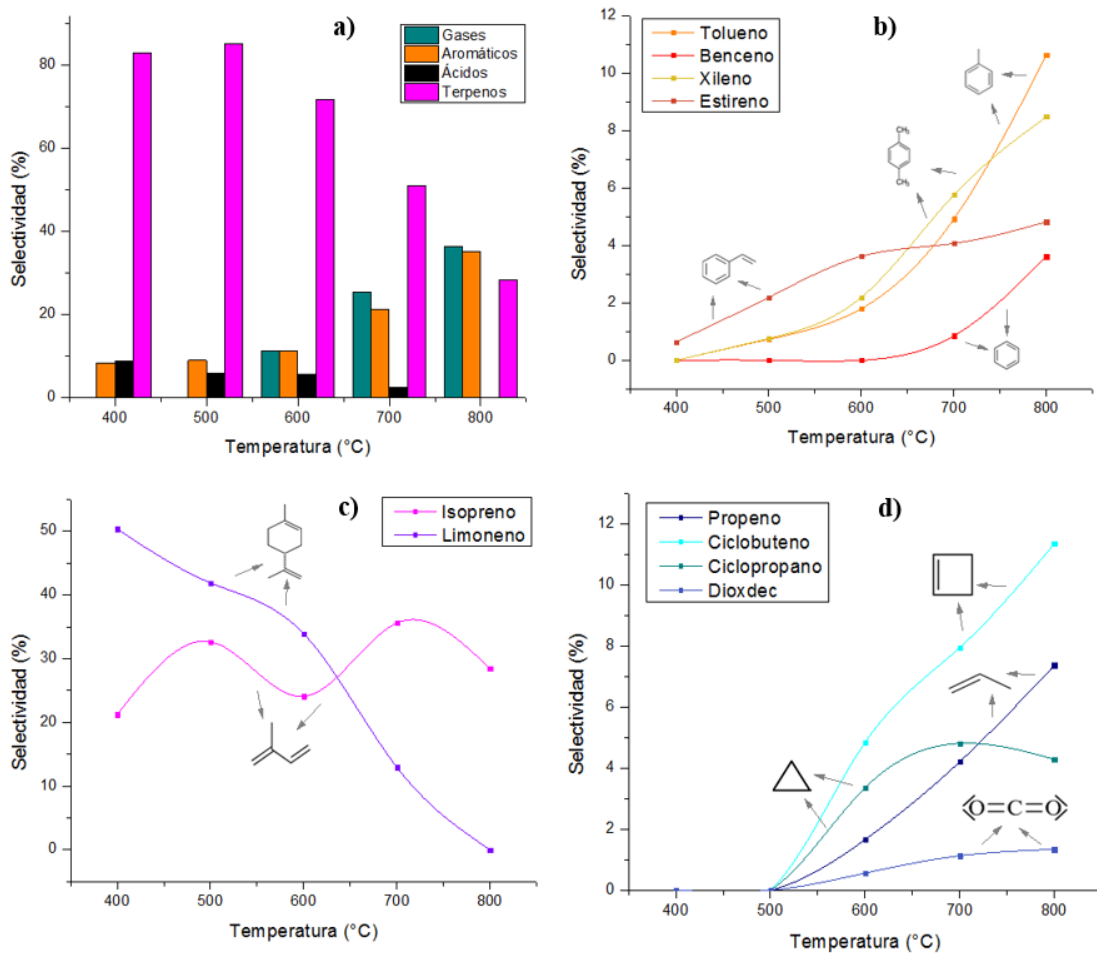


Figura 14. Efecto de la temperatura de pirólisis. a) Todos los componentes, b) Principales productos aromáticos, c) Principales productos terpenos, d) Principales productos gaseosos.

La temperatura es considerada como un factor de gran importancia en los procesos de pirólisis, particularmente donde la materia prima es un polímero. Esta variable permite controlar los diferentes mecanismos de desvolatilización de los polímeros y por tanto, tiene un efecto directo sobre el rendimiento y la distribución de los productos. Cuando se realiza la pirólisis en condiciones de Py-GC/MS, la cantidad de material no permite recolectar líquidos, por lo que la composición del vapor se predice a partir del área del peak cromatográfico correspondiente a cada especie, normalizada por el área total de los compuestos de interés. Esta relación es una medida de la selectividad a los diferentes compuestos.

En la **Figura 14. b)** se observa que el aumento de la temperatura favorece la obtención de productos aromáticos como benceno, tolueno, xileno y estireno; sin embargo, su selectividades respectivas siguen siendo bajas (< 10%) en relación a las obtenidas para terpenos en el mismo rango de

operación. En la investigación realizada por (Xu et al., 2018), la selectividad del benceno y el tolueno muestran un aumento significativo, y el estireno presentó una tendencia de aumento leve, entre los 700 y 800 °C, lo que coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio. Este comportamiento se debe a que los compuestos aromáticos se forman a partir de la ciclación del Limoneno, proceso que se promueve a elevadas temperaturas, y se corresponde con un mecanismo de reacciones en serie que parten de limoneno formado a partir de caucho natural (**Figura 15**) y de estireno derivado de las cadenas de caucho sintético estireno-butadieno (**Figura 16**).

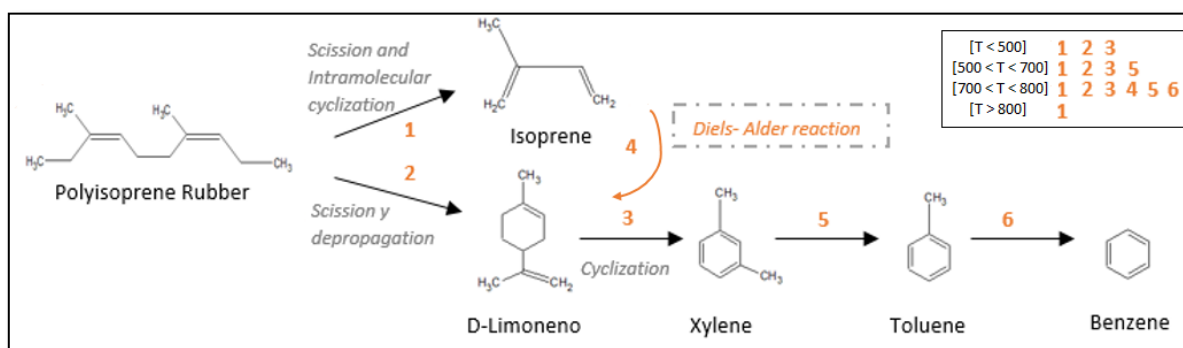


Figura 15. Mecanismo de descomposición del caucho poliisopreno. (Elaboración propia)

La tendencia mostrada por los terpenos se condice con el mecanismo de reacción propuesto por (Xu et al., 2018) para la pirólisis de caucho residual de neumáticos de bicicletas. Estos autores demostraron que el caucho natural (poliisopreno) se descompone por escisión de las cadenas poliméricas para dar lugar al monómero isopreno y, por ciclación para formar limoneno. En la **Figura 14. c)** se observa un aumento en la selectividad del isopreno (de 21,23 a 32,66%), lo que sugiere que el aumento de la temperatura hasta los 500 °C promueve la escisión y depropagación de las cadenas de NR a isopreno, y luego una disminución debido a la tendencia de formación del limoneno. Sin embargo, entre los 600 y 700 °C esta fracción aumenta nuevamente de un 24,1 a un 35,59 %, y provoca la disminución de la selectividad del limoneno, lo que se atribuye a la reacción de Diels-Alder del isopreno. A partir de los 700 °C disminuye la fracción de isopreno, lo que se puede atribuir al craqueo secundario de los productos de pirólisis. (Pakdel et al., 2001; Xu et al., 2018).

En el caso del limoneno, producido por la ciclación intramolecular y escisión del NR, su mayor selectividad es a los 400 °C, luego al aumentar la temperatura, el limoneno se descompone para producir compuestos aromáticos a través de reacciones secundarias (ciclación y aromatización).

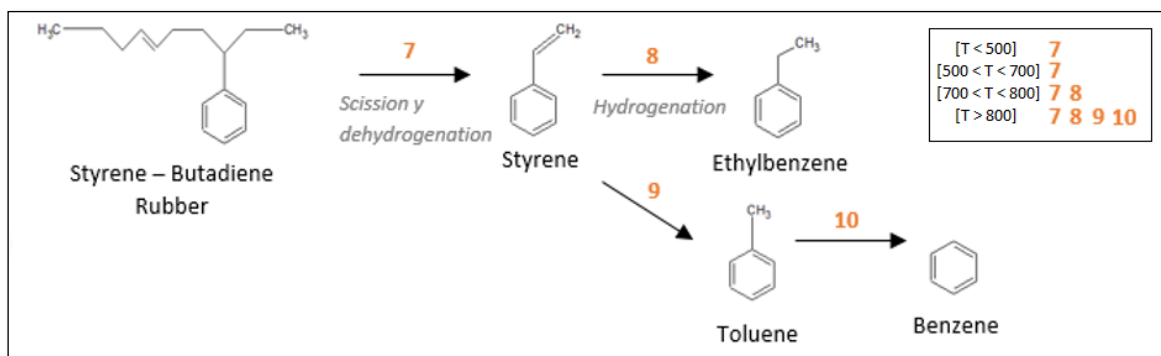


Figura 16. Mecanismo de descomposición del caucho estireno-butadieno. (Elaboración propia)

La **Figura 14. d**) permite identificar que la producción de hidrocarburos ligeros comienza por encima de los 500 °C. Los compuestos detectados por MS en este trabajo, coinciden con los obtenidos por (Williams & Brindle, 2002), en similares condiciones. Quienes investigaron la pirólisis de neumáticos en un reactor de lecho fijo y demostraron que los gases estaban compuestos de alcanos <C5 (metano, etano, butano e isobutano), alquenos (eteno, propeno, buteno y butadieno), hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Adicionalmente, a partir de los 700 °C la selectividad del ciclopropano y el dióxido de carbono comienza a disminuir, debido a la ocurrencia de reacciones secundarias como el craqueo térmico, convirtiéndose los hidrocarburos macromoleculares en hidrocarburos pequeños por escisión de la cadena a altas temperaturas. Esto se puede observar para el propeno y el ciclobuteno después de los 800 °C de acuerdo a lo planteado por (Xu et al., 2018). Sin embargo, el sistema experimental usado en este trabajo no permite identificar compuestos gaseosos de bajo peso molecular, es por ello que no se tienen determinaciones de gases ligeros.

6.3.2 Ensayos con soporte SiO₂

Se hicieron experimentos de pirólisis de neumáticos con soporte de catalizador (SiO₂) y los perfiles de composición en vapores permitieron concluir que el uso del soporte no modifica significativamente la selectividad del limoneno sobre los compuestos BTX. Manteniéndose además, la tendencia a disminuir con la temperatura.

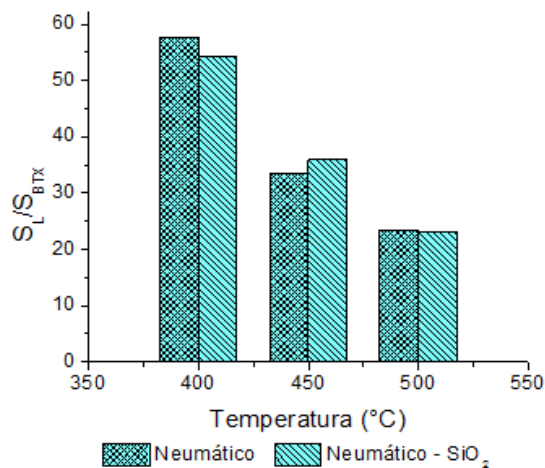


Figura 17. Comparación de la selectividad relativa del limoneno sobre compuestos BTX, obtenida a partir de la pirólisis regular de neumáticos fuera de uso y la pirólisis de neumático soportado.

La **Figura 17**, muestra las diferencias de la selectividad relativa del limoneno a compuestos BTX, obtenida a partir de la pirólisis regular de neumáticos y de la pirólisis de neumáticos soportados en SiO₂. Estas diferencias son mínimas (< 5%), por lo tanto, se puede decir que no existe actividad intrínseca significativa del soporte, lo que permitirá la aislación el efecto del metal sobre la distribución de los productos que se obtengan a partir de la pirólisis catalítica.

6.3.3 Pirólisis catalítica

La **Figura 18**, muestra los principales productos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de neumáticos, donde destacan los terpenos, gases, aromáticos y otros compuestos como ácidos, alquenos, cicloalquenos, entre otros. Adicionalmente, se muestran sus respectivas selectividades con respecto a los demás productos, donde para los catalizadores Co/SiO₂, Rh/SiO₂, Pd/SiO₂ existe un alto contenido de limoneno, y una mínima selectividad hacia aromáticos y gases. Sin embargo, el catalizador de Fe/SiO₂ muestra una menor selectividad a limoneno y una mayor selectividad a aromáticos, gases y otros compuestos.

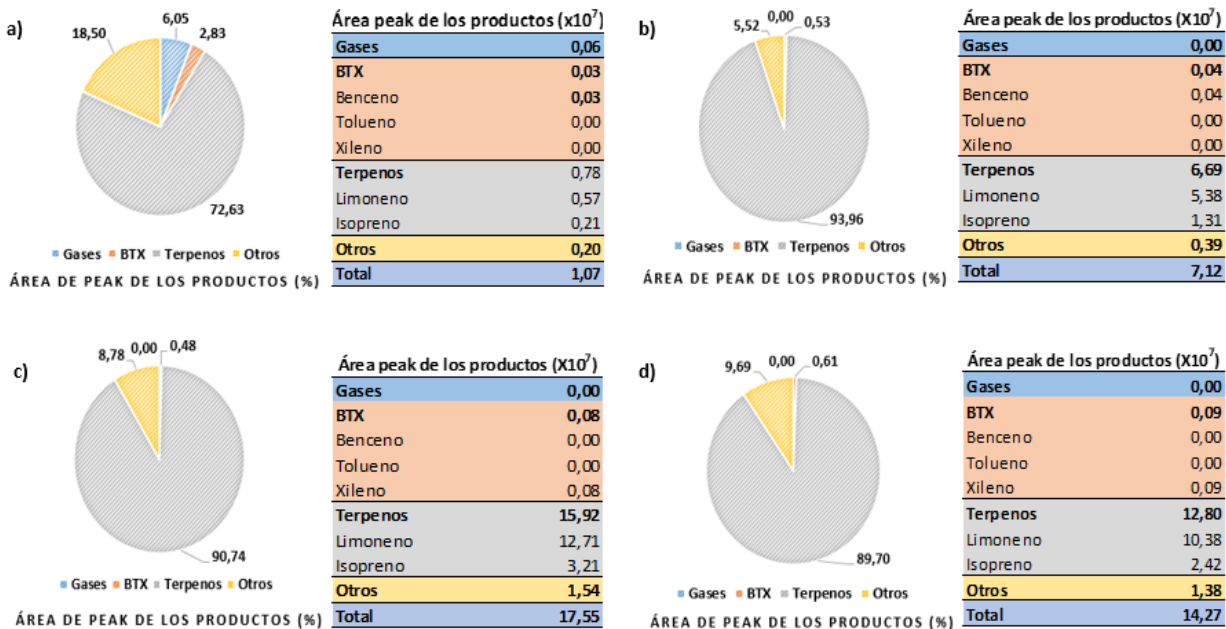
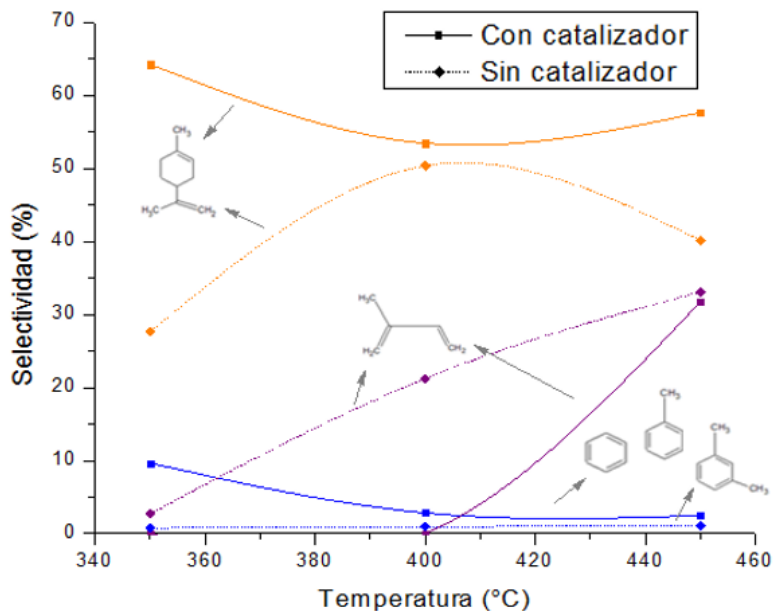


Figura 18. Distribución de los productos de pirólisis de neumáticos fuera de uso con diferentes catalizadores. a) Fe/SiO₂, b) Co/SiO₂, c) Rh/SiO₂, d) Pd/SiO₂ a 400 °C.



El uso del catalizador de Fe/SiO₂, nos permite obtener un aumento de la selectividad del limoneno en todo el rango de temperatura. Sin embargo, la tendencia en este rango es inversamente

proporcional, es decir, a la temperatura que se tiene mayor selectividad en condiciones regulares, se obtiene una menor selectividad en condiciones catalíticas. En condiciones regulares, la mayor selectividad del limoneno se obtiene a los 400 °C y es de un 50,33 %, y en condiciones catalíticas la mayor selectividad de limoneno es de un 64,24 %, a los 350 °C, es decir, el uso del catalizador permite reducir la temperatura necesaria para la reacción. Se muestra un efecto importante del catalizador sobre la selectividad del isopreno, que es nula hasta los 400 °C. A partir de los 450 °C el catalizador tiene un efecto mínimo sobre esta selectividad del isopreno. Adicionalmente, la selectividad de compuestos BTX, aumenta significativamente a los 350 °C.

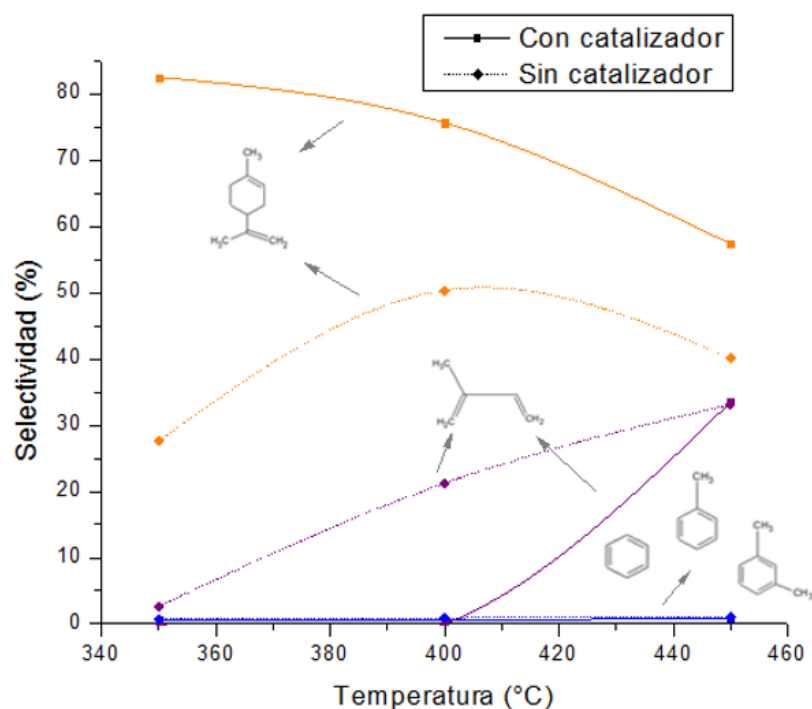


Figura 20. Pirólisis de neumáticos con catalizador Co/SiO₂ a diferentes temperaturas, en razón 1:10 neumático: catalizador.

En el catalizador de Co/SiO₂ tiene efecto directo en la selectividad del limoneno, y esta disminuye al aumentar la temperatura. Obteniendo así una selectividad del limoneno del 82,47 % a los 350 °C. Adicionalmente, disminuye significativamente la selectividad a isopreno hasta los 400 °C, a los 450 °C este catalizador no posee mayor efecto. Para los compuestos BTX la disminución de la selectividad es leve. En general se puede notar de acuerdo a la tendencia, que para todos los productos el efecto disminuye con la temperatura.

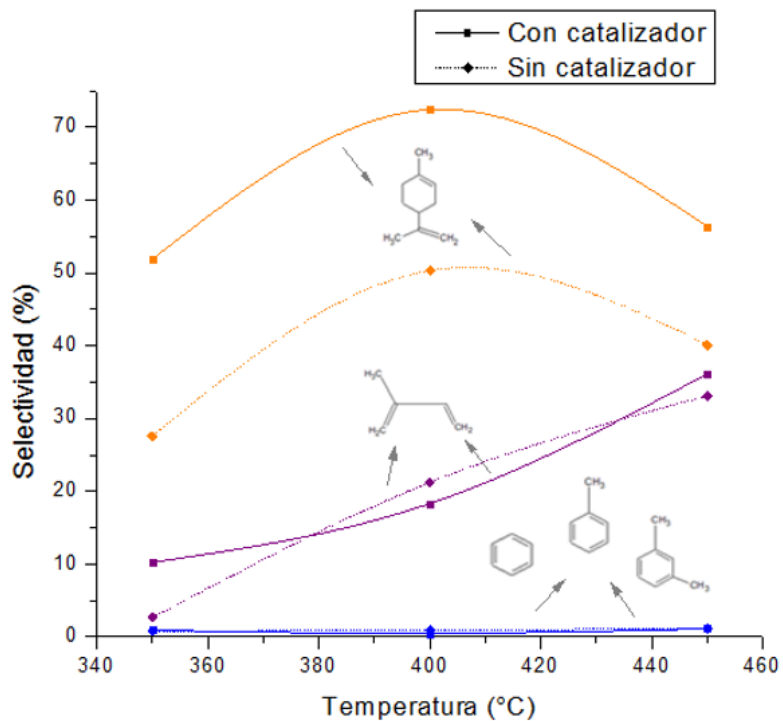


Figura 21. Pirólisis de neumáticos con catalizador Rh/SiO₂ a diferentes temperaturas, en razón 1:10 neumático: catalizador.

En la **Figura 21**, se muestra el efecto que tiene el catalizador de Rh/SiO₂ sobre la selectividad de algunos compuestos. En el caso del limoneno se mantiene la tendencia, obteniendo la mayor selectividad (72,42 %) a los 400 °C. En lo referente a la selectividad del isopreno, se muestra un efecto inversamente proporcional en el rango de la temperatura, es decir, a la temperatura en que la selectividad es mayor en condiciones regulares, es menor en condiciones catalíticas y viceversa. El contenido de BTX es insignificante en todo el rango de temperatura estudiado, y el efecto del catalizador es mínimo.

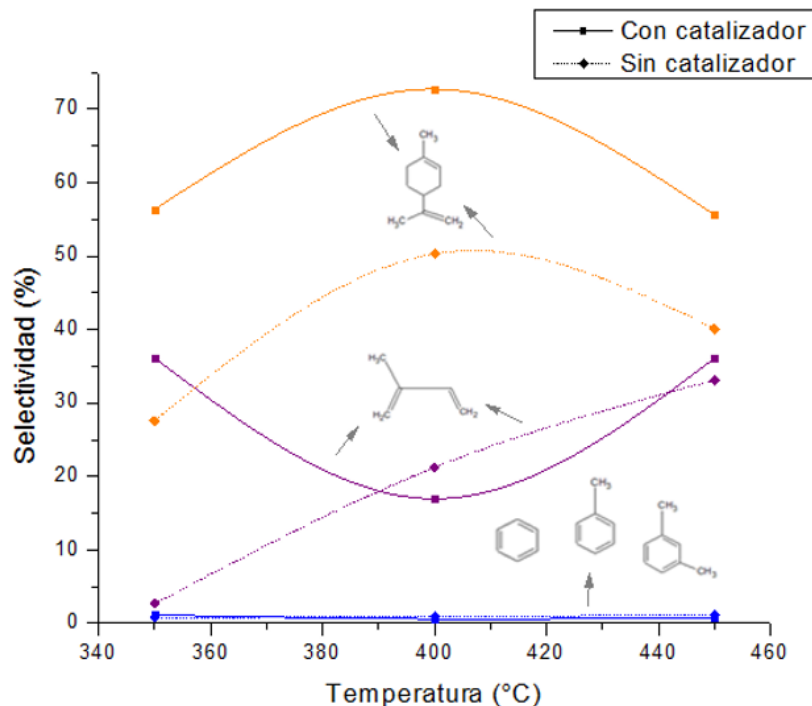


Figura 22. Pirólisis de neumáticos con catalizador Pd/SiO₂ a diferentes temperaturas, en razón 1:10 neumático: catalizador.

El catalizador de Pd/SiO₂ muestra un efecto directo sobre la selectividad de algunos compuestos. En el caso del limoneno se mantiene la tendencia, obteniendo la mayor selectividad (72,74 %) a los 400 °C. En lo referente a la selectividad del isopreno, esta varía de forma inversamente proporcional con la selectividad del limoneno en el rango de la temperatura, es decir, a la temperatura en que la selectividad del limoneno es mayor, la selectividad al isopreno disminuye en condiciones catalíticas. El contenido de BTX es insignificante en todo el rango de temperatura estudiado, y el efecto del catalizador es mínimo. Adicionalmente, la **Figura 23 (Anexo 9.2.1)**, muestra un aumento de la selectividad relativa del limoneno sobre compuestos aromáticos BTX, para los catalizadores de Co/SiO₂, Pd/SiO₂ y Rh/SiO₂. Para el catalizador de Fe/SiO₂, sin embargo, esta selectividad disminuye.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

7.1 Conclusiones

1. El estudio termogravimétrico del neumático residual permitió identificar que la mayor pérdida de peso ocurre entre los 300 y 400 °C, y es atribuida a la descomposición del NR y de la mezcla de SBR y NR.
2. Los catalizadores sintetizados son materiales mesoporosos con distribución uniforme del tamaño medio de clúster y con elevada área superficial.
3. Todos los catalizadores estudiados favorecen la selectividad de Limoneno principalmente por el efecto de la fase metálica, ya que se demostró que el soporte tiene un efecto mínimo sobre la pirólisis.
4. Los catalizadores Co/SiO₂ y Fe/SiO₂ tienen un efecto en el craqueo catalítico, que permite disminuir la temperatura de reacción en la pirólisis de neumáticos y promueven la formación de monoaromáticos.

7.2 Recomendaciones

1. Hacer experimentos analíticos cuantitativos para la formación de limoneno, considerando integrar un sistema de micropirólisis a un detector de llama iónica FID.
2. Efectuar experimentos de pirólisis catalítica a escala de laboratorio para coleccionar muestras y validar lo observado a escala analítica (Py-GC/MS).
3. Realizar la normalización de los datos de pirólisis en base al contenido de metal expuesto en los diferentes catalizadores, para facilitar la comparación de los catalizadores y la realización de un posterior análisis de componentes principales (PCA) para elucidar efectos intrínsecos en la formación de los diferentes productos.

8. REFERENCIAS

- Ambiente, M., & Extendida, R. (2018). Nueva ley obliga a la minería a reciclar el 100 % de sus neumáticos en 2026. *Portal Minero*.
- Arabiourrutia, M., López, G., Aguado, R., & Olazar, M. (2010). Efecto del uso de Catalizadores Ácidos Sobre la Distribución de Productos en la Pirólisis de Neumáticos. *Información Tecnológica*, 21(1), 33–41. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642010000100007>
- Arteaga-Pérez, L. E., Jiménez, R., Grob, N., Gómez, O., Romero, R., & Ronsse, F. (2018). Catalytic upgrading of biomass-derived vapors on carbon aerogel-supported Ni: Effect of temperature, metal cluster size and catalyst-to-biomass ratio. *Fuel Processing Technology*, 178, 251–261. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.05.036>
- Bernal, C. (2019). Componentes de los neumáticos y negro de humo. Retrieved from <https://almacennuclear.wordpress.com/2010/10/15/componentes-de-los-neumaticos-y-negro-de-humo-obtenido-de-su-tratamiento-por-pirolisis/>
- Biogreen. (2019). Pyrolysis. Retrieved from <http://www.biogreen-energy.com/biogreen-pyrolysis/>
- Bionergía. (2017). Futuro sustentable. Retrieved from <http://bionergia.cl/>
- Botas, J. A., Melero, J. A., Martínez, F., & Pariente, M. I. (2010). Assessment of Fe₂O₃/SiO₂ catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor. *Catalysis Today*, 149(3–4), 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.014>
- Calderon, C., & Hermosilla, R. (2018). *Santiago bajo amenaza catalina aída calderón alvarez rocío carolina hermosilla zamorano*.
- Castro, G. (2008). Materiales y compuestos para la industria del neumático. Retrieved from http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Materiales_y_Compuestos_para_la_Industria_del_Neumatico.pdf
- Chen, J., Ma, X., Yu, Z., Deng, T., Chen, X., Chen, L., & Dai, M. (2019). A study on catalytic co-pyrolysis of kitchen waste with tire waste over ZSM-5 using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Bioresource Technology*, 289, 121585. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121585>
- Chen, R., Li, Q., Zhang, Y., Xu, X., & Zhang, D. (2019). Pyrolysis kinetics and mechanism of typical industrial non-tyre rubber wastes by peak-differentiating analysis and multi kinetics methods. *Fuel*, 235, 1224–1237. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.08.121>
- Choi, G.-G., Oh, S.-J., & Kim, J.-S. (2016). Non-catalytic pyrolysis of scrap tires using a newly developed two-stage pyrolyzer for the production of a pyrolysis oil with a low sulfur content. *Applied Energy*, 170, 140–147. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2016.02.119>
- CINC. (2017). Parque automotor y neumáticos.
- Cratos LinkedIn. (2016). INV Cratos. Retrieved from <https://cl.linkedin.com/in/inv-cratos-090124187>
- de Oliveira Neto, G. C., Chaves, L. E. C., Pinto, L. F. R., Santana, J. C. C., Amorim, M. P. C., & Rodrigues, M. J. F. (2019). Economic, environmental and social benefits of adoption of

- pyrolysis process of tires: A feasible and ecofriendly mode to reduce the impacts of scrap tires in Brazil. *Sustainability (Switzerland)*, 11(7). <https://doi.org/10.3390/su1102076>
- Diclorometano, H. C. D. E., & Cloroformo, Y. (2006). Hidrodechloración catalítica de diclorometano , cloroformo y tetracloroetileno Catalytic Hydrodechlorination of Dichloromethane , Chloroform and Tetrachloroethylene. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 73–87.
- Ding, K., Zhong, Z., Zhang, B., Wang, J., Min, A., & Ruan, R. (2016a). Catalytic pyrolysis of waste tire to produce valuable aromatic hydrocarbons: An analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 55–63. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.10.023>
- Ding, K., Zhong, Z., Zhang, B., Wang, J., Min, A., & Ruan, R. (2016b). Catalytic pyrolysis of waste tire to produce valuable aromatic PYGCMS.pdf. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 55–63.
- Dorofeev, G. A., Lubnin, A. N., Ulyanov, A. L., Kamaeva, L. V., Lad'yanov, V. I., Pushkarev, E. S., & Shabashov, V. A. (2015). XRD characterization of mechanically alloyed high-nitrogen nanocrystalline Fe–Cr system. *Materials Letters*, 159, 493–497. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2015.08.050>
- ECOTR. (2017). *ANTECEDENTES TECNICOS CUENCA OSORNO LLANQUIHUE.pdf*. 1–25.
- Fundación Ambiente y Recursos Naturales. (2017). *INCINERACIÓN DE BASURA CON RECUPERACIÓN DE ENERGÍA : recursos*. 27, 1–42.
- Gestores de Residuos. (2017). Combustible a partir de neumáticos fuera de uso. Retrieved December 10, 2018, from <https://gestoresderesiduos.org/noticias/combustible-a-partir-de-neumaticos-fuera-de-uso>
- Guerrero, C., Castellanos, J. F., Roger, A., & Courson, C. (2008). Síntesis sol-gel de catalizadores de hierro soportados sobre sílice y titanía para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído Sol-gel synthesis of iron catalysers supported on silica and titanium for selectively oxidising methane to formaldehyde. *Ingeniería e Investigación*, 28(1), 72–80. Retrieved from <https://revistas.unal.edu.co/index.php/ingenv/article/view/14869>
- Guerrero, C., N Guyen, Y., Courson, C., & Roger, A.-C. (2006). Catalizadores Fe/SiO₂ para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído. In *Ingeniería e Investigación* (Vol. 26). Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092006000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Guerrero, M. (2017). Combustible a partir de neumáticos fuera de uso. Retrieved from <https://gestoresderesiduos.org/noticias/combustible-a-partir-de-neumaticos-fuera-de-uso>
- Huang, H., & Tang, L. (2007). Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysis technology. *Energy Conversion and Management*, 48(4), 1331–1337. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2006.08.013>
- Id, A. L. B., Polyakov, V. A., Id, A. A. T., & Isaeva, A. N. (2018). Chemical Synthesis and Characterization of Pd / SiO₂ : *Metals*, 1–12. <https://doi.org/10.3390/met8020135>

- Iniciativa, V. N. (2017). *Nuevos combustibles de llantas usadas* (pp. 1–6). pp. 1–6. Retrieved from <https://www.mxspacemagazine.com/innovacion/2017/9/17/nuevos-combustibles-de-llantas-usadas>
- Islam, M. R., Joardder, M. U. H., Kader, M. A., & Sarker, M. R. I. (2011). Valorization of solid tire wastes available in Bangladesh by thermal treatment . *Proceedings of the WasteSafe – 2nd International Conference on Solid Waste Management in the Developing Countries.*, 101(February), 1-9.
- Itziar Iraola Arregui. (2016). *A fresh focus on new approaches to recycling tyres is needed*. Retrieved from <https://theconversation.com/a-fresh-focus-on-new-approaches-to-recycling-tyres-is-needed-63214>
- Khe, C., Aziz, A., & Lockman, Z. (2012). SYNTHESIS OF COBALT / GOLD BIMETALLIC HOLLOW MICROSPHERES AND ITS Synthesis of Cobalt / Gold Bimetallic Particles with Porous Flake-Like Nanostructures and Their Magnetic Properties. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 4, 1–6. <https://doi.org/10.1166/nnl.2012.1390>
- Kona fuel Spa. (2016). *Descripción de los servicios*. Retrieved from <http://konafuel.com/>
- Laboy-Nieves, E. N. (2014). Energy recovery from scrap tires: A sustainable option for small islands like Puerto Rico. *Sustainability (Switzerland)*, 6(5), 3105–3121. <https://doi.org/10.3390/su6053105>
- LTDA, C. Y. V. M. (2008). Diagnóstico neumáticos, 2008. *Gtz*, 122. Retrieved from <http://portal.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2015/07/Diagnostico-neumaticos-2008.pdf>
- Lycourghiotis, S., Makarouni, D., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C., & Dourtoglou, V. (2018). Activation of natural mordenite by various acids: Characterization and evaluation in the transformation of limonene into p-cymene. *Molecular Catalysis*, 450, 95–103. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2018.03.013>
- Lycourghiotis, S., Makarouni, D., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C., & Dourtoglou, V. (2019). Transformation of limonene into high added value products over acid activated natural montmorillonite. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.04.036>
- Ma, M., Jian, Y., Chen, C., & He, C. (2018). Spherical-like Pd / SiO₂ catalysts for n -butylamine efficient combustion : Effect of support property and preparation method. *Catalysis Today*, (July). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.024>
- MANUFACTURERS, U. . T. (2001). WHAT’S IN A TIRE Tires.
- Martínez Ángel, J. D. (2014). *Waste tire valorization by pyrolysis: production and application of the products*. 239.
- Matshitse, R. (2010). Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis. *Rhodes University, National Research Foundation*. Retrieved from [https://www.ru.ac.za/media/rhodesuniversity/content/nanotechnology/documents/BET Refilwe Matshitse.pdf](https://www.ru.ac.za/media/rhodesuniversity/content/nanotechnology/documents/BET%20Refilwe%20Matshitse.pdf)
- Matsutani. (2017). Generacion de energía por incineracion. Retrieved from <https://www.jase-w.eccj.or.jp/technologies-s/index.html>

- Miandad, R., Barakat, M. A., Rehan, M., Aburiazaiza, A. S., Gardy, J., & Nizami, A. S. (2018). Effect of advanced catalysts on tire waste pyrolysis oil. *Process Safety and Environmental Protection*, *116*, 542–552. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2018.03.024>
- Miranda, R., Segovia, C., & Sosa, C. (2018). Pyrolysis of used tires : Kinetic study and influence of operating variables Información tecnológica Pirólisis de Llantas Usadas : Estudio Cinético e Influencia de Variables de Operación Pyrolysis of Used Tires : Kinetic Study and Influence of Operating V. *Química y Aplicaciones*, (November).
- Moradi, G. R., Basir, M. M., Taeb, A., & Kiennemann, A. (2003). Promotion of Co = SiO₂ Fischer – Tropsch catalysts with zirconium. *Catalysis Communications*, *4*, 27–32.
- Morales, C. (2019). Los neumáticos a la vanguardia en reciclaje.pdf. *Revista Nueva Minería y Energía*, 1–3.
- Pakdel, H., Coulombet, S., Laval, U., & Energetique, D. (1991). Formation of dl-Limonene in Used Tire Vacuum Pyrolysis Oils. *American Chemical Society*, (9), 1646–1649.
- Pakdel, H., Magdalena, D., & Roy, C. (2001). Production of dl -limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *57*, 91–107.
- Personales, F., Mutuos, F., E, N. A., Mercurio, E., & Castellanos, G. (2019). Ley REP : Decreto enciende conflicto con industria automotriz al exigir gestión de residuos para neumáticos que llegan en vehículos nuevos. *Economía y Negocios*, 30–31.
- Quintana, R. (2011). Poder Calorífico de las sustancias más comunes. *Un Lugar de Esparcimiento*. Retrieved from <https://cadascu.wordpress.com/2011/05/25/poder-calorifico-de-las-sustancias-mas-comunes/>
- Quiroz, A. (2009). *UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA PARA LA PREPARACIÓN DE UN DESENGRASANTE DOMÉSTICO E INDUSTRIAL*. UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK.
- Ramirez-Canon, A., Muñoz-Camelo, Y., & Singh, P. (2018). Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream. *Environments*, *5*(6), 72. <https://doi.org/10.3390/environments5060072>
- Ren, S. (2017). d -Limonene , a Renewable Component for Polymer Synthesis. *UNIVERSITY OF OTTAWA*, 225. <https://doi.org/10.20381/ruor-20132>
- Sheng, C., & Azevedo, J. L. T. (2005). Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, *28*(5), 499–507. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2004.11.008>
- Shulman, V. L. (2019). Tire Recycling. *Waste*, 489–515. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815060-3.00026-8>
- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for. *Area*, *57*(4), 603–619.
- Singh, R. K., Mondal, S., Ruj, B., Sadhukhan, A. K., & Gupta, P. (2019a). Interaction of three categories of tyre waste during co-pyrolysis: Effect on product yield and quality. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *141*, 104618. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2019.05.007>

- Singh, R. K., Mondal, S., Ruj, B., Sadhukhan, A. K., & Gupta, P. (2019b). Interaction of three categories of tyre waste during co-pyrolysis: Effect on product yield and quality. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104618. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2019.05.007>
- Song, Z., Liu, L., Yang, Y., Sun, J., Zhao, X., Wang, W., ... Wang, Q. (2018). Characteristics of limonene formation during microwave pyrolysis of scrap tires and quantitative analysis. *Energy*, 142, 953–961. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.10.101>
- Stanciulescu, M., & Ikura, M. (2006). Limonene ethers from tire pyrolysis oil: Part 1: Batch experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75(2), 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.06.003>
- Stratiev, D., Shishkova, I., Pavlova, A., Stanulov, K., Mitkova, M., Skumov, M., & Tzaneva, T. (2013). CHARACTERIZATION OF THE SPENT TYRE CATALYTIC PYROLYSIS LIQUID PRODUCTS: GASOLINE AND THE REMAINING FRACTION BOILING ABOVE 200OC. *Petroleum & Coal*, 55(4), 283–290.
- Suárez, E. (2016). *OBTENCIÓN DE PULPA DE PAPEL A PARTIR DE RESIDUOS DE LA NARANJA COMÚN Y LIMÓN PONDEROSO*. UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR.
- Tao, N., Chen, Y., Wu, Y., Wang, X., Li, L., & Zhu, A. (2019). The terpene limonene induced the green mold of citrus fruit through regulation of reactive oxygen species (ROS) homeostasis in *Penicillium digitatum* spores. *Food Chemistry*, 277, 414–422. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2018.10.142>
- Ucar, S., Karagoz, S., Ozkan, A. R., & Yanik, J. (2005). Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. *Fuel*, 84(14–15), 1884–1892. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2005.04.002>
- Unidad de desarrollo tecnológico. (2019). Bioenergía. Retrieved from <https://www.udt.cl/bioenergia/>
- Universidad de Valencia. (2013). Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. *Departamento de Química y Física.*, 28. Retrieved from http://www.academia.edu/download/39329863/tema_7_parte_1_ads_completa.pdf
- Viades, J. (2013). *Adsorción Absorción*.
- Vidorreta, D. (2014). Fuerte impulso al reciclaje de neumáticos usados en Chile. Retrieved December 10, 2018, from Residuos profesional website: <https://www.residuosprofesional.com/fuerte-impulso-al-reciclaje-de-neumaticos-usados-en-chile/>
- Vieira, A. J., Beserra, F. P., Souza, M. C., Totti, B. M., & Rozza, A. L. (2018). Limonene: Aroma of innovation in health and disease. *Chemico-Biological Interactions*, 283, 97–106. <https://doi.org/10.1016/J.CBI.2018.02.007>
- Wang, P., Hu, Y., & Cheng, H. (2019). Municipal solid waste (MSW) incineration fly ash as an important source of heavy metal pollution in China. *Environmental Pollution*, 252, 461–475. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2019.04.082>

- Williams, P. T., & Brindle, A. J. (2002). Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature. *Fuel*, 81(18), 2425–2434. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00196-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00196-5)
- Xu, F., Wang, B., Yang, D., Ming, X., Jiang, Y., Hao, J., ... Tian, Y. (2018). TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire. *Energy Conversion and Management*, 175, 288–297. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.09.013>
- Zhang, M., E, L., Zhang, R., & Liu, Z. (2018). The effect of SiO₂ on TiO₂-SiO₂ composite film for self-cleaning application. *Surfaces and Interfaces*. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2018.10.005>
- Zhang, X., Wang, T., Ma, L., & Chang, J. (2008). Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste Management*, 28(11), 2301–2310. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2007.10.009>
- Zou, R., Wen, S., Zhang, L., Liu, L., & Yue, D. (2015). Preparation of Rh-SiO₂ fiber catalyst with superior activity and reusability by electrospinning. *RSC Advances*, 5(121), 99884–99891. <https://doi.org/10.1039/c5ra20473a>

9. ANEXOS

9.1 Procedimientos

9.1.1 Análisis elemental

En esta técnica, 0,1 g de muestra (0-180 μ m) se oxidaron de forma completa e instantánea mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los gases obtenidos fueron transportados por un gas portador (He), pasando de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporcionó una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. Permitiendo así obtener el contenido de carbono, hidrógeno, y nitrógeno de la muestra.

9.1.2 ICP-OES

Permite determinar el contenido de los metales alcalinos (mg/kg) en mayor proporción en la muestra. En esta técnica, 0,25 g de muestra molida (180-300 μ m) se mezclan con 3,0 mL de H₂O₂ (30%), 10,0 mL de HNO₃ concentrado (65%) y 2,0 mL de HF (40%) en un recipiente de digestión cerrado (teflón). La muestra se calienta de acuerdo al programa presentado en la **Tabla A.1**.

Tabla A.1. Programa de calentamiento de microondas: Rampa de temperatura.

Potencia		Rampa de tiempo mm: ss	Presión psi	Temperatura °C	Tiempo de espera mm: ss
Nivel	%				
400 W	100	15:00	800	200	20:00

9.2 Pirólisis catalítica

9.2.1 Gráficos de selectividad relativa Limoneno/ BTX.

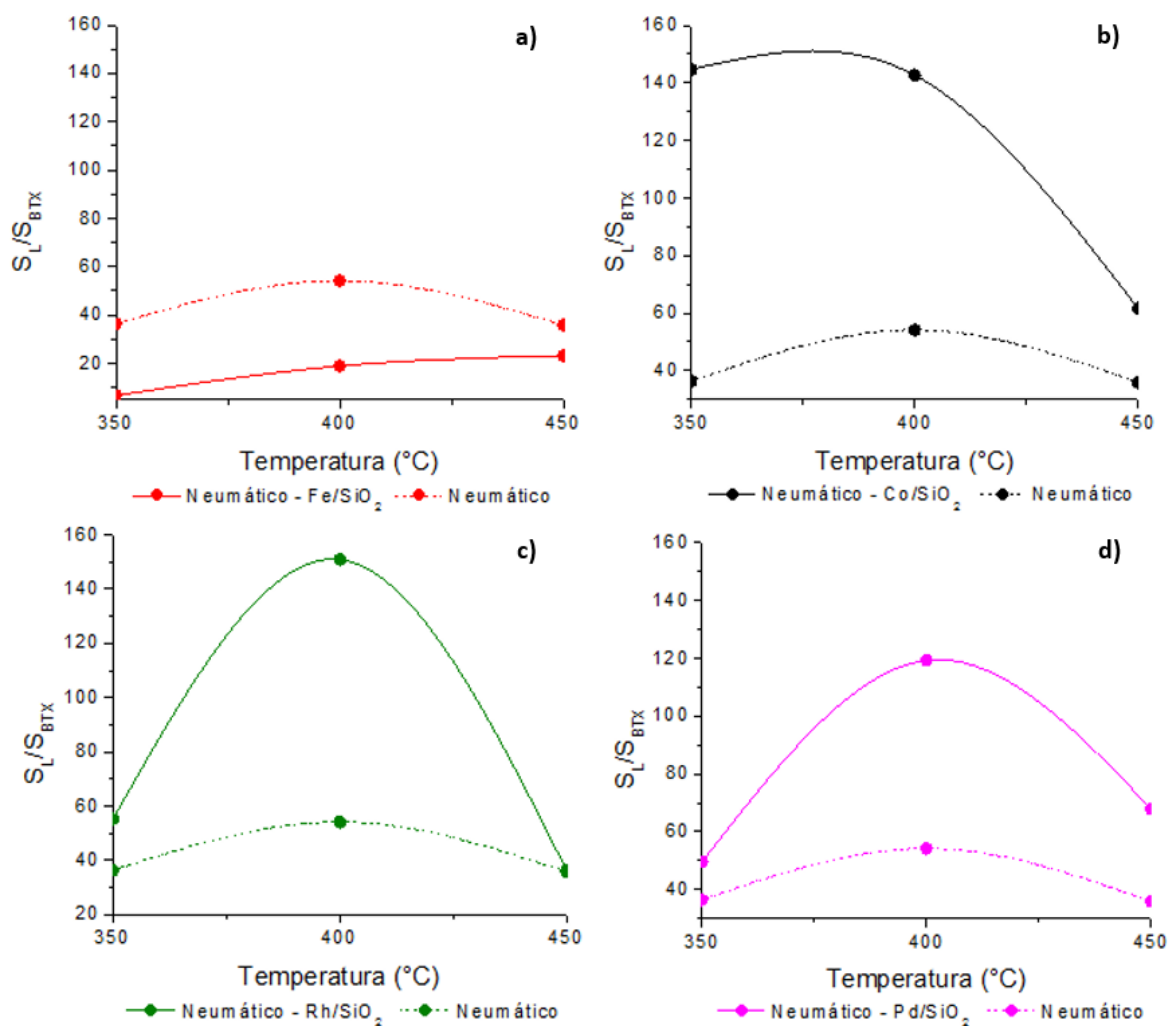


Figura 23. Selectividad relativa del limoneno sobre compuestos aromáticos BTX, obtenida a partir de la pirólisis de neumáticos fuera de uso con diferentes catalizadores. a) Fe/SiO₂, b) Co/SiO₂, c) Rh/SiO₂, d) Pd/SiO₂ a diferentes temperaturas.

9.2.2 Cromatogramas

En el siguiente enlace se puede acceder a los cromatogramas:
<https://drive.google.com/drive/folders/1WS3BMm-pNleXm5o4QDT9Z0NljclsjNHE?usp=sharing>