

The Importance of the Use Zeolites as a Catalyst in the Pyrolysis of End-of-Life Tires: A Review

Rossibel Churata, Dr¹, Jonathan Almirón, Dr.¹, Manuel Colca-Miranda, Br¹, Selenia Villena-Mayhuire, Br¹, Camila Aguilar-Ccuno, Br¹, Kattia Martinez-Rivera, Dr¹ and Juan Licona-Paniagua, Mg¹

¹ Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú, rchurata@unsa.edu.pe, jalmiron@unsa.edu.pe, mcolcam@unsa.edu.pe, seleniavillena@gmail.com, caguilarcc@unsa.edu.pe, kmartinezr@unsa.edu.pe, jlicona@unsa.edu.pe

Abstract—The use of natural and synthetic zeolites as catalysts in the pyrolysis of used tires is a topic of increasing interest. This study reviews the importance of zeolites in this process, highlighting their role in improving the quality and quantity of the products obtained. The influence of factors such as the Si/Al ratio, thermal resistance, and pyrolysis process conditions on the efficiency of converting tires into oils, gases, and char is discussed. It is concluded that zeolites play a key role in the pyrolysis of tires, with different process variants and types of zeolites affecting the quality of the products obtained.

Keywords— Zeolite, Pyrolysis, Catalyzer, Tire

I. INTRODUCCIÓN

El acelerado desarrollo económico y la urbanización han impulsado un constante aumento en las ventas de automóviles a nivel mundial, superando los 81 millones de unidades en 2022, según la Organización Internacional de Fabricantes de Vehículos de Motor [1]. Este crecimiento ha generado un incremento en el consumo de neumáticos, resultando en una acumulación significativa de Neumáticos Fuera de Uso (NFU), cuya disposición en vertederos presenta riesgos ambientales graves debido a su naturaleza no biodegradable [2].

Los vertederos destinados a neumáticos usados enfrentan desafíos considerables, como la necesidad de grandes superficies debido a la dificultad para compactar el volumen de neumáticos lo que contribuyen a la contaminación del suelo, además existe el riesgo de incendios no intencionados o la incineración, para recuperar energía, ambos podrían emitir gases peligrosos a la atmósfera [2].

En este contexto, la pirólisis, un método respetuoso con el medio ambiente y bajo en contaminación ha ganado relevancia como alternativa prometedora en los últimos años. La pirólisis con zeolitas, un tipo de catalizador, ha captado la atención en la investigación [3].

Las zeolitas, sean naturales o sintéticas, desempeñan un papel esencial en diversas aplicaciones industriales debido a su estructura cristalina con poros regulares. Se utilizan como catalizadores en el refinamiento de petróleo, la producción de combustibles, la filtración de aire y agua, así como en procesos

de deshumidificación y mejoramiento de la calidad del suelo en la agricultura [3]. En el ámbito ambiental, las zeolitas son cruciales en la purificación del agua y la eliminación de contaminantes, adsorbiendo iones y moléculas no deseadas de aguas residuales [4].

Un área de interés específico es la pirólisis de neumáticos, donde las zeolitas desempeñan un papel crucial como catalizadores. La pirólisis descompone los neumáticos usados para obtener productos útiles como aceites, gases y carbón. Las zeolitas mejoran la eficiencia de la conversión y reducen la formación de subproductos no deseados, contribuyendo a la gestión sostenible de residuos y maximizando la recuperación de recursos valiosos de los neumáticos desechados [5].

En este contexto, se busca revisar y analizar la importancia del uso de zeolitas naturales y sintéticas como catalizadores, para comprender cómo sus propiedades pueden influir en la calidad y cantidad de los productos obtenidos, así como en sus características. Además, se busca explorar el efecto de las condiciones del proceso de pirólisis, incluyendo la temperatura y el tiempo, en la producción de productos gaseosos, líquidos y sólidos.

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Propiedades de las zeolitas y relación con la actividad catalítica

Las zeolitas, minerales microporosas pertenecientes al grupo de los aluminosilicatos, han demostrado ser herramientas excepcionales empleadas en más de un sector industrial para diferentes propósitos [3], pero cuyo comportamiento las posiciona como excelentes catalizadores para procesos de refinación de combustibles fósiles y actualmente para procesos de pirólisis de residuos, como lo son los NFU; con el fin de que se pueda aprovechar subproductos y se les brinde una mejor calidad a la altura de otros productos del mercado [6].

Existe una amplia gama de zeolitas como catalizadores, las cuales pueden ser naturales como sintéticas, y cuya eficacia se encuentra estrechamente vinculada a una serie de propiedades intrínsecas como lo son su estructura cristalina, área superficial

específica (As), el tamaño de poro (Tp), volumen del poro (Vp), máxima (Tmáx) a la que pueden ser sometidas [6], tal como se presenta en la Tabla I.

TABLA I
PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Zeolitas	Propiedades							Aplicaciones	Refs	
	Estructura	As (m ² /g)	Tp (nm)	Vp (cm ³ /g)	CIC	Si/Al	Tmáx (°C)			
Caolinita	Capa 1:1 Capa hexagonal de superficie plana	7.3814	15.0	0.026704	Baja	4	550-600	- Fabricación de catalizadores como las zeolitas X, Y y ZSM-5 son algunas de las zeolitas que surgen a partir de la transformación de la caolinita. - Empleada en procesos de craqueo catalítico del petróleo para la producción de combustibles y productos químicos.	[5]	
Bentonita	Capa 2:1 Capa de octaedros rodeados de capa tetraédrica	20.5103	3.97	0.020473	Alta	4-6	700-800	- Al ser modificadas con ácido son empleadas como heterogéneas comerciales. - Empleada en procesos de craqueo catalítico del petróleo para la producción de combustibles y productos químicos.	[5]	
Montmorillonita	Capa 2:1 Capa de octaedros rodeados de capa tetraédrica	249.0511	4.23	0.239396	Alta	5.39	700-800	- Alta eficiencia en el intercambio catiónico para protonar muchas especies orgánicas. - Proceso de ablandamiento de aguas - Agente aglutinante en la fabricación de pellets en la industria del hierro y acero		
Arcilla Marrón	-	52.8086	7-9	0.080828	-	-	-			
Zeolita Natural	-	4.2	23.1	0.02	-	-	-	-	[7]	
Barro rojo	-	27.54	-	0.009	-	-	-	-	[8]	
Clinoptilolita	Red tridimensional de tetraedros de SiO ₄ y AlO ₄ (Formación de canales y cavidades internos)	11.58	3.57	-	Moderada	5.83	-	- Tiene la capacidad de adsorber iones no deseados como amonio, plomo y otros contaminantes presentes en el agua - Aplicada en la remediación de suelos contaminados por metales pesados u otros compuestos tóxicos - Empleada como catalizador en la refinación de petróleo.	[9]	
Y	Red tridimensional de tetraedros de SiO ₄ y AlO ₄ (Formación de canales y cavidades internos)	804	0.95	0.251	Moderada a Alta	15	700-800	- Catálisis ácida - Adsorción de gases - Empleada en procesos de craqueo catalítico del petróleo para la producción de combustibles y productos químicos. - Usada en la purificación de agua y el tratamiento de efluentes industriales	[10]	
HY	Red tridimensional de tetraedros de SiO ₄ y AlO ₄ (Formación de canales y cavidades internos)	800	2.45	0.300		-		- Al ser alta acidez, esta se emplea en catálisis ácida en diversos procesos químicos. Puede estar presente en la conversión de alcoholes, isomerización y otros procesos de refinación. - Se utiliza como desecante en la industria de gases y líquidos.	[11]	
ZSM-5	Red tridimensional de tetraedros de SiO ₄ y AlO ₄ (Diferente distribución a zeolita Y y HY)	346	-	0.119		-	25	500	-	[10]
		246	0.55	-		-			- La ZSM-5 se emplea en procesos de craqueo catalítico para mejorar la producción de gasolina a partir de parafinas más pesadas - Eficaz en la isomerización de hidrocarburos, convirtiendo cadenas lineales en formas ramificadas, lo que mejora la calidad de los productos. - Usada en la purificación de líquidos y gases.	[12]
HZSM-5	Red tridimensional	310	5.8	0.10	-	10-100	600-800	- Empleado en procesos de craqueo catalítico y de refinación de petróleo.	[13]	

	de tetraedros de SiO ₄ y AlO ₄ (Diferente distribución a zeolita Y y HY)							<ul style="list-style-type: none"> - Eficaz en la isomerización de hidrocarburos, permitiendo la conversión de compuestos lineales en formas ramificadas. - Usada en la purificación de líquidos y gases. - Empleado en la remoción de contaminantes, como la descomposición catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales. 	
--	--	--	--	--	--	--	--	---	--

Las zeolitas, como la Clinoptilolita, zeolita Y, HY, ZSM-5, y HZSM-5, exhiben una estructura tridimensional única compuesta por tetraedros de aluminio y silicio, la cual les otorga disposición que permite la formación de canales y cavidades, brindando sitios activos para reacciones catalíticas específicas [14]. Además, la zeolita Y puede variar en sus contraiones entre Na⁺, K⁺ y H⁺, mientras que HY es altamente ácida debido a que tiene contraiones de hidrógeno y ZSM-5/HZSM-5 suelen tener contraiones de hidrógeno como HY [10] [11].

En el contexto de la pirólisis de neumáticos, esta estructura proporciona una plataforma propicia para la descomposición térmica de los polímeros presentes en los neumáticos, permitiendo la generación de aceites y otros subproductos valiosos [5][6]. Sin embargo, en el resto de las zeolitas naturales, la estructura puede ser menos ordenada y no propiciar canales catalíticos definidos no son aptas estructuralmente. Asimismo, la estructura cristalina de las zeolitas influye directamente sobre la CIC, por lo que la Clinoptilolita, zeolita Y, HY, ZSM-5, y HZSM-5, que al tener una capacidad ‘Moderada a Alta’ facilitan la adsorción de iones y moléculas, siendo especialmente útil para capturar las impurezas (como Zn, Si, Ca y S) de productos derivados de la pirólisis [14] [15]. La Clinoptilolita, por ejemplo, puede contribuir a la captura de impurezas no deseadas, mejorando la calidad de los subproductos obtenidos.

Las zeolitas naturales, como la montmorillonita, y las sintéticas, como la zeolita Y, HY, ZSM-5 y HZSM-5, exhiben una superficie específica que oscila entre 246-346 m²/g, lo que indica una capacidad notable para la adsorción de impurezas durante la pirólisis y el craqueo de moléculas, promoviendo la formación de aceites y biocombustibles de alta calidad [14]. En términos de volumen de poro, estas zeolitas presentan valores que van desde 0.1 hasta 0.3 cm³/g, lo cual desempeña un papel crucial en la adsorción de gases y compuestos químicos durante la pirólisis de neumáticos. Este aspecto contribuye significativamente al proceso de conversión de residuos plásticos y caucho en aceites y gases valiosos [5].

La actividad catalítica también se ve influenciada por el tamaño del poro, limitando el ingreso de moléculas de hidrocarburos a la estructura porosa, la cual puede ser mesoporosa (1.5 – 30.0 nm) y microporosa (0.4 – 1.0 nm) [9]. Sin embargo, esta propiedad no determina una efectividad general para las zeolitas, su utilidad depende del propósito específico para el cual se apliquen. Por ejemplo, las zeolitas microporosas, al restringir el paso de hidrocarburos grandes dentro del catalizador, mejoran la calidad de los aceites

pirolíticos [9]. Entre estas zeolitas, la zeolita Y, con un tamaño de poro de 0.95 nm, y la ZSM-5, con un tamaño de poro de 0.55 nm, son ejemplos destacados. Por otro lado, los catalizadores mesoporosos son adecuados para la generación de gases de alta calidad, previniendo la obstrucción de los poros por parte de vapores de gran tamaño, lo que también evita la formación de coque [6].

La relación Si/Al en zeolitas como la zeolita Y con una relación de 15, ZSM-5 de 25 y HZSM-5 entre 10-100; pueden emplearse en procesos de catálisis ácida, promoviendo la formación de productos valiosos como aceites y compuestos de alto valor energético. Característica vinculada además a la estructura porosa, ya que mientras más alta sea la relación Si/Al mucho más homogénea será dicha estructura, teniendo de esta manera más organófila-hidrófoba, que proveerá de una mayor estabilidad térmica al catalizador [5]. Y es que justamente, la resistencia térmica es crítica para el proceso de pirólisis, por lo que las zeolitas Y, HY, ZSM-5 y HZSM-5 exhiben una temperatura máxima a la cual pueden operar eficientemente, garantizando que estas puedan tener una actividad catalítica durante las temperaturas elevadas requeridas para la pirólisis de neumáticos, asegurando la producción eficiente de aceites y subproductos de alta calidad [9].

B. Efecto de las condiciones del proceso de pirólisis sobre el estado físico del producto obtenido

La calidad y el rendimiento del carbón obtenido de la pirólisis de NFU, dependen en gran medida de la composición original del neumático, así como de las condiciones del proceso de pirólisis que desempeñan un papel importante en términos de la viabilidad económica del proceso de pirólisis de neumáticos de desecho. En tal sentido, factores como el tipo de catalizador, temperatura de pirólisis, tiempo de residencia, tamaño de partícula del neumático o el gas inerte empleado durante la pirólisis, tienen efecto sobre los productos a obtener [16]. En general, las condiciones de pirólisis rápida garantizan un rápido calentamiento de las partículas de neumáticos y una rápida degradación del caucho. Por lo tanto, la liberación violenta de volátiles de pirólisis dentro de las partículas de neumáticos promueve su rápida difusión hacia el exterior. Estas condiciones minimizan las reacciones de condensación secundaria de los volátiles de pirólisis y reducen la formación de productos sólidos, a diferencia de las condiciones de una pirólisis lenta [17] [18].

En esta revisión se especifica en la Tabla II, algunas condiciones del proceso de pirólisis de NFU y su efecto sobre la proporción en peso de los tres principales productos: sólido

(negro de humo y cenizas), líquidos (naftas, aceites, etc.) y gases. (metano, hidrógeno y etileno principalmente).

1) *Pirólisis Catalítica*

La pirólisis térmica suele conllevar mayor gasto de energía, altas temperaturas y una menor calidad de productos obtenidos. Entonces mediante la adición de un catalizador se pueden optimizar los puntos mencionados, teniendo mayor calidad en la producción a menores temperaturas. No obstante, la proporción de sólidos, líquidos y gases se ve alterada en comparación a una pirólisis térmica. En el 2021,

Abedeem [12] descubrieron que cuando el catalizador se utilizó en la pirólisis de neumáticos de desecho, el rendimiento del aceite se redujo. La explicación de este fenómeno es que el catalizador de zeolita ZSM-5 provocó que más materiales se descomponen en productos no condensados. La presencia de un catalizador de zeolita también influye en las propiedades del aceite de pirólisis de NFU como combustible, como la densidad, la viscosidad y el contenido de energía. Por tanto, se cree que el catalizador de zeolita es adecuado para mejorar la cantidad y calidad de líquido en el proceso de pirólisis [18].

TABLA II
EFECTO DE LAS CONDICIONES DEL PROCESO DE PIRÓLISIS SOBRE EL ESTADO FÍSICO DEL PRODUCTO OBTENIDO

Zeolita (z) o catalizador	Tipo de Neumático	Tamaño de partícula (mm)	Mezcla %peso (Neumático : zeolita)	Proceso de pirólisis			Productos obtenidos			Ref.	
				Reactor	T °C	Tiempo (min)	Gas (%)	Líquido (%)	Sólido (%)		
Montmorillonita modificada	-	0.5	3:10	-	580	35	30.0	30.9	39.1	[5]	
Caolinita modificada							22.7	37.1	40.2		
Bentonita modificada							22.8	37.3	39.9		
Térmico	Neumático de desecho de autobuses/cami ón	-	-	Reactor de lecho fijo tipo discontinuo	300	60	5.87	11.78	82.35	[12]	
							460	13.79	34.54		51.67
							580	23.23	29.18		47.59
Zeolita natural	Neumático de automóviles	15	1:10	Reactor de lecho fijo	300	60	12.01	11.61	76.38	[18]	
							450	15.46	36.63		47.91
NaY	Neumático de automóviles	6	3:40	Reactor de lecho fijo	600	30	37.57	21.3	42.1	[19]	
Térmico	Neumático de automóviles	0.6-0.8	-	Reactor de lecho fijo	400	15	7	51	42	[20]	
Montmorillonita			1:4	Reactor de lecho fijo	450	15	12	51	37		
HZ(40)-5N (Zeolita ácida modificada a partir de ZSM-5)	-	0.833	1:10	Microreact or de acero inoxidable	550	180	-	-	20	[21]	
Térmico			-		550	180	-	-	45		
Térmico	-	1-2	-	Reactor de lecho fijo	500	120	22.59	38.29	36.70	[22]	
					600	120	28.74	30.89	36.58		
ZSM-5	-	3	-	Reactor de lecho fijo	350	30	17.5	41	36	[6]	
					450		22	35	36		
					500		25	30	36		

2) *Reactor de pirólisis*

En los estudios revisados el reactor más empleado fue el reactor de lecho fijo debido a su facilidad de manejo y bajos costos implicados, lo que hace una gran opción para investigación en laboratorio pese a trabajar en sistema discontinuo o por lotes, además de caracterizarse por un proceso lento de pirólisis [23]. Otros reactores empleados son

de lecho fluidizado, horno rotatorio y lecho con chorro. El lecho fluidizado es un reactor que utiliza gas o líquido para pasar a través de un lecho sólido granular para hacer que las partículas sólidas se eleven en suspensión y permite que se produzcan reacciones gas-sólido o reacciones líquido-sólido [24]. En comparación con el reactor de lecho fijo, los reactores de lecho fluidizado podrían operar a escala

industrial con operación continua y alimentación de llantas de desecho, presentando la ventaja de condiciones de pirólisis rápidas. Estas condiciones de velocidad tienen gran influencia puesto que una operación en condiciones de pirólisis lenta promueve una reacción secundaria con el consiguiente aumento de productos gaseosos y carbón, y una reducción del rendimiento del líquido [25].

3) Temperatura de Pirólisis

Independientemente de los demás factores, la temperatura de pirólisis juega un rol importante en la calidad y cantidad de productos a obtener. La temperatura determina la cantidad de energía aportada y afecta el grado de rotura de los enlaces moleculares. Se tiene investigaciones en las cuales el rendimiento de carbonización (parte sólida) de los neumáticos disminuyó de 86 a 41 en peso. % cuando la temperatura de pirólisis aumentó de 300 a 500 °C, y luego permaneció constante a temperaturas más altas [26]. Como se aprecia en la Tabla 2, hay una tendencia de obtención de mayor porcentaje de sólidos a temperaturas menores. Con respecto a la calidad del producto, cuando la temperatura es inferior a 500 °C, según Laresgoiti [27] se reportaron que los poros del carbón del neumático no se expanden, lo que resulta en una pirólisis incompleta del NFU, alta producción de negro de humo y una mala calidad del carbón debido a la adhesión superficial de los volátiles de la pirólisis.

4) Tamaño de partícula

Resulta un factor importante dada su influencia sobre la tasa de transferencia y absorción del calor. Los tamaños de

partícula más pequeños generarán más rendimiento de aceite de pirólisis y menos rendimiento de carbón de neumático. El tamaño de partícula más pequeño ayuda a aumentar el flujo de energía convectiva en la muestra y a acelerar la degradación de las partículas [19]. Así se entiende por qué en los estudios revisados, la mayoría elige bajos tamaños de partículas, siendo su objetivo la mayor producción de líquidos.

5) Tiempo de Residencia

Relacionado directamente con el gasto energético, el tiempo de residencia tiene un efecto similar al de la temperatura. En el 2023, Vicente et al. [26] observaron que el rendimiento de carbón disminuye a medida que aumenta la temperatura y aumenta a medida que aumenta el tiempo de residencia, mientras el rendimiento de aceite aumenta a medida que aumentan ambos parámetros.

C. Composición y características de productos a partir de pirólisis con zeolitas utilizadas como catalizador

Después del proceso de pirólisis realizado en los diferentes estudios, se logra distinguir tres tipos principales de productos: líquidos, sólidos y gaseosos. Cada uno presenta composiciones y características de acuerdo al tipo de zeolita que se utilizó como catalizador, en la Tabla III, se sintetizan los diferentes valores obtenidos acerca de los productos de pirólisis de diferentes autores.

TABLA III
COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE PRODUCTOS A PARTIR DE PIRÓLISIS CON ZEOLITAS UTILIZADAS COMO CATALIZADOR

Zeolita	Caracterización	Composición del Producto		Características del Producto		Ref.
ZSM-5 (CT Ratio: 0.1, 0.15, 0.2, 0.25)	FT-IR, GC-MS	Líquido	En % peso para CT ratio 0.1/0.15: C: 86.81/88.60, H: 8.258/8.486, O: 3.607/1.85, N: 0.0/0.0, S: 1.325/1.064	Densidad (kg/m ³)	915.84/ 909.72/ 901.34/ 896.57	[14]
				Viscosidad cinemática (cSt)	2.72/ 2.44/ 2.19/ 2.08	
				Valor calorífico (MJ/kg):	38.27/ 39.13/ 39.84/ 40.38	
		Gas	5-30% de hidrocarburos C ₁ -C ₄	-	-	
		Sólido	-	Valor calorífico (MJ/kg)	19-20	
Zeolita natural (a 300°C/ a 450°C)	FT-IR, NMR, GC-MS	Líquido	GRUPOS: Aromáticos: 13.14%/18.92%, Parafinas: 3.7%/1.88%, Naftenos: 6%/4.41%, Olefinas: 0.25%/0.25%, Diolefinas: 3.53%/7.55%, Cicloparafinas: 13.13%/3.25%, Naftaleno: 3.66%/8.08%, D-limoneno: -/5.98%, Otros: 56.59%/49.68%	Densidad (g/cm ³)	0.63/0.69	[28]
				Viscosidad (Pa.s)	0.00086/0.00258	
				Valor calorífico (MJ/kg):	44.8492/43.9527	

		Gas	H ₂ , CO, CH, compuestos de hidrocarburos C ₁ -C ₅	-	-		
NaY (catalizador en: 1% peso / 5 % peso / 7.5 % peso / 10 % peso)	FT-IR, DRX	Líquido	GRUPOS: Aromático: 7.26/6.81/7.12/6.60 Olefinas: 6.80/6.98/6.27/6.67 Alifático adyacente a grupo oxígeno/ hidroxilo: 0.4/1.0/0.93/0.99 Alifático adyacente al grupo aromático/alqueno: 23.02/21.58/21.23/21.60 Otros alifáticos: 64.53/63.99/64.45/64.13	Densidad (kg/m ³)	886	[19]	
				Viscosidad (cSt)	5.15		
				Índice de refracción	1.514		
				Punto de inflamabilidad (°C)	<30		
				Punto de fluidez (°C)	-12		
				Valor pH	5.46		
				Contenido de sulfuro (% peso)	1.35		
				Valor calorífico (MJ/kg)	42.80		
Térmico	FT-IR, DRX	Líquido	GRUPOS: >Alcanos, >Alquenos, >Aromáticos, >Compuestos oxigenados	-	-	[20]	
		Sólido	Lámina aromática carbonizada, >Óxido de zinc, >Sulfuro de zinc, >Wurtzita, Esfalerita	-	-		
Montmorillonita		Líquido	GRUPOS: <Alcanos, <Alifáticos, <Aromáticos	-	-		
		Sólido	<Óxido de zinc, <Sulfuro de zinc	-	-		
M_6		FT-IR, DRX	Líquido	Arómico <20%, Olefínico <40%, Alcano <5%, Alqueno <30%, Alquino <5%	-	-	[5]
KM_4			Líquido	Aromático <60%, Olefínico <20%, Alcano <10%, Alquino <10%	-	-	
Bentonita			Líquido	Aromático <25%, Olefínico <30%, Alqueno <30%, Alquino <15%	-	-	

1) Productos Líquidos (aceites o combustibles)

De acuerdo con el análisis presentado se obtienen diferentes datos respecto a los productos líquidos, llamados repetidamente aceites o combustibles. Para Kheirallah [5] en la zeolita KM₄, la ausencia de grupos alquenos en el producto líquido significa que las reacciones secundarias ocurrieron en su presencia lo que produjo más hidrocarburos aromáticos. Para M₆, la presencia de grupos alquinos y alquenos indica que los

aromáticos descompuestos de los neumáticos no estaban suficientemente adheridos a la superficie de M₆ para mejorar las reacciones. Sin embargo, la formación de estireno y D-limoneno como productos puede resultar útil para muchas industrias químicas. De igual manera, explican que la zeolita natural presenta una diferencia entre valores relacionada a transferencia de calor y masa que conduce a la formación de productos que afectan la formación de líquidos, también son

afectados por el tiempo de residencia en el reactor y tipo de reactor. La pirólisis a bajas o medias temperaturas producen más productos líquidos que productos gaseosos. Por otro lado, Abedeem [12] habla sobre la zeolita ZSM-5, y especifica que cuando la densidad disminuye, el valor calorífico aumenta con el aumento de CT, ninguna de las muestras se puede comparar con diésel (en densidad o valor calorífico), la viscosidad cinemática cae a medida que relación CT aumenta, con un aceite superior como producto. La viscosidad indica el beneficio de usar más catalizadores. A partir de los productos líquidos obtenidos según Harsanti [28], se puede analizar que la utilización de la zeolita natural como catalizador en el proceso de pirólisis, afecta de forma directa a la calidad del producto líquido, en específico las propiedades de densidad, viscosidad y contenido de energía, que son grandes factores para determinar la calidad de los combustibles, haciendo que el producto líquido obtenido sea un buen postor para este campo de la industria. Ocurre lo mismo con el producto líquido del estudio de Osayi [19], utilizando la zeolita NaY como catalizador presenta mayor cantidad de dobles enlaces que un producto sin catalizador, lo que se puede deber a la transformación de los compuestos de hidrocarburos, lo que indica que la adición del catalizador tuvo una fuerte influencia en la formación y contenido de compuestos químicos de gran valor en la industria de los combustibles.

2) *Productos Sólidos (carbón o residuo carbonoso)*

Para la caracterización de productos sólidos de los diferentes procesos de pirólisis realizados a partir del uso de las zeolitas naturales y/o sintéticas se encontraron datos escasos, sin embargo Abedeem [12] especifica en el caso de la zeolita ZSM-5, que los productos sólidos carbonizados a 600°C presentan mejor adsorción de metales pesados. Siendo una característica de muy importante aplicación para la industria. Desde su perspectiva, se da a conocer que la obtención de producto sólido es baja de acuerdo al uso del catalizador (ZSM-

5) en comparación con un proceso de pirólisis sin catalizador en una reacción a alta temperatura, indicando que la producción de producto líquido y gas es mayor. Esta afirmación se confirma según los resultados de Harsanti [28], donde indican que la obtención de productos líquidos y gaseosos aumentan de acuerdo con la subida de temperatura del proceso, mientras que la producción de elementos sólidos disminuye, añade que si se llega a una temperatura muy alta, puede tener como consecuencia una baja de obtención de líquidos y bastante producto gaseoso.

3) *Productos Gaseosos*

Para los productos gaseosos existe casi nula información acerca de las diferentes propiedades que pueden presentar, como ha sugerido Harsanti [28], utilizando zeolita natural, las altas temperaturas afectan en la reducción de producto líquido pero aumenta el producto en gas, causado por rompimiento de enlaces C-C de cadenas largas de carbono en neumáticos. Según la GC-MS realizada en los diferentes productos gaseosos de la pirólisis, se logra encontrar cantidades significativas de compuestos de hidrocarburos desde C₁-C₅, asimismo se encuentra H₂, CH y CO, de acuerdo con lo expuesto según Harsanti [28] que utiliza la zeolita natural como catalizador en el proceso de pirólisis haciendo una diferencia entre las temperaturas utilizadas, destacando los productos de pirólisis a 300°C ya que poseen una mejor calidad y aplicabilidad en la industria.

D. *Comparación de propiedades de productos líquidos con otros combustibles comerciales*

Los diferentes estudios indican que el producto líquido de pirólisis es el más cotizado por los autores ya que hasta ahora se han tenido mejores resultados, en cuanto calidad y cantidad, de acuerdo al tipo de pirólisis realizada, siendo estos resultados comparables con propiedades similares a las de combustibles comerciales, como se muestra en la Tabla IV.

TABLA IV
COMPARACIÓN DE PROPIEDADES DE PRODUCTOS LÍQUIDOS OBTENIDOS CON OTROS COMBUSTIBLES COMERCIALES

	Nombre	Propiedades					Ref.
		Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cP)	Valor Calorífico (MJ/kg)	Temperatura De Inflamabilidad (°C)	Punto De Ecurrimiento (°C)	
Producto Líquido obtenido	R-RS/SRT	0.97	5.2477	35.2	<30	< -40	[17]
	R-RS/SRT/NZ	0.92	2.9532	39.56	<30	< -40	
	WT-RS/SRT/NZ	0.88	2.068	41.44	<30	< -40	
	WS:WT 1:0	1.16	9.67	22.7	<30	< -40	[10]
	WS:WT 1:0 (Catalítico)	1.12	5.17	29.35	<30	< -40	

	WS:WT 1:3	1.06	4.28	40.7	<30	< -40	
	WS:WT 1:3 (Catalítico)	1.03	2.86	42.15	<30	< -40	
	WS:WT 0:1	1.08	2.12	41.3	<30	< -40	
	WS:WT 0:1 (Catalítico)	1.01	2.05	44.32	<30	< -40	
	CT RATIO 0.1	0.91584	2.4910848	38.27	-	-	[12]
	CT RATIO 0.15	0.90972	2.2197168	39.13	-	-	
	CT RATIO 0.2	0.90134	1.9739346	39.84	-	-	
	CT RATIO 0.25	0.89657	1.8648656	40.38	-	-	
	Zeolita Natural a 300°C	0.63	0.86	44.8492	-	-	[28]
	Zeolita Natural a 450°C	0.69	2.58	43.9527	-	-	
Combustibles comerciales	Diesel	0.81-0.87	2 a 5	42 a 45	53 a 80	-40	[18]
	Gasolina	0.72-0.78	1.17	42 a 45	-43	-40 a -1	
	Kerosene	0.84	1.2	44.72	-	-	[19]

R-RS: paja de arroz; SRT: neumáticos de caucho de desecho; NZ: zeolita natural; WS: paja de trigo; WT: neumático de desecho; CT: relación concentración temperatura

En la Tabla IV se evalúan las diferentes propiedades que presentaron aquellos productos líquidos de pirólisis realizadas junto con diferentes zeolitas utilizadas como catalizadores. En la parte inferior de la tabla podemos observar valores representativos de las propiedades de densidad, viscosidad, valor calorífico, temperatura de inflamabilidad y punto de escurrimiento de los combustibles comerciales Diesel, Gasolina y Kerosene.

En el caso de los productos líquidos [18], se emplearon zeolita natural junto con paja de arroz (RS) o paja de arroz lavada y tostada (WT-RS), añadiendo neumáticos de caucho de desecho (SRT). Se observa que los valores caloríficos de WT-RS/SRT/NZ son mejores por el bajo contenido de oxígeno en el producto líquido, asimismo, con R-RS/SRT/NZ, poseen valores similares a combustibles comerciales, en especial, con el diésel y la gasolina que tienen valores de 42 - 46 MJ/kg. Sin embargo, la temperatura de inflamabilidad (<30°C) para ambos productos líquidos obtenidos con zeolitas, son bajos respecto al diésel con 53 a 80°C, lo cual es importante a considerar para su uso en la industria. Estos valores bajos de temperatura de inflamabilidad se dan por la presencia de moléculas ligeras con cadenas cortas de carbón, quienes son las responsables de mejorar la viscosidad del producto líquido, así junto con la densidad podrían ser combustibles mejorados por la acción de las zeolitas como catalizador. Por otro lado, el punto de escurrimiento de los productos líquidos con zeolitas en su proceso de pirólisis nos indica que se desarrollan de forma

correcta en climas fríos, pues no presentarían problemas de congelamiento.

Los valores caloríficos del producto líquido desde pirólisis catalítica de la mezcla WS:WT en 1:3 y 0:1 del estudio realizado por Khalil et al. [10], son similares (42.15 MJ/kg y 44.32 MJ/kg respectivamente) a los presentados por los combustibles comerciales como el diésel, gasolina y kerosene (42 MJ/kg a 45 MJ/kg). De acuerdo a la viscosidad y densidad, los valores obtenidos se encuentran lejos del rango de combustibles comerciales, pero aun siendo productivos, destacando la importancia del uso de las zeolitas como catalizador porque se obtienen mejores resultados en términos de viscosidad ya que no se necesitaría mayor post procesamiento para su aplicabilidad dentro de la industria. Siguiendo con la posición de [18], el punto de escurrimiento se da por debajo de los -40°C, siendo aprovechable aún en temperaturas muy bajas. Se confirma mediante análisis GC-MS que la gran cantidad de grupos aromáticos baja el punto de escurrimiento de los productos líquidos [10].

Con la zeolita ZSM-5, se utilizó diferentes CT ratios (0.1, 0.15, 0.2, 0.25) donde los productos líquidos obtenidos por Abedeen [12], demuestran que a medida que su densidad decrecía, su valor calorífico aumenta de acuerdo al aumento del CT ratio utilizado. En este estudio, los valores de densidad son muy altos frente al valor del diésel. Desde otro punto de vista, la viscosidad disminuye a medida que el CT ratio aumenta, produciendo un aceite de más alta calidad siendo esto relacionado directamente con el beneficio de

utilizar zeolitas durante la pirólisis. Así es como en [10] y en [17] se llega a la idea de que la utilización de zeolitas es un factor que determina la viscosidad del producto líquido haciéndolo óptimo para su aplicación dentro de la industria de combustibles.

Con el uso de zeolita natural a distintas temperaturas (300°C y 450°C) en el proceso de pirólisis, los productos líquidos presentan una densidad cercana a la de la gasolina, según los valores obtenidos por Harsanti [28]. La viscosidad cambia ligeramente dependiendo de la temperatura que se manejó dentro de la pirólisis donde a 300°C, tiene un valor cercano a la viscosidad de la gasolina sin embargo, cuando se supera esa temperatura los valores se disparan y se alejan de forma abrupta del rango permitido de viscosidades para combustibles comerciales; esto se puede deber a la inducción de atomización inadecuada lo que tiene por consecuencia una combustión incompleta. El menor valor de viscosidad (300°C) se debe a una evaporación excesiva junto con la gran cantidad de compuestos de hidrocarburos sin combustionar.

III. CONCLUSIONES

Las zeolitas como Clinoptilolita, zeolita Y, HY, ZSM-5 y HZSM-5, con estructuras únicas y áreas superficiales de 246-346 m²/g, desempeñan un papel clave en la pirólisis de neumáticos, en comparación del resto de zeolitas naturales. Sus poros mesoporosos y microporosos afectan la calidad de los productos; por ejemplo, zeolita Y mejora aceites, mientras que ZSM-5 es eficiente en gases de alta calidad. La relación Si/Al (15-100) y resistencia térmica son esenciales en la catálisis ácida, facilitando la formación de productos valiosos. Además, la temperatura máxima operativa para las zeolitas Y, HY, ZSM-5 y HZSM-5 asegura una pirólisis eficiente para obtener aceites y subproductos de alta calidad.

Respecto al proceso de pirólisis, tiene distintas variantes diferentes a la pirólisis térmica, siendo la pirólisis catalítica una alternativa interesante, puesto que implica el uso de catalizadores como las zeolitas para optimizar los rangos de temperatura y el crackeo de los productos. En este proceso el manejo de los factores como la tecnología de pirólisis, el equipo (tipos de reactores), las condiciones (temperatura, tiempo de residencia, tamaño de partícula), y la composición de la materia prima, influyen en la proporción de los distintos productos pirolíticos e incluso en la calidad de los mismos. Así en procesos lentos de pirólisis suelen haber contaminaciones entre las fases de los productos dado el mayor tiempo de interacción en el reactor con mayor proporción de negro de humo (35 a 45%), mientras que en procesos rápidos de pirólisis las condiciones de reacciones secundarias se minimizan y la proporción sólida se reduce (25 a 35%).

El proceso de pirólisis tiene por objetivos la obtención de productos que puedan ser aplicados en la industria,

especialmente la industria de combustibles, por ello la mayoría de estudios está enfocado en mejorar la calidad y cantidad de productos líquidos y gaseosos. La composición química (presencia de grupos alcanos, alquenos, alquinos, aromáticos, olefínicos, etc.) densidad (0.6-1.1 g/cm³), viscosidad (1.9-5 cP), valor calorífico (40-45 MJ/kg), entre otras propiedades determinan la calidad del producto líquido obtenido. La utilización de catalizadores como las zeolitas (en sus diferentes tipos) en el proceso de pirólisis de NFU y otros residuos poliméricos incrementa la calidad de productos líquidos donde el aceite WT-RS/SRT/NZ posee las propiedades más cercanas a las de un combustible comercial como el diésel.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa mediante el Contrato N°IBA-001-2023-UNSA por su financiamiento en esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] International Organization of Motor Vehicle Manufacturers. "2022 statistic", <https://www.oica.net/category/production-statistics/2022-statistics/>; 2023
- [2] Valentini, F. and Pegoretti, A., "End-of-life options of tyres. A review". *Adv. Ind. Eng. Polym.* 2022. Res. 5 (4), 203-213.
- [3] Lenntech, "Zeolitas: generalidades, potenciales y sus aplicaciones en energía", 2023. <https://www.lenntech.es/zeolitas-aplicaciones.htm>
- [4] N. Del Campo, "Aplicaciones de las Zeolitas en la Descontaminación del Medio Ambiente", Chile, Minera Formas, 2004.
- [5] S. Kheirallah. "Catalyst design from natural zeolites for the pyrolysis and gasification of scrap rubber tires (Masters dissertation)". University of Beirut, 2019.
- [6] R. Kumar, S. Minnat, S. Ullhas and K. Mohanty, "Catalytic pyrolysis of biomass over zeolites for bio-oil and chemical production: A review on their structure, porosity and acidity co-relation", *Bioresource Technology*, vol. 366, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128189>
- [7] Ahmed, S. Raza and M. Zeeshan. "Application of low-cost natural zeolite catalyst to enhance monoaromatics yield in co-pyrolysis of wheat straw and waste tire", *Journal of the Energy Institute*, vol. 105, 367-375, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.10.014>
- [8] A. Lopez, I. De Marco, B. Caballero, M. Laresgoiti, A. Adrados and A. Aranzabal, "Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysis: ZSM-5 zeolite and Red Mud, *Applies Catalysis B: Environmental*", vol. 104, n° 3-4, pp. 211 - 219, 2011.
- [9] C. Aguilar, "Producción de hidrocarburos a partir de nuez de mango con catalizadores y mezcla con plástico [Tesis de maestría]", Colombia: Universidad de los Andes, 2019.
- [10] U. Khalil, J. Vongsvivut, M. Shahabuddin, S. Priya, S. Chakravartula and S. Bhattacharya. "A study on the performance of coke resistive cerium modified zeolite Y catalyst for the pyrolysis of scrap tyres in a two-stage fixed bed reactor", *Waste Management*, vol. 102, 139-148, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.029>
- [11] G. Razzaq and N. Majeed, "Pyrolysis of scrap tire by utilizing zeolite as catalyst, *Materials Today: Proceedings*", vol. 45, no. 6, 4606-4611, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1232>.

- [12] A. Abedeen, M. Shameem, U. Som and M. Moniruzzaman. "Catalytic cracking of scrap tire-generated fuel oil from pyrolysis of waste tires with zeolite ZSM-5", *International Journal of Sustainable Engineering*, vol.14, no.6, 2025-2040, 2021. DOI: 10.1080/19397038.2021.1951883
- [13] L. Chen, X. Ma, F. Tang, Y. Li, Z. Yu and X. Chen, "Comparison of catalytic effect on upgrading bio-oil derived from copyrolysis of water hyacinth and scrap tire over multilamellar MFI nanosheets and HZSM-5", *Bioresource Technology*, vol. 312, pp.1-11, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123592>
- [14] E. Poblete. "Pirólisis catalítica de desechos plásticos mediante zeolitas modificadas con cobre [Tesis de grado]", Chile: Universidad de Chile, 2013.
- [15] H. Tang, H. Hu, A. Li, B. Yi, X. Li, D. Yao, H. Yao and H. Yuan. (2021). "Removal of impurities from waste tire pyrolysis char using the molten salt thermal treatment", *Fuel*, 301, 121019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121019>
- [16] A. Donatelli, P. Iovane and A. Molino. "High energy syngas production by waste tyres steam gasification in a rotary kiln pilot plant", *Experimental and numerical investigations*.vol. 89:2721–8, 2010.
- [17] N. Gao, F. Wang, C. Quan, L. Santamaria, G. Lopez and P. Williams, "Tire pyrolysis char: Processes, properties, upgrading and applications", *Progress in Energy and Combustion Science*, 93, 101022, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101022>
- [18] R. Shoaiab and Z. Muhammad. "Catalytic Potential of Low-Cost Natural Zeolite and Influence of Various Pretreatments of Biomass On Pyro-Oil Up-Gradation During Co-Pyrolysis with Scrap Rubber Tires", *Energy*, vol. 238, p. 121820, ene. 2022, DOI: 10.1016/j.energy.2021.121820.
- [19] J. Osayi and P. Osifo. "Utilization of Synthesized Zeolite for Improved Properties of Pyrolytic Oil Derived from Used Tire". *International Journal of Chemical Engineering*, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/6149189>
- [20] B. Rijo, A. Soares and L. Wojnicki. "Catalyzed pyrolysis of scrap tires rubber". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1). 2022. DOI: 10.1016/j.jece.2021.107037
- [21] M. Guerrero-Esparza, J. Medina-Valtierra and F. Carrasco-Marín. "Chars from waste tire rubber by catalytic pyrolysis and the statistical analysis of the adsorption of Fe in potable water". *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 36(6), 2017, DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.12652>
- [22] G. Choi, S. Jung, S. Oh and J. Kim. "Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char". *Fuel Processing Technology*, 123, 57–64. 2014.
- [23] C. Zhang, R. Wu, E. Hu, S. Liu and G. Xu. "Coal pyrolysis for high-quality tar and gas in 100 kg fixed bed enhanced with internals". *Energy Fuels* 2014; 28:7294–302. DOI: 10.1021/ef501923f
- [24] D. Leung and C. Wang. "Fluidized-bed gasification of waste tire powders", *Fuel Process Technol*, vol. 84, 175–96, 2003
- [25] J. Martinez, N. Puy, R. Murillo, T. Garcia, M. Navarro and A. Mastral. Waste tyre pyrolysis-A review. *Renew Sustain Energy Rev*, vol. 23, 179–213, 2013
- [26] Vicente Rubi, R., Allaine Dimalibot, P., Hutamares, M., Solatre, S., Ijja Cruzada, K., Olay, J. G., Roque, E. C., Clyde Lopez, E., & Halabaso, E. . Slow pyrolysis of buri palm: Investigation of pyrolysis temperature and residence time effects. *Materials Today: Proceedings*, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.454>
- [27] Laresgoiti MF, Caballero BM, de Marco I, et al. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, 917–34, 2004
- [28] Harsanti, M., Septiyanti, W., & Achmad, F. Zeolite catalytic pyrolysis of waste tire into fuel in gasoline hydrocarbon range. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022. (Vol. 969, No. 1, p. 012030). IOP Publishing.