

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Máster en Energía



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Evaluación de catalizadores de zeolita impregnadas con $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ y activados por campos de radiofrecuencia para la valorización de residuos plásticos

Evaluation of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ impregnated zeolite catalysts activated by radiofrequency fields for valorization of plastic waste

Yamicela Tamayo López

Tutor

Patricia de la Presa Muñoz de Toro

Curso académico 2024-2025

Calificación: 9.9

Agradecimientos

A la Agencia Española de Colaboración Internacional para el Desarrollo (AECID), por haber hecho posible la oportunidad de estudiar en la Universidad Complutense de Madrid, sin su apoyo económico brindado a estudiantes de América Latina y el Caribe este proyecto no hubiese sido posible.

Un agradecimiento muy especial a mi esposo y a mis hijos, por estar siempre presentes cuando más los necesitaba. Gracias por su paciencia y por todo el apoyo durante todo este tiempo.

A mi mamá y a mi hermana, que, aún en la distancia, siempre me dieron aliento y fuerzas para seguir adelante. A mi cuñado Vitaly, motor impulsor de este proyecto.

A mi tutora, Patricia de la Presa, por brindarme la oportunidad de adentrarme en el mundo de las nanopartículas magnéticas, no solo en este trabajo, sino también durante las prácticas en empresa. Junto con José María, me enseñaron, me guiaron y me hicieron descubrir este fascinante mundo de los materiales.

Me siento muy agradecida por haber conocido personas maravillosas, que me ayudaron, me explicaron y estuvieron a mi lado en todo momento. Una de esas personas es Pablo, un joven noble, con muchos valores, siempre dispuesto a ayudar en cualquier circunstancia.

Tampoco puedo dejar de mencionar a Manuel, una persona sencilla y amistosa, quien desde el principio me acompañó paso a paso en los procesos de síntesis. Me enseñó, me explicó, y me ofreció su ayuda en todo momento en la realización de este trabajo.

Gracias a todas las personas del Instituto de Magnetismo Aplicado (IMA) que me abrieron sus puertas durante estos meses y que compartí con ellos. Espero poder retribuir todo lo aprendido. Ya forman parte de mi experiencia profesional.

A todos los compañeros del máster: gracias por compartir esta etapa conmigo y por ser parte de esta gran experiencia que he vivido en este país.

Y, por supuesto, a todos los profesores: felicidades por su trabajo. Sus consejos y enseñanzas han sido invaluable a lo largo del máster.

A todos gracias, gracias, gracias

RESUMEN

Los plásticos son ampliamente utilizados en la vida cotidiana, lo que hace imperativo desarrollar nuevas estrategias para su reciclaje. En este contexto, el reciclaje químico, y en particular el proceso de hidrocrqueo, representa una vía prometedora para convertir residuos plásticos en productos de alto valor añadido. Sin embargo, estos procesos suelen requerir altas temperaturas, con un elevado consumo energético. Este trabajo propone el uso de nanopartículas magnéticas basadas en aleaciones $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ soportadas en matrices de zeolita como catalizadores, capaces de ser activados por campos de radiofrecuencia. Esta estrategia permite calentar de forma localizada los centros activos del catalizador sin necesidad de calentar las paredes del reactor o toda la matriz catalizadora, optimizando así la eficiencia energética del proceso. El objetivo principal fue identificar la aleación $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x = 0.3, 0.5$ y 0.7) óptima para maximizar la temperatura alcanzada. Para ello, se impregnaron zeolitas con distintos precursores de Ni y Co, que luego fueron sometidos a proceso de oxidación y reducción. El material obtenido se caracterizó mediante diversas técnicas como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), magnetometría (SQUID) e hipertermia magnética. Los catalizadores se evaluaron en función de su comportamiento térmico, influenciado por parámetros como el tiempo de homogeneización y la humedad en la zeolita. Los resultados mostraron una temperatura máxima de 215°C para la muestra $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ /zeolita, pero la mayor eficiencia de calentamiento (SAR) de 245 W/g se obtuvo para la muestra $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ /zeolita con un 4 % de humedad. Finalmente, los experimentos de hidrocrqueo en atmósfera de hidrógeno revelaron una disminución en la eficiencia, atribuida a la degradación composicional del catalizador, destacando la importancia de optimizar las condiciones de operación y su estabilidad a lo largo del tiempo.

Palabras claves: nanopartículas magnéticas, catalizador, campos de radiofrecuencia, residuos plásticos, hidrocrqueo

ABSTRACT

Plastics are widely used in everyday life, making it imperative to develop new strategies for their recycling. In this context, chemical recycling, and in particular the hydrocracking process, represents a promising avenue for converting plastic waste into high-value-added products. However, these processes typically require high temperatures and high energy consumption. This work proposes the use of magnetic nanoparticles based on $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ alloys supported on zeolite matrices as catalysts, capable of being activated by radiofrequency fields. This strategy allows localized heating of the catalyst's active centers without the need to heat the reactor walls or the entire catalyst matrix, thus optimizing the energy efficiency of the process. The main objective was to identify the optimal $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ alloy ($x = 0.3, 0.5,$ and 0.7) to maximize the achieved temperature. To this end, zeolites were impregnated with different Ni and Co precursors, which were then subjected to oxidation and reduction processes. The obtained material was characterized using various techniques such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), magnetometry (SQUID), and magnetic hyperthermia. The catalysts were evaluated based on their thermal behavior, influenced by parameters such as homogenization time and zeolite humidity. The results showed a maximum temperature of 215°C for the $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ /zeolite sample, but the highest heating efficiency (SAR) of 245 W/g was obtained for the $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ /zeolite sample with 4 % humidity. Finally, hydrocracking experiments in a hydrogen atmosphere revealed a decrease in efficiency, attributed to the compositional degradation of the catalyst, highlighting the importance of optimizing the operating conditions and its stability over time.

Keywords: magnetic nanoparticles, catalyst, radiofrequency fields, plastic waste, hydrocracking

ÍNDICE	PÁG
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	2
1.2 OBJETIVO	2
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
2.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	3
2.1.1 COMPORTAMIENTOS MAGNÉTICOS: SUPERPARAMAGNETISMO	3
2.1.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS COBALTO-NÍQUEL.....	6
2.1.3 MECANISMO DE RELAJACIÓN EN NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS..	7
2.1.4 HIPERTERMIA MAGNÉTICA	8
2.1.5 TASA DE ABSORCIÓN ESPECÍFICA (SAR)	9
2.2 PROCESO DE HIDROCRAQUEO DE RESIDUOS PLÁSTICOS.....	10
2.2.1 FACTORES QUE AFECTAN EL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS	11
2.3 ZEOLITAS: CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES CATALÍTICAS.....	12
3. MATERIALES Y MÉTODOS	14
3.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	14
3.1.1 SÍNTESIS DE ZEOLITA CON METALES Co-Ni.....	14
3.2 CARACTERIZACIÓN. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	15
3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	16
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	17
3.2.3 MAGNETOMETRÍA.....	18
3.2.4 HIPERTERMIA MAGNÉTICA	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1 MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA	21
4.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS	25
4.3 HIPERTERMIA MAGNÉTICA	28
5. CONCLUSIONES	33
6. TRABAJOS FUTUROS	34
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

LISTADO DE FIGURAS

PÁG

Figura 1. Modelo atómico clásico. Tomado de referencia ^[19]	4
Figura 2. Variación de M vs. H para materiales ferromagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos y superparamagnéticos. Tomado de referencia ^[20]	4
Figura 3. Curva de histéresis de un material ferromagnético mostrando la magnetización de saturación M_s , remanencia M_r , y coercitividad H_c . Tomado de referencia ^[21]	5
Figura 4. Representación de la coercitividad magnética en función del tamaño del diámetro de la partícula. Tomado de referencia ^[13]	6
Figura 5. Representación de los mecanismos de Néel y de Brown. Tomado de referencia ^[24]	8
Figura 6. a) Cadena molecular de hidrocarburos, b) Cadena molecular libres de contaminantes	10
Figura 7. Esquema de la estructura de una zeolita donde se muestran los tetraedros con sus átomos T ^[33]	12
Figura 8. Esquema del proceso de interferencia al incidir un haz de rayos X sobre una estructura cristalina	16
Figura 9. Difractómetro instalado en el Centro de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UCM	17
Figura 10. JEOL JEM-2100 instalado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica.....	18
Figura 11. A) Principio físico de un SQUID b) SQUID instalado en el Instituto de Magnetismo Aplicado de la UCM	19
Figura 12. Equipo de Hipertermia Magnética instalado en el Instituto de Magnetismo Aplicado	20
Figura 13. Difractograma de rayos X para las muestras de Zeolitas con aleaciones Co_xNi_{1-x} en diferentes proporciones	22
Figura 14. Imagen TEM de la aleación Co_xNi_{1-x} soportadas en zeolitas de las muestras Z4-50/50 y Z20-50-50-II.....	24
Figura 15. Imagen TEM con diferentes proporciones de Co_xNi_{1-x} en matriz de zeolita	25
Figura 16. Dependencia del campo magnético con la magnetización a 5 K.....	26
Figura 17. Dependencia del campo magnético con la magnetización a 300 K.....	27
Figura 18. Curvas ZFC-FC para un campo aplicado de 100 Oe	28
Figura 19. Curvas de calentamiento de las NPMs con la matriz de zeolita	29
Figura 20. SAR para NPMs de Co_xNi_{1-x} en matriz de zeolita	30
Figura 21. A) Comparación de muestras a temperatura ambiente y en una campana al vacío con temperatura de 45°C, B) Comprobación de la reproducibilidad de las muestras.....	30

Figura 22. Configuración del reactor para el proceso de hidrocraqueo	31
Figura 23. Simulación del proceso de hidrocraqueo para la muestra Z20-70/30-II.....	32
Figura 24. Curvas de calentamiento en función del periodo transcurrido de la muestra Z20-70/30-II, A, B, C muestras en polvo y D muestra en pastilla.....	32

LISTADO DE TABLAS

PÁG

Tabla 1. Propiedades magnéticas de níquel y cobalto.....	7
Tabla 2. Muestras obtenidas tras la síntesis de zeolita con las NPMs Co-Ni	15
Tabla 3. Características de las fases cristalinas.....	22
Tabla 4. Composición elemental de las muestras obtenidas	23
Tabla 5. Tamaño promedio de las NPMs en matriz de zeolitas.....	25
Tabla 6. Propiedades magnéticas de las muestras.....	27

1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos son materiales de gran valor y utilidad para la industria, la economía y la sociedad en general. Su producción ha crecido significativamente desde 1950, pasando de 2 a 380 millones de toneladas ^[1]. Paralelamente, el consumo global de plásticos se ha multiplicado por 20 en los últimos 50 años, y se estima que podría duplicarse para 2034 ^[2]. Muchos de los productos fabricados con estos materiales presentan un ciclo de vida corto, lo que contribuye a un crecimiento exponencial de los residuos plásticos. Por ello, resulta imperativo implementar nuevas estrategias para su reutilización, promoviendo soluciones sostenibles desde el punto de vista ambiental, social y económico.

Los plásticos son derivados del petróleo, un recurso no renovable y limitado con un alto poder calorífico. Se clasifican principalmente en poliestireno (PS), polietileno de baja densidad (PEBD) y de alta densidad (PEAD), policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), y politereftalato de etileno (PET) ^[3]. Una de las principales estrategias para mitigar su impacto ambiental es el reciclaje, entendido como la transformación de los residuos en nuevos productos, materiales o sustancias, dependiendo de su finalidad. En este sentido, existen diferentes métodos de reciclaje, entre los que destacan el reciclaje mecánico y la incineración, aunque ambos presentan limitaciones.

El reciclaje mecánico, si bien es una opción viable, no es aplicable a todos los tipos de plásticos, ya que requiere una separación y clasificación eficiente de los residuos. Por otro lado, la incineración genera emisiones de gases tóxicos que afectan al medio ambiente. En este contexto, el reciclaje químico se perfila como una alternativa prometedora. Aunque aún en fase de investigación y desarrollo, esta tecnología incipiente abre nuevas posibilidades de gestión de residuos, complementando al reciclado mecánico.

Actualmente, estas tecnologías tienen escasa implantación industrial en España, como también ocurre en otros países europeos. Sin embargo, el creciente interés de empresas en desarrollar proyectos de I+D permite augurar un importante crecimiento del reciclaje químico en los próximos años. De hecho, España ha sido el primer país de la Unión Europea en incluir el reciclaje químico en un marco legislativo (Ley de Residuos y Suelos Contaminados para una Economía Circular) y en aprobar una proposición no de ley para promover el uso de productos valorizados mediante procesos de reciclaje químico de plásticos. Esto representa un primer paso hacia la expansión de estas tecnologías y la atracción de inversiones productivas en el país ^[4].

Uno de los procesos tecnológicos innovadores dentro del reciclaje químico (reciclado molecular) es el hidrocrqueo, definido según la norma ISO 15270:2008^[5] como la conversión de residuos plásticos en monómeros o materias con alto valor añadido mediante craqueo catalítico. Este proceso se realiza bajo condiciones de alta presión y temperatura, generando compuestos más ligeros y con bajo contenido de azufre ^[6].

La eficiencia del proceso depende de diversos factores, como el tipo de catalizador, el modo de operación del reactor, y los parámetros del proceso, los cuales pueden ser ajustados para su optimización. Hasta ahora, la zeolita, especialmente ZSM-5 su nombre comercial, ha sido el catalizador más utilizado debido a su alta actividad de craqueo, su coste relativamente bajo, y su disponibilidad comercial ^[7].

Recientemente, varias investigaciones han explorado esta mejora mediante el uso de nanopartículas magnéticas (NPMs), como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), níquel (Ni) y cobalto (Co), impregnadas en zeolitas. Estudios previos han demostrado que las zeolitas dopadas con níquel y cobalto permiten el calentamiento por inducción magnética bajo campos de radiofrecuencia, facilitando la generación de calor directamente en los centros activos del catalizador y mejorando así la eficiencia del proceso. Este enfoque ha sido investigado por Morales ^[8] y Muñoz ^[9], con resultados prometedores al emplear diferentes combinaciones de nanopartículas (NPs) como fuentes de calor en la conversión catalítica.

Además, las NPs de Ni y Co impregnadas en soportes catalíticos se utilizan también para inducir reacciones químicas, como la reacción de reformado de metano con vapor (SMR por sus siglas en inglés), siendo un proceso fundamental para la producción de hidrógeno, ya que permite obtener gas de síntesis a partir de hidrocarburos [10]. En este contexto, la generación instantánea de calor localizado directamente en el sitio químicamente activo, mediante el calentamiento inducido de campos magnéticos alternos de alta frecuencia, reduce considerablemente la energía requerida desde fuentes externas.

Las NPs han despertado un gran interés en diversos campos, gracias a su reducido tamaño, pueden desplazarse a través del sistema circulatorio y alcanzar órganos o tejidos específicos, siendo particularmente útiles en biomedicina y biotecnología. En el ámbito de la oncología, por ejemplo, se utilizan en la terapia del cáncer, donde la aplicación de un campo magnético genera un calentamiento localizado que permite destruir las células tumorales sin afectar los tejidos sanos [11].

1.1 JUSTIFICACIÓN

El calentamiento por inducción mediante NPMs ofrece ventajas notables en términos de intensificación de procesos y eficiencia energética. Esta tecnología podría resolver los problemas asociados a la ineficiencia en la transferencia de energía y la disipación de calor. En particular, el uso de NPMs en procesos de hidrocrackeo permitiría localizar la fuente de calor en los centros activos del catalizador, sin necesidad de calentar las paredes del reactor. Esto supondría una reducción significativa en los consumos energéticos en comparación con los métodos tradicionales de calentamiento.

El desarrollo de nuevos materiales con aleaciones metálicas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, sentarán las bases para el desarrollo de catalizadores eficientes, activables mediante campos de radiofrecuencia y evaluables por su comportamiento térmico. Este Trabajo de Fin de Máster (TFM) se enmarca en las investigaciones realizadas en el Instituto de Magnetismo Aplicado y está asociado al proyecto de I+D TED2021-129688B-C21, titulado *"Reciclaje de residuos plásticos mediante campos de radiofrecuencia y nanopartículas magnéticas"*.

1.2 OBJETIVO

Diseñar un sistema multifuncional conformado por zeolitas y nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ apto para la conversión de plásticos en valores agregados utilizando el calentamiento inductivo bajo campos de radiofrecuencia.

Para ello se explorarán distintas síntesis para obtener las nanopartículas de aleaciones metálicas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ en las zeolitas, con $x=0.3, 0.5$ y 0.7 . Se hará un estudio sistemático de estas síntesis y los materiales serán caracterizados mediante diversas técnicas, como la difracción de rayos X (X-Ray Diffraction (XRD)), microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy (TEM)), espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (X-ray Energy-Dispersive Spectroscopy (XEDS)), magnetometría (Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)), e hipertermia magnética. Dadas las propiedades magnéticas de estos materiales (alta imanación, alta temperatura de Curie, entre otras) se espera que puedan suministrar cantidades significativas de energía térmica incluso a altas temperaturas. El objetivo final es encontrar la aleación óptima de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ que permita llegar a la máxima temperatura posible.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Los nanomateriales se caracterizan por presentar, al menos en una de sus dimensiones, tamaños en el orden de los nanómetros (1×10^{-9} m). Entre ellos, se encuentran las NPs, definidas por tener un diámetro igual o inferior a 100 nm. Estas poseen una elevada relación área superficial/volumen, lo que mejora propiedades como la transferencia de masa y calor, en comparación con los mismos materiales a gran escala^[12]. Además, exhiben propiedades únicas que las hacen adecuadas para múltiples aplicaciones tecnológicas, como catálisis^[3], biomedicina^[13], resonancia magnética^[14], almacenamiento de datos, remediación ambiental, nanofluidos, filtros ópticos y sensores.

2.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Las NPMs pueden ser controladas mediante campos magnéticos externos. Generalmente están compuestas por metales ferromagnéticos como hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) o sus aleaciones. Una propiedad destacada de estas partículas es su capacidad para disipar energía en forma de calor bajo la influencia de campos magnéticos alternos, llegando a alcanzar potencias altas en condiciones óptimas^[15]. Esta disipación energética se produce principalmente debido a pérdidas por histéresis magnética, junto con mecanismos de relajación como el Browniano^[16] y el de Néel^[17].

Actualmente, las NPMs son objeto de creciente interés científico y tecnológico, debido a sus propiedades emergentes derivadas de su tamaño nanométrico y su capacidad de ser funcionalizadas o soportadas en diversas matrices, como zeolitas, para aplicaciones catalíticas.

Existen dos estrategias principales para la síntesis de estas nanopartículas^[18]:

1. Método Top-down: Se parte de materiales masivos que se reducen mecánica o químicamente hasta alcanzar dimensiones nanométricas.
2. Método Bottom-up: Se ensamblan átomos o moléculas para formar nanopartículas mediante procesos controlados que favorecen el crecimiento nucleado, ya sea en forma cristalina o amorfa.

La síntesis controlada es fundamental para ajustar parámetros como el tamaño, la morfología, la cristalinidad y las propiedades magnéticas, todos cruciales para su aplicación en catalizadores activados por radiofrecuencia.

2.1.1 COMPORTAMIENTOS MAGNÉTICOS: SUPERPARAMAGNETISMO

La mayoría de las propiedades magnéticas de los materiales están determinadas por la configuración electrónica de los átomos que los componen. Solo los electrones desapareados en capas incompletas contribuyen significativamente al momento magnético atómico. El momento magnético de un electrón μ es proporcional a su momento angular L , pero, debido a la carga negativa del electrón, los vectores $\vec{\mu}$ y \vec{L} apuntan en direcciones opuestas, como se observa en la Figura 1.

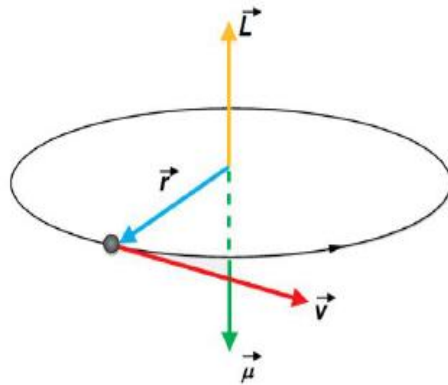


Figura 1. Modelo atómico clásico. Tomado de referencia [19]

Además, debido a su espín, los electrones poseen un momento magnético denominado momento magnético de espín (μ_{spin}) [19]. Paralelamente, el movimiento orbital de los electrones alrededor del núcleo genera el llamado momento orbital (μ_{orb}). Así, el momento magnético total de un átomo resulta de la suma vectorial de ambas componentes, y se representa mediante el vector \vec{M} . El comportamiento magnético de un material depende de la respuesta de \vec{M} frente a un campo magnético externo \vec{H} , así como los factores como la temperatura o el tiempo.

La magnetización \vec{M} representa el momento magnético dipolar por unidad de volumen. La relación entre \vec{M} y la del campo magnético aplicado \vec{H} se expresa mediante la siguiente ecuación 1.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \text{Ec.1}$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética del material, que cuantifica la facilidad con la que puede ser magnetizado.

La alineación de los espines electrónicos (paralela o antiparalela) dentro de la red cristalina determina la respuesta macroscópica del material, clasificándolos como diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos o ferrimagnéticos. En la Figura 2 se muestra esquemáticamente el ordenamiento de los momentos magnéticos para cada uno de estos materiales, así como la respuesta de magnetización a un campo magnético externo [20].

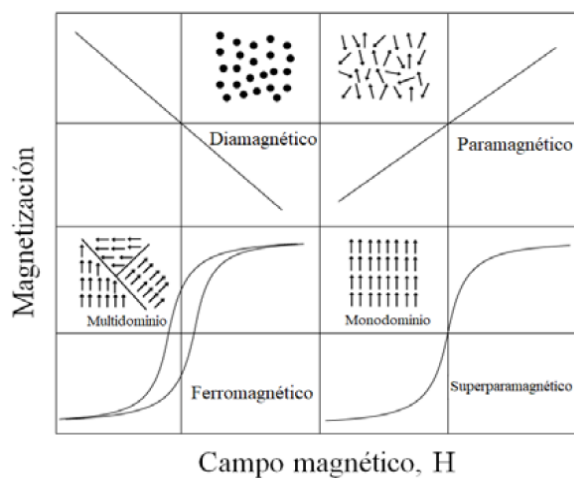


Figura 2. Variación de M vs. H para materiales ferromagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos y superparamagnéticos. Tomado de referencia [20]

Los materiales ferromagnéticos, como el Fe, Co, Ni y otros, se caracterizan por un ordenamiento paralelo de todos sus momentos magnéticos. Estos materiales están formados por dominios magnéticos, regiones internas separadas por paredes de dominio, de manera que todos los momentos magnéticos en un dominio están alineados en la misma dirección y sentido, independientemente de que esta dirección pueda cambiar de un dominio a otro [21].

Al someter un material ferromagnético a un campo magnético externo, los dominios tienden a alinearse con éste, de forma que aquellos dominios en que los momentos magnéticos están orientados en el mismo sentido y dirección que el aplicado, aumentan su tamaño mientras que los otros disminuyen. Si el campo es lo suficientemente intenso, estos últimos desaparecen, dando lugar al final a un monodominio. Cuando la magnetización de este dominio es totalmente paralela al campo magnético se dice que la magnetización ha alcanzado la saturación.

Una característica distintiva de los materiales ferromagnéticos es que presentan histéresis, es decir, una vez alcanzada cierta magnetización, si el campo magnético se invierte, la curva M vs H no se recorre por el mismo camino. Al eliminar el campo magnético, la magnetización no es cero (como en el estado inicial), sino que tiene un cierto valor conocido como magnetización remanente M_r . Para llevar la magnetización a cero es necesario aplicar un campo en sentido opuesto denominado campo coercitivo (H_c).

Este comportamiento da lugar al ciclo de histéresis, caracterizado por la magnetización de saturación M_s , la remanencia M_r y la coercitividad H_c que son características del material y dependen de propiedades como la interacción entre momentos magnéticos, la estructura de dominios, y la anisotropía. Un ejemplo de ciclo de histéresis se presenta en la Figura 3. El área bajo la curva representa la relación de trabajo y la energía invertida en el proceso de magnetización y es un comportamiento característico de cada material. Los materiales ferromagnéticos dejan de serlo a una cierta temperatura que se conoce como temperatura de Curie, por encima de la cual pasan a estado paramagnético [21].

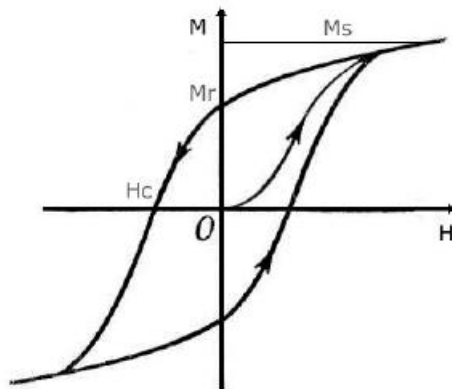


Figura 3. Curva de histéresis de un material ferromagnético mostrando la magnetización de saturación M_s , remanencia M_r , y coercitividad H_c . Tomado de referencia [21]

Estos comportamientos magnéticos son los más comunes en materiales a escala macroscópica, sin embargo, al reducir las dimensiones del material, muchos materiales ferromagnéticos adquieren un comportamiento superparamagnético, perdiendo la histéresis a temperaturas elevadas [13]. Esto ocurre cuando el diámetro de la partícula es menor que el tamaño de un monodominio, dimensión que es característica de cada material. A medida que el tamaño de partícula disminuye la coercitividad también se reduce hasta llegar a ser nula. La Figura 4 muestra una gráfica de la coercitividad en función del diámetro de las partículas.

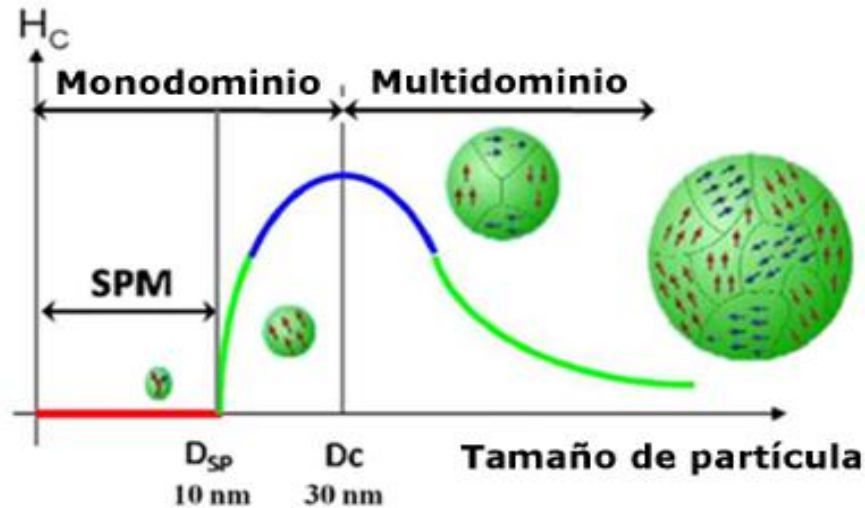


Figura 4. Representación de la coercitividad magnética en función del tamaño del diámetro de la partícula. Tomado de referencia [13]

Esta disminución de la coercitividad se debe a la reducción de la energía de anisotropía magnética, proporcional al producto de la constante de anisotropía K_a y el volumen V de la nanopartícula. Si se asume anisotropía uniaxial [22], la energía de anisotropía se describe mediante la ecuación 2.

$$E_a(\theta) = K_a V \sin^2(\theta) \quad Ec.2$$

donde θ es el ángulo entre la dirección preferencial (eje de anisotropía) y el momento magnético de la partícula.

Si el sistema se encuentra a una temperatura a la cual la energía térmica es mayor que la altura de la barrera, las nanopartículas fluctúan constantemente entre los dos posibles estados, de manera que la magnetización total del sistema es cero. Por ello se dice que las nanopartículas se encuentran en estado superparamagnético [17]. Si, por el contrario, la energía térmica es menor, las nanopartículas están en un estado u otro y se dice que están bloqueadas. En esta situación sí se observa magnetización en el sistema y la curva M vs H es como la curva típica de un ferromagnético (Figura 3). En estado superparamagnético la curva de magnetización frente al campo no presenta remanencia ni coercitividad.

2.1.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS COBALTO-NÍQUEL

El Co y el Ni son elementos metálicos de transición que exhiben un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente. Esta propiedad implica que, al someterse a un campo magnético externo, sus dominios magnéticos tienden a alinearse, aumentando así la magnetización del material. Gracias a estas características, ambos metales son ampliamente utilizados en aplicaciones industriales, como la fabricación de imanes, núcleos de transformadores y otros dispositivos magnéticos.

Dos parámetros claves para describir su comportamiento magnético son la temperatura de Curie (T_c) y la permeabilidad magnética relativa (μ_r). A continuación, en la Tabla 1, se presentan estos valores que caracterizan a estos elementos:

Metales	Temperatura de Curie T_c (°C)	Permeabilidad magnética relativa μ_r
Níquel	353.85	600
Cobalto	1114.85	250

Tabla 1. Propiedades magnéticas de níquel y cobalto

La aleación de Co_xNi_{1-x} formada principalmente por Co y Ni, en diferentes proporciones, es conocida por sus propiedades magnéticas excepcionales, que la hacen útil en diversas aplicaciones tecnológicas y de ingeniería.

La combinación de estos metales da lugar a una aleación cuyas propiedades magnéticas dependen directamente de la proporción de cada elemento. Las composiciones más comunes son de 50 % de Co y 50 % de Ni, aunque también existen aleaciones con mayor concentración de uno u otro metal. La estructura cristalina de la aleación puede ser cúbica centrada en las caras (FCC) o hexagonal (HCP), dependiendo de la composición exacta. La estructura de la aleación influye en la dirección e intensidad del comportamiento magnético.

Además, presenta una alta saturación magnética atribuida a los momentos magnéticos de los átomos de Co y Ni. La magnetización de la aleación varía con la proporción de ambos elementos, siendo la saturación más alta cuando ambos metales están presentes en proporciones equilibradas (aproximadamente 50 %-50 %). Las aleaciones de Co_xNi_{1-x} pueden presentar una curva de magnetización que se caracteriza por una alta imanación remanente y una alta coercitividad, lo que significa que retienen su magnetización incluso después de eliminar el campo magnético externo. Esta característica es especialmente útil en aplicaciones que requieren materiales con alta retención magnética, como los imanes permanentes.

La coercitividad es una medida de la resistencia de un material a ser desmagnetizado. Las aleaciones de Co_xNi_{1-x} tienen una alta coercitividad, lo que las hace ideales para aplicaciones donde se requiere estabilidad magnética, como en dispositivos electrónicos de alta precisión y sistemas de almacenamiento de energía magnética. Además, la temperatura de Curie de la aleación Co_xNi_{1-x} es relativamente alta (alrededor de 360°C para una aleación con 50 % de cada metal), lo que significa que puede mantener sus propiedades magnéticas a temperaturas más altas que otros materiales ferromagnéticos como el hierro. Esta característica es útil en aplicaciones de alta temperatura como por ejemplo el proceso de hidrocraqueo [23].

Gracias a estas propiedades, las aleaciones de Co_xNi_{1-x} se utilizan ampliamente en la fabricación de imanes permanentes, donde se requiere un campo magnético estable y potente, así como en motores eléctricos y generadores. También se emplean en dispositivos de grabación magnética, como cintas y discos duros, y en componentes electrónicos de alta frecuencia, como transformadores y bobinas, debido a su alta permeabilidad magnética.

En resumen, la aleación Co_xNi_{1-x} es altamente apreciada en aplicaciones donde se requieren materiales con una fuerte magnetización, alta coercitividad y estabilidad térmica.

2.1.3 MECANISMO DE RELAJACIÓN EN NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

En un conjunto de NPMs con anisotropía uniaxial que inicialmente presenta una cierta magnetización inducida por la aplicación de un campo magnético H a una temperatura T , la magnetización tiende a decaer cuando el campo aplicado se reduce a cero. Este fenómeno ocurre debido a la agitación térmica, la cual puede inducir la inversión del momento magnético de las partículas hasta alcanzar un estado de magnetización nula.

Este proceso se describe mediante el modelo de Néel-Arrhenius, donde el tiempo característico de relajación, conocido como tiempo de relajación de Néel [17], está dado por la expresión:

$$\tau = \tau_N = \tau_0 e^{\frac{K_{eff}V}{K_B T}} \quad Ec.3$$

Donde K_B es la constante de Boltzman, τ_0 es una constante cuyo valor es aproximadamente 10^{-9} segundos, K_{eff} es la constante de anisotropía efectiva, V es el volumen de la nanopartícula, T es la temperatura absoluta.

La exponencial en esta ecuación 3 representa la probabilidad de que una partícula disponga de la energía térmica suficiente para superar la barrera de energía asociada a la anisotropía, provocando así la inversión del momento magnético. Es importante señalar que este mecanismo implica únicamente un cambio en la dirección del momento magnético sin que exista una rotación física de la nanopartícula [24], como se muestra en la Figura 5.

Por otro lado, si las NPs están suspendidas en un medio líquido, pueden experimentar una

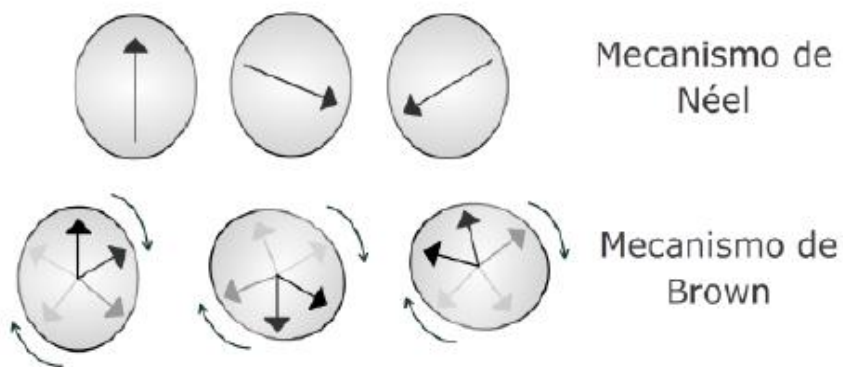


Figura 5. Representación de los mecanismos de Néel y de Brown. Tomado de referencia [24]

relajación de Brown [16], donde la magnetización cambia de orientación debido a la rotación física de la partícula en el fluido. Sin embargo, en el presente trabajo, este tipo de relajación no está presente, ya que el catalizador compuesto por NPs metálicas soportadas en zeolitas se encuentra en medio sólido.

Ambos mecanismos de relajación son cruciales para entender el comportamiento dinámico de las NPs bajo campos magnéticos alternos, como en aplicaciones de hipertermia magnética, donde la eficiencia en la absorción de energía depende directamente de estos procesos.

2.1.4 HIPERTERMIA MAGNÉTICA

La hipertermia magnética, tradicionalmente empleada en el ámbito biomédico, es un tratamiento dirigido que se basa en el calentamiento localizado mediante la aplicación de campos magnéticos alternos, debido a la disipación de calor que experimentan los materiales ferromagnéticos bajo su influencia. En este contexto, las NPMs tienen la función de transformar, la energía del campo magnético alterno en calor localizado. El objetivo en aplicaciones biomédicas es elevar la temperatura de los tejidos cancerosos a rangos de $41-46^{\circ}\text{C}$ lo cual puede inducir la muerte celular selectiva [24].

Este mecanismo térmico se produce a partir de pérdidas energéticas asociadas a la relajación magnética de Néel y Brown, así como a la histéresis magnética, cuando las NPs están bajo un campo aplicado.

Recientemente este principio físico ha comenzado a explorarse en aplicaciones termoquímicas, como el tratamiento de residuos plásticos. En este ámbito, el uso de NPs metálicas soportadas sobre materiales porosos, como las zeolitas, representa una estrategia eficaz para inducir una

degradación térmica localizada y controlada de los polímeros. La interacción del campo de radiofrecuencia con las NPs genera un calentamiento in situ capaz de alcanzar temperaturas elevadas en poco intervalo de tiempo, suficientes para iniciar el proceso de hidrocraqueo, sin necesidad de calentar todo el volumen del reactor [8].

El soporte zeolítico, además de conferir estabilidad estructural y térmica a las nanopartículas, actúa como fase activa adicional, promoviendo reacciones de craqueo por su acidez y estructura porosa. Esta sinergia entre el calentamiento localizado por hipertermia magnética y la actividad catalítica de la zeolita permite diseñar sistemas energéticamente eficientes y selectivos para la conversión de residuos plásticos en productos de valor añadido, como hidrocarburos líquidos y gases combustibles.

2.1.5 TASA DE ABSORCIÓN ESPECÍFICA (SAR)

Cuando las NPMs se exponen a un campo magnético alterno, absorben energía que luego es liberada al medio circundante en forma de calor. Una manera de cuantificar la eficiencia de calentamiento de estas NPMs es mediante la Tasa de Absorción Específica (*Specific Absorption Rate (SAR)*), que típicamente se reporta en W/g [8].

Las NPMs absorben esta energía a través de dos mecanismos principales: pérdidas por histéresis y pérdidas de relajación. Las pérdidas por histéresis ocurren en NPMs suficientemente grandes como para contener múltiples dominios magnéticos; la energía absorbida corresponde al área del ciclo de histéresis generado por la respuesta de la magnetización ante el campo magnético alterno aplicado. A medida que el tamaño de las partículas disminuye, los mecanismos dominantes son la relajación Néel y la relajación Brown.

A partir del aumento de temperatura ΔT de una masa conocida de NPMs durante un intervalo de tiempo Δt , el SAR puede expresarse mediante la ecuación 4.

$$SAR = \frac{C_z}{C_{NPMs}} \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad Ec. 4$$

donde C_z es la capacidad calorífica específica de la zeolita, C_{NPMs} es la concentración en masa de las NPs del sistema, $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ es la pendiente inicial de la curva de calentamiento.

La capacidad calorífica específica de la H-ZSM-5 se ha reportado entre 0.8-1.0 kJ/kgK [25] se evaluará la eficiencia térmica del proceso a partir del SAR en función de la masa magnética presente en las zeolitas y la masa total (zeolita+NPMs) quedando de la siguiente manera:

$$SAR = C_z \left(\frac{m_{Total}}{m_{magnética}} \right) \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad Ec. 5$$

Para determinar el término $\frac{\Delta T}{\Delta t}$, se asume un modelo adiabático ideal, sin transferencia de calor en el entorno. Sin embargo, en condiciones reales, siempre existen pérdidas térmicas. Para corregir este efecto, se realiza un ajuste teórico de tipo exponencial a la curva de enfriamiento, registrada una vez apagado el campo magnético. Esta curva caracteriza la pérdida de calor hacia el medio ambiente y se ajusta mediante la siguiente expresión:

$$y = y_0 + Ae^{-x/t} \quad Ec.6$$

A partir de esta función se obtienen los coeficientes y_0 y t , y se calcula la derivada temporal dT/dt de la curva de calentamiento total, luego se corrige la derivada restando la pérdida de calor con el entorno quedando de la forma de la ecuación 7.

$$Z = \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\Delta T - y_0}{t} \right) \quad \text{Ec.7}$$

Donde Z sería la derivada corregida y T la temperatura registrada durante el calentamiento. Luego se integra Z para retornar a la escala de real de temperaturas obteniendo un comportamiento lineal donde la pendiente representa el valor de $\frac{\Delta T}{\Delta t}$, el cual es usado para el cálculo del SAR sin tener la influencia de las pérdidas térmicas.

2.2 PROCESO DE HIDROCRAQUEO DE RESIDUOS PLÁSTICOS

El reciclaje químico consiste en la descomposición de los polímeros plásticos en sus unidades básicas (monómeros u otros productos químicos útiles) mediante procesos termoquímicos o catalíticos. A diferencia del reciclaje mecánico, que simplemente tritura y refunde el plástico, el reciclaje químico permite tratar residuos heterogéneos o degradados, obteniendo productos de alto valor añadido. Entre las rutas más estudiadas se encuentran la pirólisis, la gasificación, la solvólisis y el hidrocraqueo, siendo este último especialmente prometedor por su capacidad para producir fracciones hidrocarbonadas limpias en presencia de hidrógeno destacándose como una opción viable para la valorización de plásticos [6].

Este proceso se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, bajo altas presiones (100 bares) y temperaturas elevadas (400-500°C), utilizando catalizadores bifuncionales convencionales que combinan una fase metálica activa y un soporte sólido ácido. La función de craqueo es proporcionada por el soporte ácido del catalizador, mientras que la función de hidrogenación es atribuida a los metales activos, como zeolitas impregnadas con metales de transición [26].

El objetivo del hidrocraqueo es descomponer polímeros en presencia de hidrógeno transformándolos en fracciones más ligeras y útiles. En la Figura 6a se muestra un ejemplo de una molécula de hidrocarburo, la cual puede contener enlaces dobles o triples, que son enlaces más débiles siendo los enlaces simples más resistentes. Durante el proceso, estos enlaces débiles pueden romperse permitiendo el ingreso de compuestos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y compuestos órgano metálico. El proceso consiste en aplicar altas presiones de H_2 y temperatura en presencia de un catalizador que rompa esos enlaces, la presencia del hidrógeno lleva a la hidrogenación de los compuestos a sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoníaco (NH_3) que son eliminados quedando una cadena hidrocarbonada simple sin contaminantes (Figura 6b), De esta manera, los residuos plásticos se transforman en fracciones más ligeras y limpias que pueden emplearse como combustibles o materias primas para la industria petroquímica, predominando los hidrocarburos parafínicos, tales como metano, etano, propano, pentano, entre otros [27].

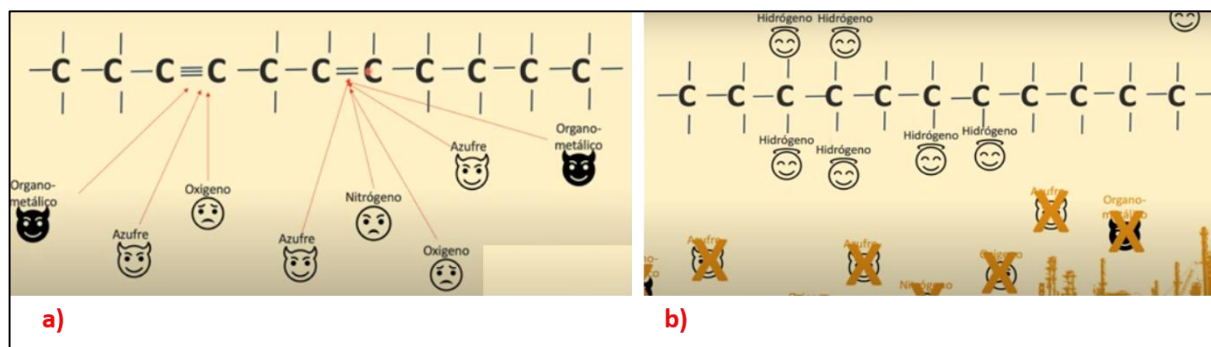


Figura 6. a) Cadena molecular de hidrocarburos, b) Cadena molecular libres de contaminantes

En los primeros estudios sobre el craqueo de plásticos, se emplearon catalizadores amorfos

como sílice-alúmina, los cuales permitieron operar a temperaturas más bajas que el craqueo térmico, aunque con limitaciones en la calidad del producto ^[28]. Investigaciones posteriores demostraron que estos materiales presentaban menor actividad catalítica y generaban productos de bajo valor agregado, en comparación con catalizadores más estructurados como zeolitas o materiales mesoporosos ^[29]. Estas mejoras se atribuyen a la mayor acidez y superficie específica de las zeolitas, lo que favorece la eficiencia del proceso de craqueo catalítico.

Por otra parte, la catálisis basada en metales de transición resulta muy atractiva debido a su amplia aplicabilidad en reacciones de oxidación e hidrogenación bajo condiciones moderadas de presión y temperatura. En particular, estos metales deben emplearse en forma de NPs para maximizar la superficie de contacto y, por ende, su actividad catalítica. Sin embargo, debido a su inestabilidad, es necesario anclarlos a superficies soporte, como las zeolitas ^[30].

2.2.1 FACTORES QUE AFECTAN EL HIDROCRAQUEO DE PLÁSTICOS

a) Tipo de plástico alimentado

Los polímeros presentan diferentes estructuras químicas, lo que influye en la forma en que se rompen las cadenas durante el proceso de hidrocraqueo. Además, se generan productos intermedios específicos que pueden inducir a reacciones secundarias, las cuales también dependen del tipo de plástico tratado ^[31].

b) Temperatura

La temperatura es un factor determinante, su aumento favorece la ruptura de enlaces poliméricos, acelerando la degradación térmica y promoviendo reacciones secundarias como el craqueo, la aromatización y la isomerización ^[31].

c) Presión de hidrógeno (H₂)

Una mayor presión de hidrógeno favorece tanto la ruptura del polímero como las reacciones de hidrogenación de olefinas y compuestos aromáticos, mejorando la estabilidad de los productos obtenidos ^[31].

d) Cantidad de catalizador

El aumento en la cantidad de catalizador, dentro de los rangos estudiados, mejora la velocidad de las reacciones involucradas en el proceso, incluyendo la hidrogenación y el craqueo catalítico ^[31].

e) Tiempo de reacción

Un mayor tiempo de reacción permite una mayor conversión de reactivos, sin embargo, más allá de un punto óptimo, el rendimiento en productos líquidos disminuye, y aumenta la formación de gases, reduciendo el interés comercial del proceso ^[31].

f) Tipo de soporte catalítico

Soportes con propiedades ácidas, como zeolitas y óxidos mixtos, promueven la ruptura de enlaces C–C, la formación de compuestos aromáticos y, en algunos casos, la generación de coque. Estos soportes mejoran la actividad y selectividad del catalizador ^[31].

g) Tipo de metal activo

Diversos metales han demostrado efectividad en el hidrocrqueo de plásticos. Se destacan el cobalto (Co) [32], el níquel Ni y el molibdeno (Mo) sulfatados [32], así como el platino (Pt) [31], todos ellos capaces de catalizar reacciones de hidrogenación y craqueo.

2.3 ZEOLITAS: CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES CATALÍTICAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura tridimensional compuesta por tetraedros SiO_4 y AlO_4^- , en los cuales los átomos de silicio y aluminio (átomos T) se encuentran en el centro, y los átomos de oxígeno O se ubican en los vértices (Figura 7). Estos tetraedros están enlazados a través de sus átomos de oxígeno, generando estructuras poliédricas que se organizan en configuraciones secundarias más complejas.

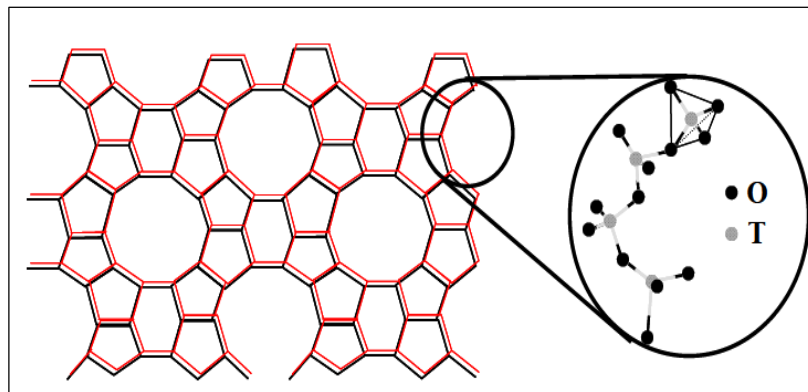


Figura 7. Esquema de la estructura de una zeolita donde se muestran los tetraedros con sus átomos T [33]

Dependiendo de la forma de coordinación de los tetraedros y de la relación Si/Al, se originan diferentes tipos de zeolitas. Durante este proceso estructural, se forman cavidades y canales de tamaños bien definidos, interconectados mediante aberturas o poros de dimensiones constantes [34]. Estas propiedades les confieren una selectividad molecular única, permitiendo la adsorción y transformación de moléculas específicas según su tamaño y forma.

Las zeolitas representan aproximadamente el 95 % de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica a nivel mundial [34]. Este amplio uso se debe a su estructura microporosa, composición química adaptable, y la facilidad de intercambio iónico con cationes compensadores de carga. Estas características las hacen ideales para una variedad de procesos catalíticos, como el craqueo catalítico, hidrocrqueo, isomerización e hidrodeshidrogenación, así como en reacciones orientadas a la obtención de productos químicos de alto valor añadido [35].

Entre las zeolitas comerciales, la ZSM-5 destaca por su elevada acidez, selectividad y resistencia térmica, así como por su sistema de poros tridimensionales que facilita la difusión molecular. Estas propiedades la convierten en una candidata idónea para la conversión catalítica de plásticos. Cuando se emplea en conjunto con NPs metálicas, como las aleaciones de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, se ha observado una mejora en la actividad catalítica, posiblemente debido a una mejor dispersión de las NPs dentro de los canales de la zeolita, lo que incrementa su interacción con los reactivos.

En el campo de la ciencia de materiales, las NPMs a base de aleaciones de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, han sido ampliamente investigadas por su capacidad para formar sistemas catalíticos híbridos cuando se integran en matrices de zeolita. Diversos estudios reportan que, al reducir el tamaño de las

partículas hasta el rango nanométrico, se incrementa la relación superficie-volumen, lo que expone un mayor número de átomos activos a la reacción. Esto resulta en una mayor reactividad catalítica ^[36].

Estas combinaciones zeolita/NPs no solo mejoran el rendimiento catalítico, sino que también pueden ser activadas por campos de radiofrecuencia, lo que introduce nuevas rutas para el calentamiento localizado del catalizador mediante fenómenos como la hipertermia magnética, optimizando así el proceso de hidrocraqueo de residuos plásticos ^[8].

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para obtener el material de las NPs de Ni y Co impregnadas en los microcanales de las zeolitas se ha seguido el método de impregnación húmeda [37] seguido de un tratamiento térmico para formar las NPs para diferentes proporciones $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, siendo x el porcentaje en moles magnéticos en la muestra ($x= 30 \%, 50 \%, 70\%$). Este soporte aumenta la eficiencia catalítica en el proceso de hidrocrackeo, preserva las propiedades físico-químicas, controla el tamaño, mejora la dispersión, mantiene la morfología y reduce la oxidación.

3.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

El soporte utilizado en todas las síntesis fue la zeolita comercial ZSM-5 [38], con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23. Presenta un alto porcentaje de aluminio y su catión estabilizador es NH_4^+ . Esta relación molar es interesante para el estudio debido a que el aluminio constituye el centro catalítico. La muestra se almacenó en un desecador en vacío a 60°C hasta el momento de su pesada para la síntesis.

3.1.1 SÍNTESIS DE ZEOLITA CON METALES Co-Ni

De acuerdo con el protocolo del IMA, en la síntesis se realizaron varias combinaciones con el fin de obtener el catalizador óptimo para el proceso de hidrocrackeo de residuos plásticos. Se realizó la síntesis para un 4 % de humedad de la zeolita ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \% \cdot m_{\text{zeo}}$) con los precursores cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y posteriormente se sintetizó para un 20 % de humedad ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \% \cdot m_{\text{zeo}}$) siendo los precursores metálicos nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Todos los precursores son sales solubles en agua.

Se pesó 1 g de zeolita ZSM-5 y se determinó la cantidad máxima de iones metálicos (Co, Ni) que esta podía absorber, siguiendo la ecuación 8:

$$m_{total} = m_{zeo} \left[\frac{h\% C_s}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} 1000} \right] \frac{[M_{m(\text{comp_Niquel})} r + M_{m(\text{comp_cobalto})}]}{(r+1)} \quad \text{Ec.8}$$

Donde m_{zeo} es la masa de la zeolita, $h\%$ es el porcentaje de humedad que absorbe la zeolita, M_m es la masa molar de los compuestos, C_s es la concentración de saturación de la solución de los compuestos metálicos (Ni, Co), r es la relación molar de Ni/Co y m_{total} es la masa total que debe de pesarse de los compuestos en la reacción.

Una vez conocido m_{total} se calculó la masa de cada compuesto metálico utilizando la ecuación 9:

$$m_{\text{comp_cobalto}} = \frac{m_{total}}{\left(\frac{M_{m(\text{comp_Niquel})} r + 1}{M_{m(\text{comp_Cobalto})}} \right)} \quad \text{Ec. 9}$$

Se prepararon muestras con distintas proporciones molares $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$: ($x=30 \%, 50 \%, 70 \%$). El volumen de agua necesario que puede añadirse a la zeolita para obtener una solución saturada viene dado por la ecuación 10:

$$V_{pip} = \left(m_{zeo} \frac{h\%}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - \left(\frac{M_{m(\text{H}_2\text{O})}}{\rho_{(\text{H}_2\text{O})}} (k + jr) \frac{m_{total}}{[M_{m(\text{comp_Niquel})} r + M_{m(\text{comp_Cobalto})}]} \right) \quad \text{Ec. 10}$$

siendo V_{pip} el volumen de agua que se añade a los metales. El primer término corresponde al

volumen de agua total que puede absorber la zeolita y el segundo término el agua de coordinación que aportan los nitratos, ya que contienen 6 moléculas de H₂O, siendo *k* y *j* los moles de agua de coordinación de los compuestos.

El volumen calculado de disolución fue pipeteado sobre la zeolita previamente secada al vacío y se mezcló hasta desaparecer los grumos y el color con un tiempo de mezclado en mortero de ágata descrito en la Tabla 2.

Tras impregnar la muestra de zeolita con los nitratos y homogeneizarla, se realizó un tratamiento térmico. Se lleva al horno a una temperatura de 500°C durante 24 horas oxidando los iones metálicos para formar los óxidos mixtos de Co-Ni y provocando la descomposición del catión NH₄⁺ desprendiéndose NH₃ y absorbiendo un H⁺ como catión estabilizador. Este proceso activa la acidez de la zeolita que es lo que permite aportar los protones necesarios para el hidrocraqueo de los residuos plásticos, que es una ruptura de enlaces C-C y C-H [39].

Posteriormente, se realizó la etapa de reducción térmica en un horno tubular bajo mezcla de H₂/He a 500°C durante 2 horas para pasar de partículas de óxidos metálicos a partículas metálicas. El objetivo es que las NPMs estarán impregnadas en las zeolitas obteniéndose las superficies metálicas para la catálisis en los procesos de hidrogenación.

En la Tabla 2 se presenta un resumen de las muestras obtenidas para cada una de las síntesis.

Muestra	Humedad %	Tiempo de homogeneización	Co m (g)	Ni m (g)	Ratio molar Ni/Co	Concentración de saturación Cs
Z4-50/50	4	0.5 h	0.04	0.03	0.96	5.82
Z4-70/30	4	0.5 h	0.06	0.02	0.46	
Z20-50/50-I	20	0.5 h	0.18	0.19	1.00	
Z20-70/30-I	20	0.5 h	0.24	0.10	0.43	
Z20-50/50*-II	20	1 h	0.18	0.18	1.00	
Z20-70/30*-II	20	1 h	0.24	0.10	0.43	
Z20-30/70*	20	1 h	0.10	0.24	2.33	

Tabla 2. Muestras obtenidas tras la síntesis de zeolita con las NPMs Co-Ni

(*) de estas muestras se tomó una parte para estudiar las condiciones de almacenamiento. Una parte se introdujo en un pomo cerrado en el desecador al vacío a una temperatura de 45°C y la otra parte en un pomo cerrado en condiciones estándar a temperatura ambiente.

Para facilitar la comprensión de los resultados, las muestras de la Tabla 2 se identifican con los prefijos de Z4 y Z20, que indican que fueron sintetizadas a un 4 % y un 20 % de humedad en la zeolita. Por su parte, el sufijo 50/50, 70/30, 30/70 corresponden a la proporción molar de la aleación Co_xNi_{1-x}, siendo el primer número el porcentaje de Co y el segundo de Ni. Además, la numeración romana indica I para un tiempo de homogeneización de 0.5 h y II para un tiempo de homogeneización de 1 h en las síntesis de un 20 % de humedad de la zeolita.

3.2 CARACTERIZACIÓN. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A continuación, se describen las técnicas experimentales empleadas en la caracterización de las muestras de NPMs impregnadas en zeolitas. Cada técnica fue seleccionada en función de su capacidad para proporcionar información estructural, morfológica, térmica y magnética relevante en esta tesis.

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. La difracción se observará únicamente cuando la longitud de onda del haz incidente sea del orden de magnitud de la distancia interplanar del material a estudiar.

Al incidir con el haz de rayos X en la muestra cristalina, debido a la periodicidad de los planos atómicos, se produce un efecto de interferencia, siendo constructiva para ciertos ángulos de incidencia de la radiación sobre la muestra. Dicha interferencia constructiva se produce cuando se cumple la ley de Bragg dada por la expresión siguiente y de forma esquemática (Figura 8):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Ec. 11}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción y θ es el ángulo de incidencia.

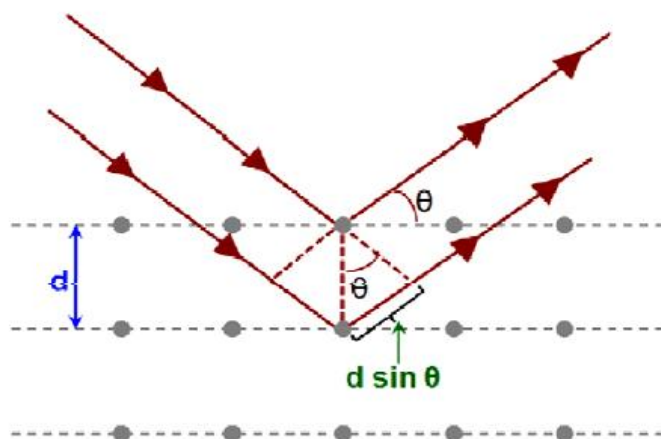


Figura 8. Esquema del proceso de interferencia al incidir un haz de rayos X sobre una estructura cristalina

La presencia de fases cristalinas se manifiesta en el patrón de difracción en una serie de picos con una determinada intensidad y posición. Cambios de fase o diferente coordinación entre átomos, afectan la intensidad y la posición de dichos picos.

La aplicación fundamental de este método no destructivo es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina, así como el análisis cuantitativo como la determinación del tamaño del cristal, la simetría, la distancia interplanar y la obtención de los parámetros de la red.

El equipo utilizado es un difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD (Figura 9) instalado en el Centro de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UCM, equipado con un tubo de rayos X de Cu K-Alpha 1 (1.5406) y con óptica Bragg-Brentano. Los análisis de los difractogramas se realizaron con el software XPert HighScore Plus.



Figura 9. Difractómetro instalado en el Centro de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UCM

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Esta técnica se utiliza para caracterizar propiedades estructurales de las nanopartículas. La técnica de microscopía electrónica de transmisión se basa en la irradiación de un haz de electrones de alta energía, típicamente entre 100-400 keV colisionando con la muestra de estudio. Dependiendo del espesor de la muestra y del tipo de átomos que la componen, parte de los electrones incidentes son dispersados selectivamente, obteniéndose a la salida una distribución no homogénea de electrones que contiene la información estructural y elemental de la muestra analizada.

Los microscopios electrónicos operan bajo condiciones de alto vacío, con el fin de evitar que el haz de electrones se disperse por interacción con las moléculas de gas. Los electrones transmitidos y dispersados por la muestra son enfocados con una lente objetivo y se amplifican con una lente proyectora, formando finalmente la imagen. Esta técnica se utiliza para caracterizar propiedades estructurales de las nanopartículas magnéticas, tales como tamaño, forma, distribución y grado de agregación.

La información obtenida se presenta en diferentes intensidades de gris, que reflejan el grado de dispersión de los electrones incidentes en las distintas regiones en la muestra. Además, el TEM permite diferenciar si la muestra posee una estructura amorfa o cristalina.

En el caso de muestras cristalinas, la existencia de una red periódica de planos atómicos puede dar lugar a que varias familias de planos cumplan la condición de Bragg, produciendo la difracción coherente del haz incidente. En la Figura 10 se muestra el equipo TEM utilizado para caracterizar las muestras en este estudio.

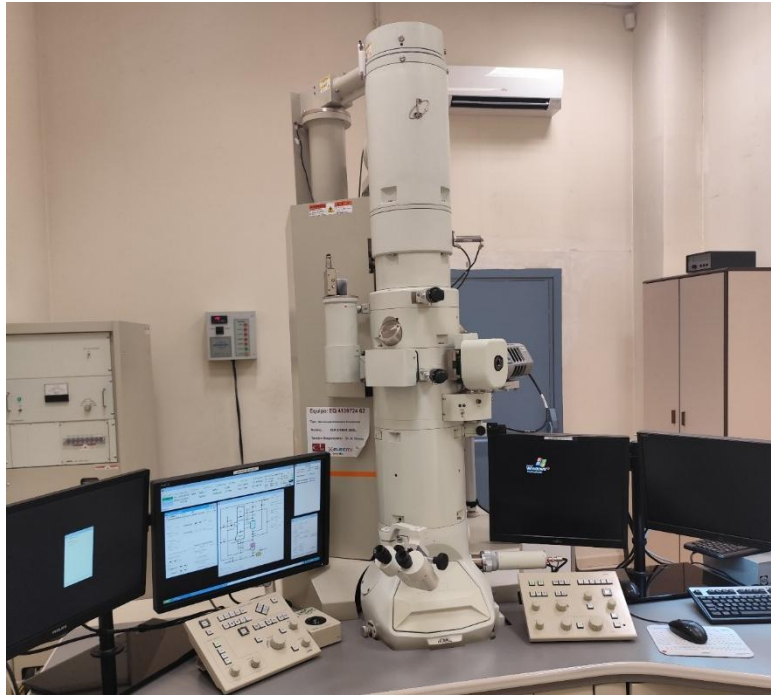


Figura 10. JEOL JEM-2100 instalado en el Centro Nacional de Microscopía

La técnica de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía XEDS se realizó con el equipo JEOL JEM-2100 de la Figura 10. Esta técnica analiza la composición de la muestra, utiliza la fluorescencia de rayos X generado cuando un haz de electrones interactúa con la muestra. Los rayos X emitidos son detectados y analizados para identificar los elementos presentes y estimar las cantidades y proporciones de los elementos mediante la comparación de las energías de emisión medidas con una base de datos de energías de rayos X característica de cada elemento.

3.2.3 MAGNETOMETRÍA

La técnica de magnetometría es una de las técnicas más sensibles disponibles para la medición de propiedades magnéticas en diversos materiales. Su principio de funcionamiento se basa en el principio Josephson ^[40] y en la interferencia cuántica en circuitos superconductores. Estos dispositivos cuentan con dos uniones Josephson en paralelo, las cuales consisten en capas delgadas aislantes que separan dos materiales superconductores.

El flujo magnético contenido en dicha espira cerrada superconductora está cuantizado. Los cambios en el flujo magnético dan lugar a la aparición de una corriente superconductora en el anillo. La corriente que fluye por la unión viene dada por:

$$I = I_0 \sin \Delta \varphi \quad (\text{Ec. 12})$$

siendo I_0 la corriente crítica y $\Delta \varphi$ la diferencia de fase de las funciones de onda de los superconductores a un lado y al otro de las uniones. La interferencia cuántica resultante permite detectar variaciones extremadamente pequeñas del campo magnético del orden de 10^{-8} Oe. Es importante destacar que el SQUID no mide directamente la magnetización de la muestra, sino que funciona como un convertidor extremadamente sensible de corriente a voltaje, siendo las variaciones de voltaje proporcionales al momento magnético de la muestra.

En la Figura 11 a) se ilustra el principio físico de funcionamiento del SQUID y en la b) se

muestra el SQUID instalado en el Instituto de Magnetismo Aplicado de la UCM.

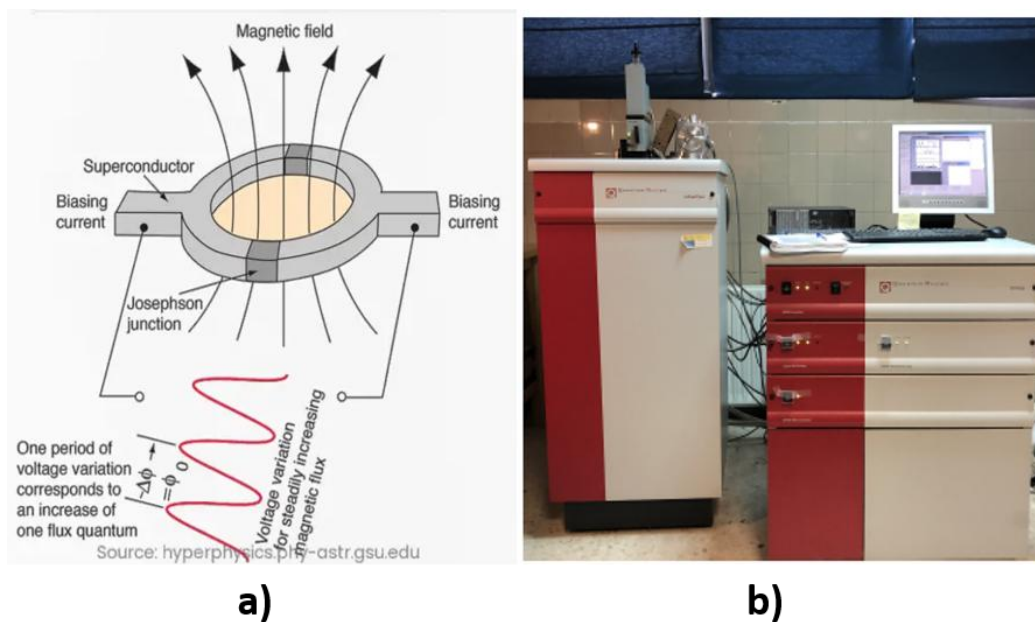


Figura 11. A) Principio físico de un SQUID b) SQUID instalado en el Instituto de Magnetismo Aplicado de la UCM

Esta técnica se utiliza para caracterizar materiales magnéticos y estudiar sus propiedades a distintas temperaturas frente a un campo magnético aplicado. Los parámetros principales que se obtienen para caracterizar las nanopartículas mediante esta técnica son aquellos derivados de la curva de histéresis, magnetización de saturación (M_s), campo coercitivo (H_c), magnetización remanente (M_r).

Adicionalmente, se obtienen las curvas ZFC (*Zero Field Cooled*) – FC (*Field Cooled*), las cuales aportan información relevante sobre el comportamiento magnético de la partícula. Estas curvas se generan midiendo la magnetización en función de la temperatura entre 5 K y 300 K con un campo aplicado de 100 Oe, tras enfriar la muestra en ausencia de campo (ZFC) o en presencia de campo magnético (FC). Las curvas ZFC-FC permiten inferir detalles sobre la interacción entre partículas, el tamaño de los dominios magnéticos, así como la evolución térmica de la magnetización del sistema.

3.2.4 HIPERTERMIA MAGNÉTICA

La técnica de hipertermia magnética o calorímetro de alta frecuencia es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de calentamiento de NPMs sometidas a campos alternos o para la realización de experimentos de hipertermia magnética en cultivos celulares con NPMs. Este incluye una fuente de alimentación por inducción que convierte la energía eléctrica en una corriente alterna de alta frecuencia. Esta energía se entrega a un cabezal de trabajo para crear el campo electromagnético mediante el devanado de espiras de una bobina. La muestra de NPs se introduce dentro de la bobina, asegurando su aislamiento del calor generado por la propia bobina. El campo magnético induce un aumento de temperatura en las NPs, generando calor a partir de la energía absorbida.

Se utilizó el equipo comercial EasyHeat 8310, con una potencia máxima de salida de 10 kW. Se pueden hacer estudios de calentamiento en función del campo alcanzándose hasta un campo máximo aplicado de 185 mT equivalente a 147.6 kA/m. Este equipo se encuentra instalado en el Instituto de Magnetismo Aplicado de la UCM. En la Figura 12 se presenta el sistema de

trabajo empleado.

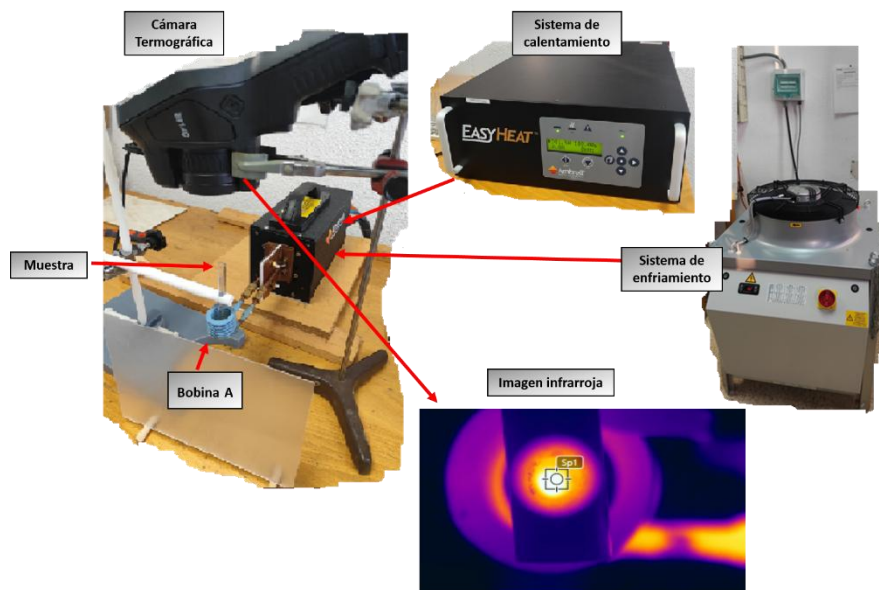


Figura 12. Equipo de Hipertermia Magnética instalado en el Instituto de Magnetismo Aplicado

El sistema está compuesto por una bobina inductora (Bobina A) de 8 vueltas conectada al generador de corriente alterna (EasyHeat), se coloca la muestra con NPs en un portamuestras de vidrio en el centro de la bobina donde el campo es máximo y homogéneo. El sistema de calentamiento permite ajustar la corriente de trabajo, las bobinas están refrigeradas por un sistema de enfriamiento externo con agua evitando el sobrecalentamiento del equipo y garantizando la estabilidad térmica durante el tiempo de medición.

A partir de la cámara infrarroja FLIR E53 ubicada de forma tal que permite una visualización directa de la muestra en la región de interés, y conectada en tiempo real a una computadora mediante el software de análisis de datos FLIR TOOLS, este nos proporciona imágenes térmicas reales.

Antes de cada medida se espera aproximadamente 10 s para que la curva se estabilice a temperatura ambiente, y posteriormente se aplica el campo magnético. A medida que las NPs se excitan, se observa un incremento en la temperatura. El campo se apaga cuando la muestra alcanza una temperatura de saturación, es decir, un valor en el que la temperatura se estabiliza y no continúa aumentando ya que lo que interesa es conocer cuál es la temperatura máxima que pueden llegar las NPMs.

La curva obtenida permite analizar la eficiencia de calentamiento inducido por las NPMs, caracterizada por el parámetro SAR y que da cuenta de la potencia disipada por las NPs.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados principales obtenidos a lo largo del desarrollo de la investigación. Se muestran y se analizan los datos relacionados con la caracterización de las muestras, el comportamiento térmico bajo la aplicación de campo magnético alterno, así como un ensayo del proceso de hidrocraqueo.

4.1 MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA

Los materiales obtenidos mediante el método de impregnación húmeda fueron caracterizados estructuralmente mediante la difracción de rayos X. La Figura 13 muestra los patrones de difracción característicos de la zeolita ZSM-5 obtenidos para las muestras Z4-50/50, Z20-30/70, Z20-50-50-II, Z20-70-30-II. Estos resultados permiten analizar la formación de fases cristalinas, la influencia de la humedad de la zeolita en la impregnación de metales, así como la distribución de fases metálicas $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$.

En todas las muestras se observan los máximos de difracción característicos de la estructura de la zeolita ZSM-5, con simetría ortorrómbica, localizados en el intervalo entre 10° a 38° [41], con mayor intensidad entre 22° a 25° . Los máximos de difracción pueden asignarse a los planos cristalográficos detallados en la Tabla 3. Estos resultados confirman que la estructura cristalina de la zeolita se mantiene estable tras los procesos de impregnación de metales y tratamientos térmicos. La conservación de la fase de ZSM-5 es fundamental para la estabilidad estructural del soporte durante el proceso catalítico.

Las fases metálicas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ se identifican en el rango de 40° a 60° [42,43], observándose máximos de menor intensidad en comparación con los de la zeolita, debido a la mayor proporción de ZSM-5 con respecto a la aleación metálica. Estas señales corresponden a las fases de las aleaciones, cuyas posiciones coinciden con los planos cristalográficos indicados en la Tabla 3. La asignación de estas fases se realizó mediante la comparación de los datos experimentales con la base de datos del software X'Pert HighScore Plus, confirmando la presencia de metales en la zeolita. La aleación $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ presenta generalmente una solución sólida de tipo sustitucional en toda la gama de concentraciones, tanto el Ni como el Co en condiciones estándar tienen estructura cúbica centrada en las caras (FCC), aunque el Co puro a temperatura ambiente es hexagonal compacta (HCP) y cambia a FCC a temperaturas más altas ($\sim 417^\circ\text{C}$). La fase predominante en $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ (especialmente con alto contenido de Ni o a temperaturas altas) es FCC. En el difractograma se observa que, además de una fase FCC de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$, existe la presencia de Co HCP, lo que indica que no todo el Ni ha reaccionado con el Co durante la síntesis.

Al comparar las muestras sintetizadas con un 4 % y un 20 % de humedad en la zeolita, se observa que aquellas preparadas con mayor cantidad de iones metálicos o cantidad de metales (Z20-30/70, Z20-50-50-II, Z20-70-30-II) hay más probabilidades de que se formen más nanopartículas o se produzcan más grandes presentando máximos bien definidos e intensos correspondientes a las fases metálicas $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$.

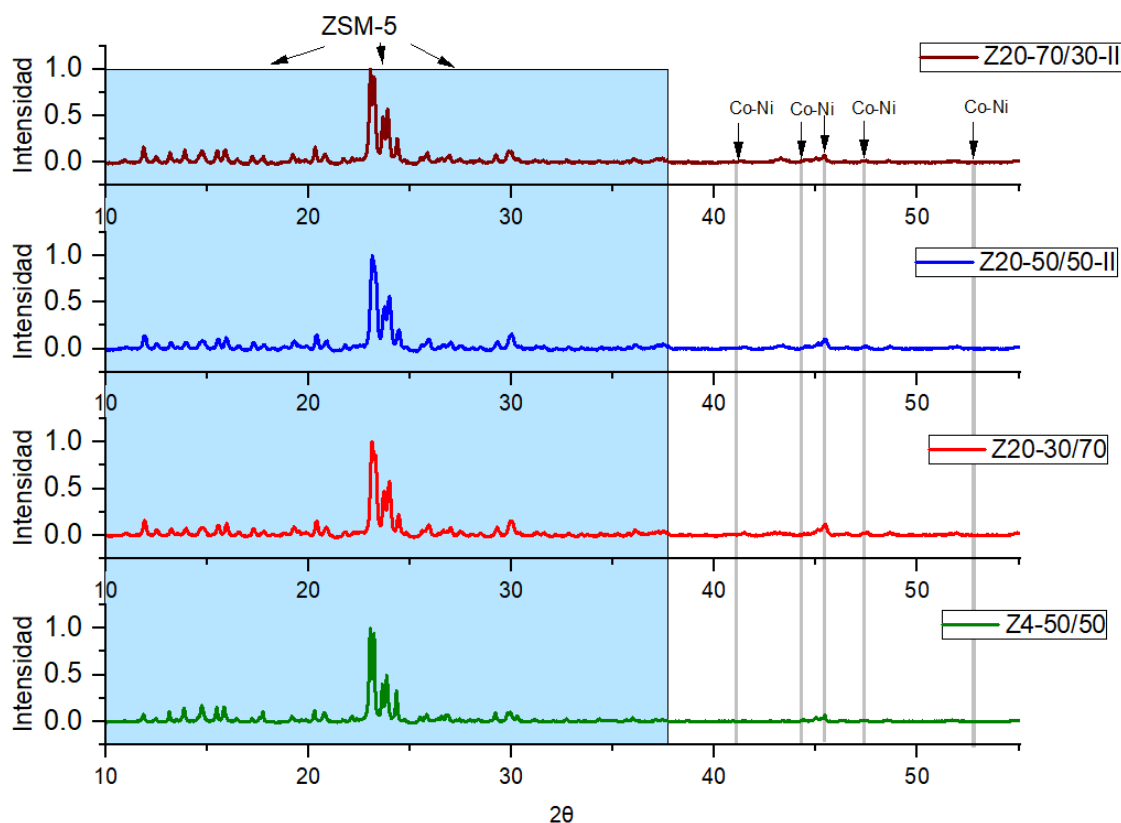


Figura 13. Difractograma de rayos X para las muestras de Zeolitas con aleaciones Co_xNi_{1-x} en diferentes proporciones

Elementos	Composición	Planos cristalográficos	$2\theta^\circ$	Sistema de cristal
Silicato de aluminio (ZSM-5)	$Al_2O_{111}Si_{54}$	332	23.08	Ortorrónica
		051	23.32	
		151	23.72	
		303	23.95	
		133	24.42	
Níquel	Co_xNi_{1-x}	111	45.50	Cúbica
		200	53.05	

Tabla 3. Características de las fases cristalinas

Para estimar la composición elemental de la muestra, se empleó la técnica de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía XEDS. Los resultados se presentan en la Tabla 4, la cual resume las proporciones atómicas promedio de Co y Ni en las diferentes muestras sintetizadas. Para cada muestra, se realizaron tres mediciones en diferentes zonas de la superficie, con el fin de evaluar la homogeneidad de la distribución de los metales.

Muestra	Análisis XEDS	Co (% atómico)	Ni (% atómico)
Z4-50/50	1	54.1	45.9
	2	29.91	70.09
	3	44.14	55.86
	Promedio	42.72	57.28

Z20-30/70	1	33.63	66.37
	2	33.22	66.78
	3	24.32	75.68
	Promedio	30.39	69.61
Z20-50-50-II	1	41.86	58.14
	2	32.38	67.62
	3	50.89	49.11
	Promedio	41.71	58.29
Z20-70-30-II	1	71.08	28.92
	2	60.89	39.11
	3	62.42	37.58
	Promedio	64.80	35.20

Tabla 4. Composición elemental de las muestras obtenidas

Los resultados confirman que las proporciones de Co y Ni en las muestras son consistentes con las proporciones utilizadas durante la síntesis, aunque se observan algunas variaciones locales, probablemente asociadas a la heterogeneidad en la distribución de los metales sobre la superficie de la zeolita. Hay que tener en cuenta que esta técnica es muy local y que suele haber un error estadístico importante.

La microscopía electrónica de transmisión permitió observar diferencias notables en la morfología y distribución de las NPMs sobre la matriz de zeolita entre las muestras Z4-50/50 y Z20-50/50-II (Figura 14).

En la muestra Z4-50/50, se evidencia una distribución heterogénea de las NPMs. Las partículas presentan una amplia distribución de tamaños, con tendencia a formar aglomerados densos en algunas regiones de la matriz. Esta distribución irregular sugiere una impregnación menos controlada de los metales sobre la zeolita, probablemente debido a la menor movilidad de los iones metálicos en condiciones de baja humedad durante la síntesis y al tiempo limitado de homogeneización (0.5 h). Estos factores limitan la difusión de los precursores metálicos dentro de los canales de la zeolita y la formación de agregados de mayor tamaño. Este comportamiento se ilustra en la Figura 14a, donde es evidente la presencia de aglomerados con diferentes tamaños de partícula.

Por el contrario, la muestra Z20-50/50-II, obtenida con una mayor humedad (20 %) y bajo condiciones de mayor tiempo de homogeneización (1 h), revelan una morfología más definida y una distribución más homogénea de las nanopartículas metálicas sobre la matriz de zeolita (Figura 14b). Las partículas presentan un tamaño más uniforme y una mejor dispersión, con menor tendencia a la formación de grandes aglomerados, promoviendo una interacción más efectiva con los canales y cavidades de la estructura zeolítica. Asimismo, el tiempo de homogeneización más prolongado (1 h) podría contribuir a una distribución más uniforme de la aleación metálica, permitiendo un proceso de impregnación más controlado.

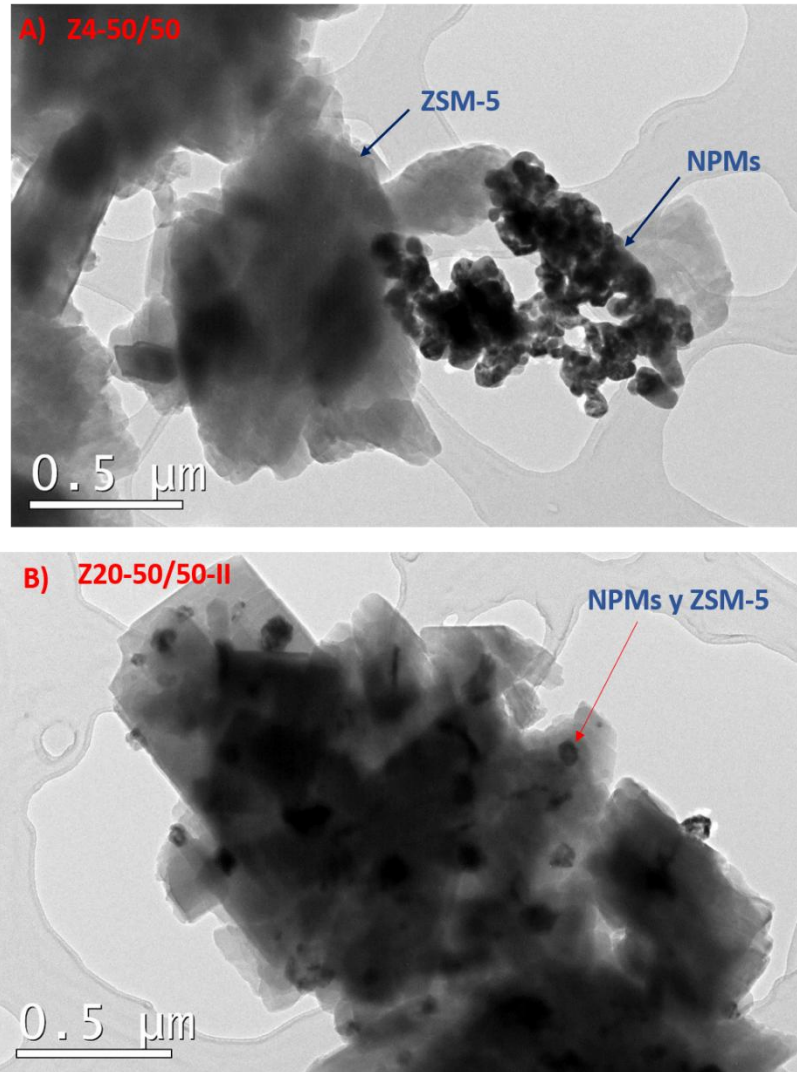


Figura 14. Imagen TEM de la aleación Co_xNi_{1-x} soportadas en zeolitas de las muestras Z4-50/50 y Z20-50-50-II

Para cuantificar el tamaño promedio de las NPMs, se realizó un análisis estadístico de las imágenes de TEM utilizando el software ImageJ. Se midieron los diámetros de las partículas, y se graficaron la distribución de frecuencias ajustada a una distribución normal logarítmica. Estos resultados permiten comparar de manera cuantitativa el tamaño medio y la dispersión de las nanopartículas en las diferentes condiciones de síntesis (Figura 15).

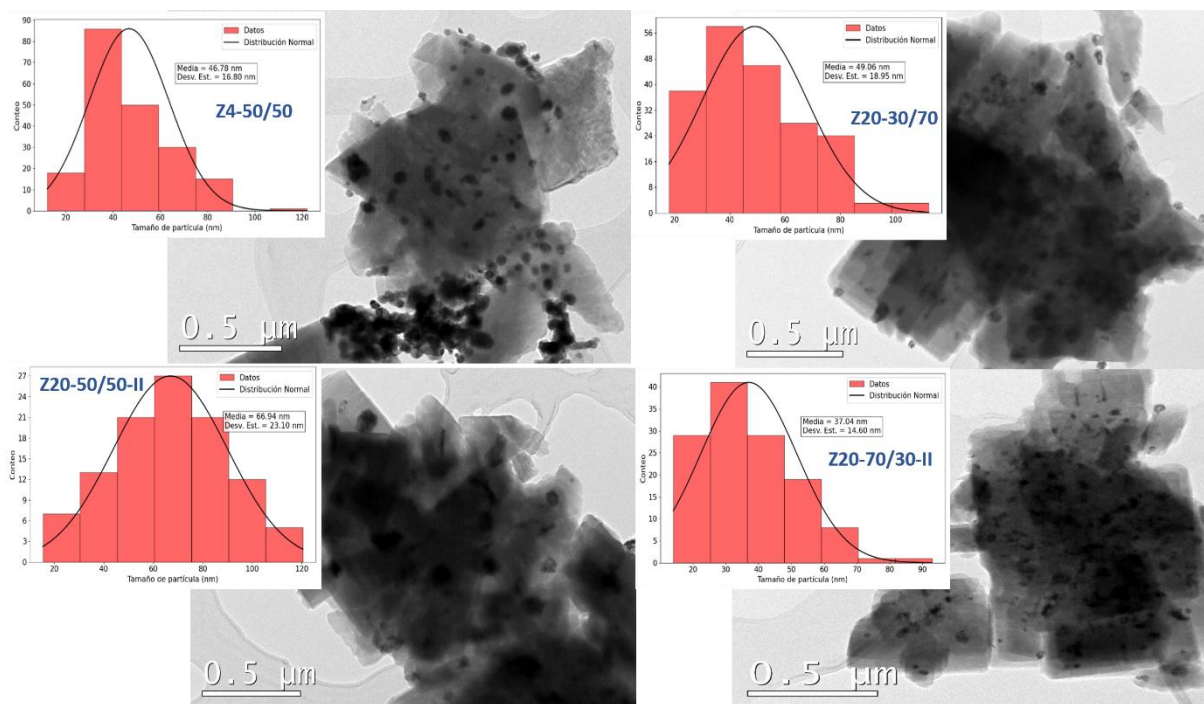


Figura 15. Imagen TEM con diferentes proporciones de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ en matriz de zeolita

Los análisis de los histogramas no revelan diferencias significativas entre las muestras estudiadas. Existe en general una distribución heterogénea en el tamaño de las nanopartículas metálicas (NPMs) para todas las muestras, con valores promedio y un grado de polidispersidad (desviación estándar/tamaño promedio) elevado (Tabla 5).

Muestra	Tamaño NPMs promedio (nm)	Polidispersidad (nm)	Número NPMs analizadas
Z4-50/50	47	0.36	200
Z20-50/50-II	67	0.34	106
Z20-70/30-II	37	0.40	128
Z20-30/70	50	0.38	200

Tabla 5. Tamaño promedio de las NPMs en matriz de zeolitas

4.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Una de las propiedades que deben tener las nanopartículas es que sean magnéticas con elevada imanación, debido a que su objetivo es calentar por medio de la inducción del campo magnético. La caracterización magnética de las muestras se realizó utilizando un susceptómetro SQUID Quantum Design. Se evaluó el comportamiento magnético en función de la temperatura y el campo aplicado.

Todas las muestras presentan un comportamiento ferromagnético, con un ciclo de histéresis bien definido. En la Figura 16 se muestran las curvas de magnetización en función del campo (M vs H) a una temperatura de 5 K. Como se observa, en regiones donde el campo es alto, la muestra Z4-50/50 alcanza la saturación más rápidamente, probablemente debido a la aglomeración de partículas magnéticas y a su tamaño. Sin embargo, en las demás muestras no se observa una saturación completa del material.

Los valores de magnetización de saturación para las diferentes muestras varían entre 70 emu/g y 102 emu/g, siendo la muestra Z20-30/70 la de menor imanación de saturación. Esto se debe

a su menor proporción de cobalto, lo que reduce la imanación del material. Por otro lado, cuando la proporción de cobalto en las muestras es igual o superior al 50 %, la magnetización aumenta. Esto es así porque la imanación final es una combinación de las imanaciones de los metales individuales, así el Co (FCC) tiene una imanación de 166 emu/g y el Ni de 58 emu/g, así que cuanto más Ni tenga una aleación de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ menos imanación tendrá la aleación. El campo coercitivo de las muestras alcanza un máximo de 605 Oe en la muestra Z20-30/70 y un valor mínimo de 249 Oe en la muestra Z4-50/50. Este rango de valores de coercitividad, indica la alta anisotropía de las partículas y su comportamiento ferromagnético.

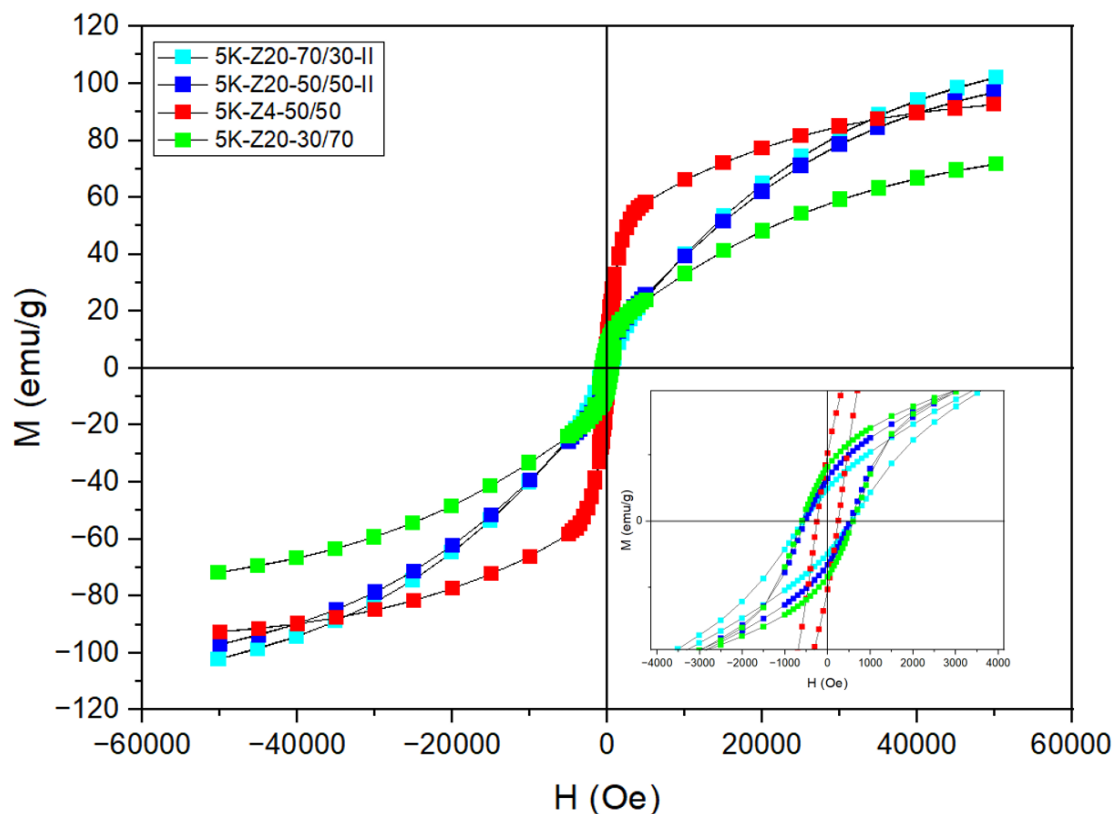


Figura 16. Dependencia del campo magnético con la magnetización a 5 K

En la Figura 17 se presentan las curvas de magnetización en función del campo a temperatura ambiente (300 K). Se observa una saturación bien definida en todas las muestras, así como una histéresis más reducida debido a efectos térmicos, pero su comportamiento sigue siendo ferromagnético. La magnetización de saturación máxima alcanzada fue de 48 emu/g para la muestra Z4-50/50, que tiene una proporción equilibrada de metales. Sin embargo, la muestra Z20-50/50-II no mostró el mismo comportamiento, alcanzando una magnetización máxima de solo 13 emu/g, al igual que las muestras Z20-70/30-II y Z20-30/70. Esto puede deberse a la aglomeración de nanopartículas observada en las imágenes TEM para la muestra Z4-50/50, sintetizada con un 4 % de humedad en la zeolita. En la Tabla 6 se presenta un resumen de las medidas magnéticas obtenidas.

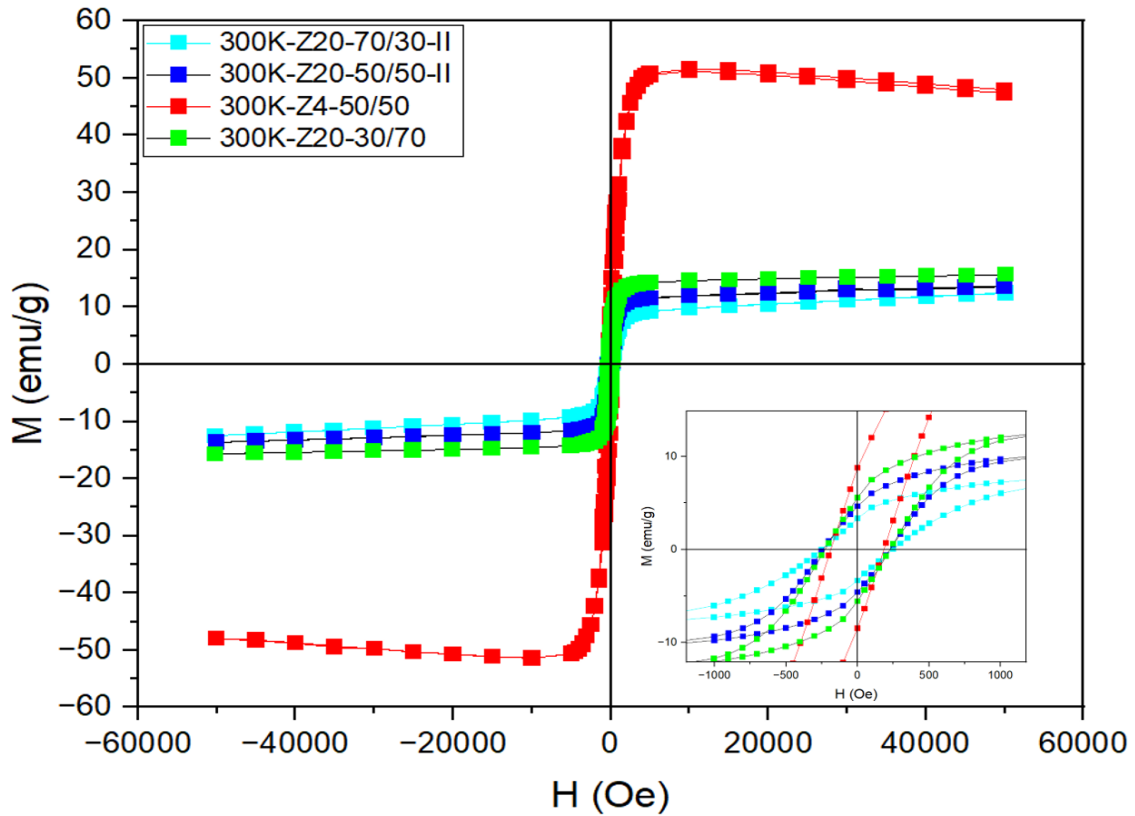


Figura 17. Dependencia del campo magnético con la magnetización a 300 K

Muestras	T (K)	M_s (emu/g)	M_r / M_s	H (Oe)
Z20-70/30-II	5	102	0.05	571
	300	12	0.33	247
Z20-50/50-II	5	97	0.06	526
	300	13	0.40	227
Z20-30/70	5	71	0.11	605
	300	15	0.40	227
Z4-50/50	5	92	0.11	249
	300	48	0.17	185

Tabla 6. Propiedades magnéticas de las muestras

En la Figura 18 se presentan las curvas de magnetización en función de la temperatura para cada una de las muestras, con enfriamiento sin campo aplicado (ZFC) y enfriamiento con campo aplicado (FC), aplicando un campo de 100 Oe. Estas curvas permiten estudiar la transición magnética de las muestras, así como la presencia de fenómenos como el comportamiento superparamagnético o bloqueos magnéticos. El proceso consiste en enfriar la muestra en ausencia de campo magnético hasta llegar a una temperatura a la cual los momentos están bloqueados. Luego se aplica un campo externo y se vuelve a calentar la muestra. La curva FC se realiza enfriando y calentando la muestra en presencia de campo aplicado.

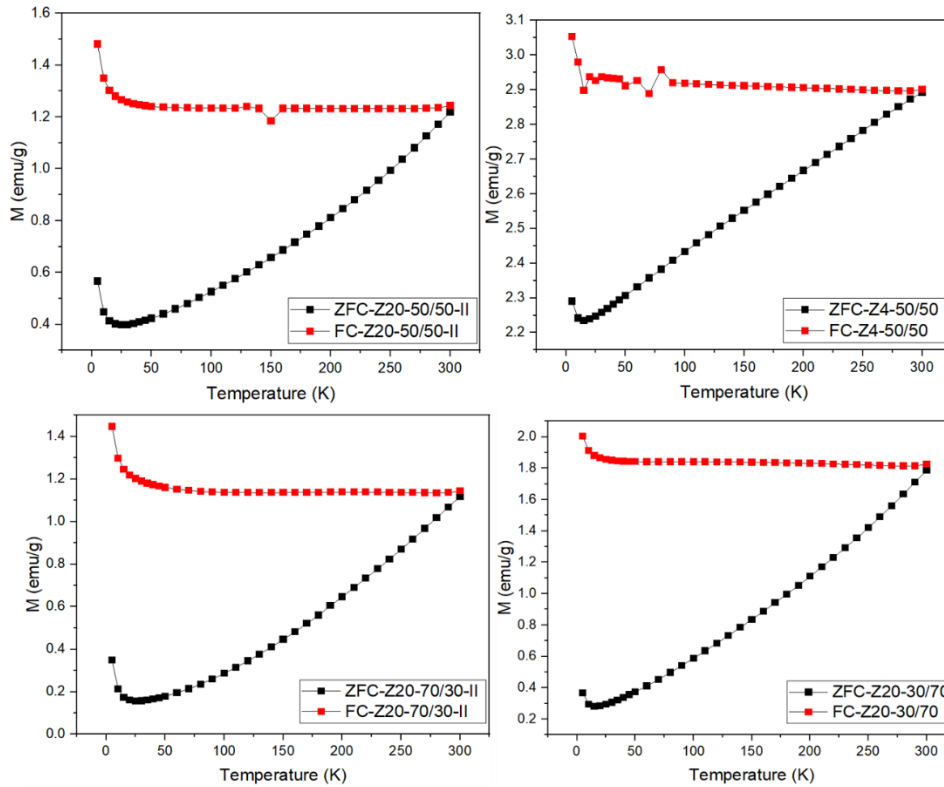


Figura 18. Curvas ZFC-FC para un campo aplicado de 100 Oe

Las curvas indican un comportamiento ferromagnético en las muestras. Las medidas de ciclos de histéresis a 5 K muestran dos tipos de interacciones, una ferromagnética que satura a campos relativamente bajos (<20000 Oe), y otra que aumenta con el campo aplicado y que podría deberse a la presencia de una interacción antiferromagnética. Esto se confirma con las medidas ZFC-FC (Figura 18), se observa una caída importante de la imanación para temperaturas menores de 20 K, indicando la presencia de una interacción antiferromagnética. Es decir, además de la fase FCC de $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$, existe un material antiferromagnético con temperatura de Néel menor de 20 K. Podemos descartar el CoO, ya que este tiene una temperatura de Néel cercana a temperatura ambiente. Es probable que durante el proceso de síntesis se halla formado un óxido de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ que hace disminuir la imanación de todo el material.

4.3 HIPERTERMIA MAGNÉTICA

Una vez determinadas las propiedades magnéticas de las muestras, se evaluó su comportamiento térmico con el objetivo de determinar su eficiencia de calentamiento mediante hipertermia magnética. Para ello, se tomaron 100 mg de cada muestra y se sometieron a un campo magnético alterno generado por una corriente de 500 A con una frecuencia de 219 kHz, registrando la evolución de la temperatura mediante una cámara termográfica.

La Figura 19 muestra las curvas de temperatura en función del tiempo para cada muestra. Se observa una tendencia de calentamiento rápido, donde algunas muestras alcanzan los 100°C en apenas 30 segundos, con excepción de las muestras Z20-70/30-I y Z20-50/50-I. Se pueden observar los siguientes resultados:

- 1) Cuando se comparan las muestras Z20-70/30-I y Z20-50/50-I con las muestras Z20-70/30-II y Z20-50/50-II, vemos que estas últimas, que han tenido mayor tiempo de homogeneización (Tabla 2), alcanzan temperaturas mayores (cercana a 200 °C) mientras que aquellas con menor tiempo de homogeneización no llegan a calentar a 100 °C. Por

lo tanto, el tiempo de homogeneización es relevante.

- 2) Por otro lado, las muestras ricas en Co como la Z20-70/30-II, alcanza temperaturas mayores (215 °C) que aquellas con menor contenido de Co (180 °C).

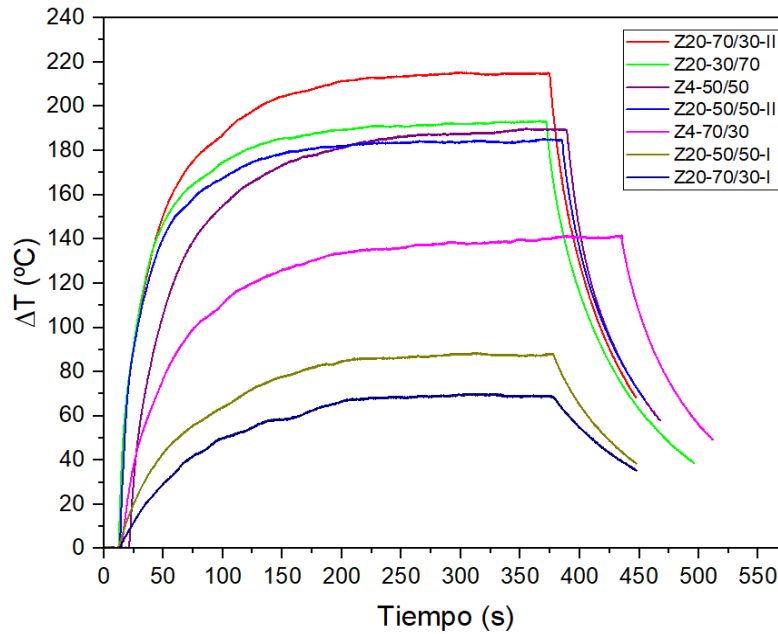


Figura 19. Curvas de calentamiento de las NPMs con la matriz de zeolita

A partir de las curvas de calentamiento presentadas en la Figura 19, se determinó la pendiente de la variación de temperatura con el tiempo $\frac{\Delta T}{\Delta t}$, como medida de la eficiencia de calentamiento de cada muestra, teniendo en cuenta la ecuación 5.

En las síntesis realizadas, para un 4 % de humedad, la proporción de masa magnética corresponde aproximadamente a 1.7 % de la masa total (zeolita + NPMs), mientras que para un 20 % de humedad, la proporción aumenta a aproximadamente 6.4 %, es decir aproximadamente 4 veces $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ en estas últimas. Estas proporciones permiten conocer cuán eficiente son estos materiales.

La Figura 20 muestra los valores de SAR obtenidos para todas las muestras. Se observa que la muestra Z4-50/50 presenta la mayor eficiencia de calentamiento, alcanzando un valor de 245 W/g, a pesar de tener solo 1.7 mg de masa magnética. Esto sugiere que, con una menor cantidad de material magnético, es posible lograr un calentamiento más eficiente y rápido. Además, según la curva de magnetización medida a 300 K (Figura 17), esta muestra presenta el menor campo coercitivo y una magnetización de saturación más alta, lo cual favorece su capacidad de generar calor bajo el campo magnético aplicado.

En el caso de las muestras con 20 % de humedad, la muestra Z20-70/30-II es la más eficiente, alcanzando un valor de 71 W/g con una masa magnética de 6.4 mg. Esto evidencia la importancia de las condiciones de síntesis (humedad, homogeneización y proporción de metales) en el desempeño térmico de los catalizadores basados en NPMs soportadas en zeolitas.

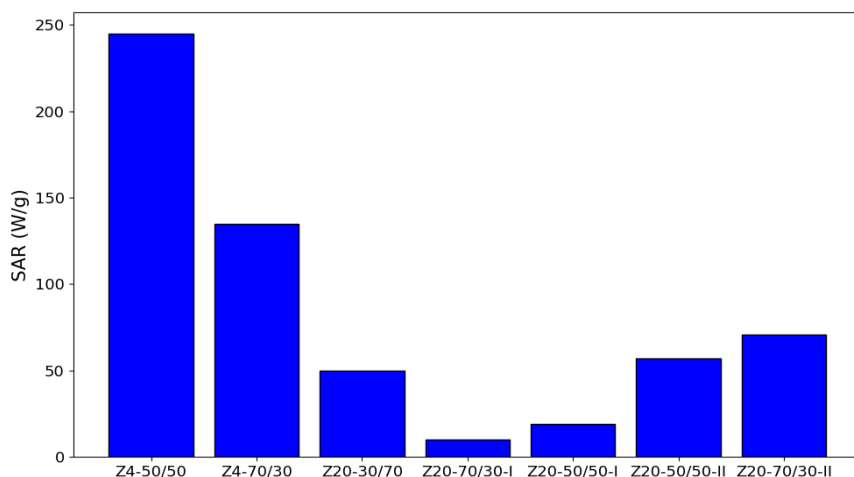


Figura 20. SAR para NPMs de Co_xNi_{1-x} en matriz de zeolita

Con el objetivo de determinar las condiciones necesarias para la preservación del catalizador, se tomaron algunas muestras y se almacenaron en dos condiciones diferentes: En pomos cerrados a temperatura ambiente señaladas en la Tabla 2 con (*) y en una campana al vacío con temperatura de 45°C. Después de 72 horas, se volvieron a medir sus propiedades térmicas, y se observó que las muestras almacenadas a temperatura ambiente aún conservaban sus propiedades térmicas, aunque en algunos casos se registró una ligera disminución en la temperatura de saturación. Este comportamiento podría atribuirse al inicio de un proceso de oxidación superficial en las muestras, siendo este efecto más notable en la muestra Z20-50/50-II*, como se muestra en la Figura 21a.

Posteriormente, las muestras almacenadas tanto a temperatura ambiente como en el desecador que se midieron en el día 1 fueron sometidas nuevamente a activación bajo un campo magnético a las 72 horas para evaluar la reproducibilidad del comportamiento térmico denominadas al final (Rep). Los resultados obtenidos (Figura 21b), indican que las muestras mantuvieron un comportamiento térmico similar al observado inicialmente, lo que confirma su reproducibilidad y la estabilidad de las propiedades térmicas en el tiempo transcurrido en ambas condiciones de almacenamiento.

En resumen, tanto las muestras conservadas a temperatura ambiente como las almacenadas en la campana al vacío a 45°C mostraron un comportamiento térmico reproducible después de 72 horas, lo que sugiere que el sistema de NPs en matriz zeolítica presenta una buena estabilidad térmica bajo estas condiciones de almacenamiento a corto plazo.

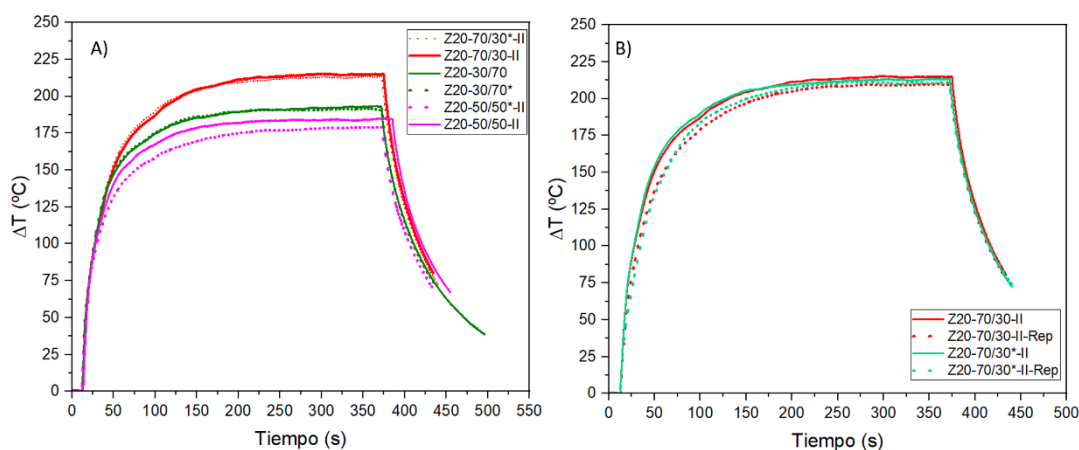


Figura 21. A) Comparación de muestras a temperatura ambiente y en una campana al vacío con temperatura de 45°C, B) Comprobación de la reproducibilidad de las muestras

Ensayo de hidrocraqueo

Luego de evaluar la eficiencia de los catalizadores, se procedió a su aplicación final mediante el proceso de hidrocraqueo. Para ello, los catalizadores se conformaron en forma de pastillas, las cuales no incluyen ningún material plástico; en este estudio, se evaluó exclusivamente el comportamiento térmico de las pastillas en diferentes atmósferas: aire e hidrógeno.

El procedimiento experimental consistió en realizar tres mediciones: pastilla en aire (medición inicial), pastilla en atmósfera de hidrógeno y luego pastilla en aire (medición final).

La Figura 22 muestra la configuración del reactor utilizado para llevar a cabo el proceso de hidrocraqueo. En este sistema, la pastilla, con un peso de 115 mg de la muestra Z20-70/30-II, se introduce en el reactor. A continuación, se hace pasar el flujo de hidrógeno con una presión de 1.5 bar de forma ascendente, de abajo hacia arriba, hasta que se alcance una atmósfera completamente rica en hidrógeno. Una vez lograda esta condición, se aplica el campo magnético alterno para inducir el calentamiento de la pastilla.



Figura 22. Configuración del reactor para el proceso de hidrocraqueo

A diferencia de las medidas anteriores de las curvas de calentamiento, las temperaturas se midieron mediante el contacto directo en la superficie de la pastilla utilizando una sonda óptica de temperatura. Este dispositivo genera y trasmite una señal óptica proporcional a la temperatura y que es registrado mediante un software en la computadora.

La Figura 23 presenta las curvas de calentamiento obtenidas para la muestra Z20-70/30-II. Se observa que la muestra ha experimentado una disminución en la eficiencia de calentamiento, evidenciada por la reducción en la pendiente y la temperatura máxima alcanzada en la curva. Este comportamiento sugiere un proceso de degradación del material con el tiempo.

Al comparar las tres curvas, es importante destacar que, en la medición correspondiente a la pastilla en atmósfera de hidrógeno, no se alcanzó el aumento de temperatura esperado. Esta disminución en el rendimiento térmico podría deberse a múltiples factores, como la degradación del material, la posible formación de óxidos o cambios estructurales en las nanopartículas que afectan la eficiencia del calentamiento por hipertermia.

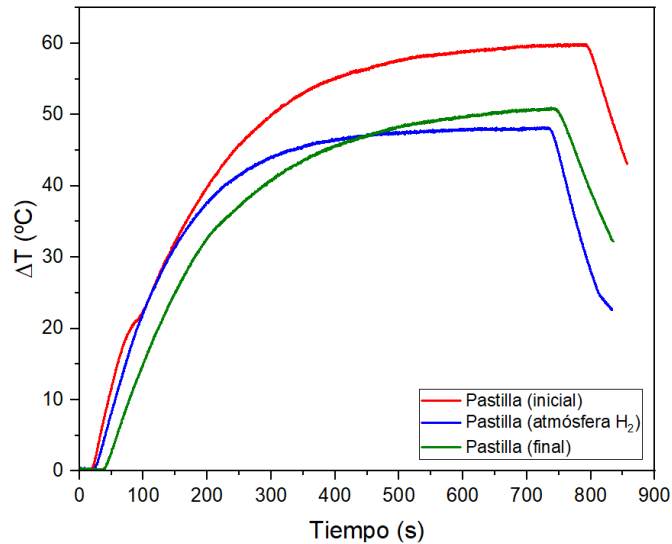


Figura 23. Simulación del proceso de hidrocraqueo para la muestra Z20-70/30-II

Con base en los resultados obtenidos en el proceso de hidrocraqueo, la Figura 24 presenta la evolución térmica de las muestras a lo largo del tiempo. Se observa que las muestras evaluadas después de 1 y 3 días (en estado de polvo) presentan un comportamiento térmico muy similar, alcanzando temperaturas máximas cercanas a 215°C en menos de 150 segundos, lo cual refleja una alta eficiencia de calentamiento inicial. Al comparar estos resultados con los de la muestra analizada a los 60 días, se aprecia una notable diferencia: la curva de la muestra en pastilla tiene una temperatura máxima de 40°C (Figura 24), mientras que la triturada en polvo después de estar expuesta a la atmósfera de hidrógeno alcanzó un máximo de 60°C. La diferencia de temperatura final se justifica por la forma de medir. La sonda óptica es una sonda por contacto, al utilizar una pastilla medimos la temperatura de la superficie de ésta, la cual intercambia mucho calor con el medio. Por otro lado, al triturar la pastilla y convertirla nuevamente en polvo, podemos medir en el interior del polvo, donde el intercambio de calor con el medio es menor, y por lo tanto se llega a temperaturas mayores.

Los resultados mostrados en la Figura 24 indican que las propiedades magnéticas de las NPs se degradan con el tiempo, probablemente debido a un proceso de oxidación y a una degradación de sus propiedades magnéticas.

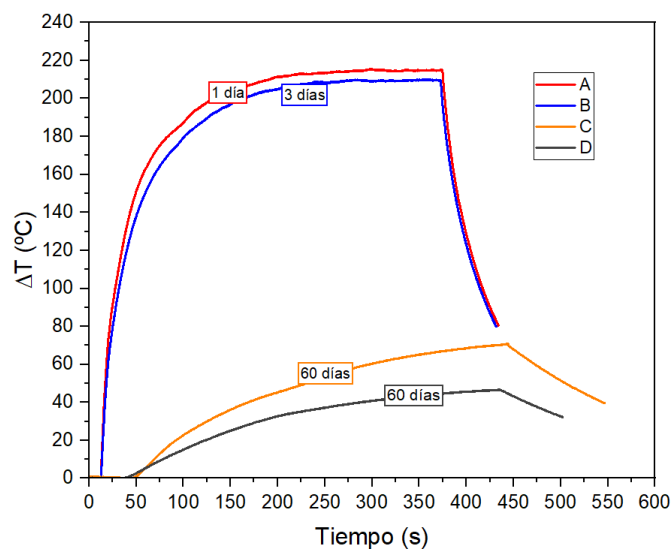


Figura 24. Curvas de calentamiento en función del periodo transcurrido de la muestra Z20-70/30-II, A, B, C muestras en polvo y D muestra en pastilla

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados alcanzados se elaboraron una serie de conclusiones de utilidad práctica para las investigaciones que realiza IMA para el desarrollo de catalizadores basados en aleaciones metálicas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ y activables mediante campos de radiofrecuencia, con mayor impacto en el proyecto de I+D TED2021-129688B-C21, titulado "Reciclaje de residuos plásticos mediante campos de radiofrecuencia y nanopartículas magnéticas".

- 1- Los catalizadores obtenidos en la síntesis de nanopartículas $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) impregnadas en Zeolitas presentaron propiedades magnéticas y térmicas adecuadas para su aplicación en procesos de hidrocrqueo de residuos plásticos.
- 2- La morfología y estructura de las nanopartículas obtenidas presentaron tamaños promedio entre 37 nm y 67 nm, con un grado de polidispersidad elevado, lo que evidencia una distribución heterogénea y una alta dispersión de las partículas en la matriz zeolítica.
- 3- Las aleaciones $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ soportadas en zeolitas mostraron un comportamiento ferromagnético, observándose que aquellas con un contenido superior al 50 % de cobalto presentaron una mayor magnetización de saturación. Sin embargo, también se observó la presencia de una contribución antiferromagnética probablemente originada por un proceso de reducción incompleto.
- 4- Las condiciones de síntesis que más influyen en el comportamiento térmico de los catalizadores evaluados son la humedad de la zeolita (20 %), el tiempo de homogeneización (1h), y la proporción de metales ($\text{Co} > 50$ %), alcanzándose temperaturas de hasta 215 °C.
- 5- La mejor eficiencia de calentamiento (245 W/g) se alcanzó en la muestra $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ /Zeolita, con tan solo 1.7 mg de masa magnética, demostrando el potencial de esta aleación como catalizador activado por radiofrecuencia.
- 6- Los experimentos de hidrocrqueo en atmósfera de hidrógeno revelaron una disminución en la eficiencia térmica del material, atribuida a la degradación en el tiempo transcurrido (60 días).

6. TRABAJOS FUTUROS

A partir de los resultados obtenidos en este estudio se proponen las siguientes ideas para trabajos futuros:

- Se recomienda optimizar el método de síntesis, ajustando variables como el tiempo de homogeneización, la humedad de la zeolita, la relación Co/Ni y el tratamiento térmico, para obtener catalizadores más homogéneos, con propiedades magnéticas y térmicas mejoradas.
- Realizar nuevas síntesis de catalizadores, caracterizarlos y evaluar su comportamiento térmico, evitando tiempos prolongados de espera entre la preparación de las muestras y las pruebas de hipertermia magnética. Esto permitirá obtener datos más representativos del estado real de los materiales.
- Evaluar la capacidad de los catalizadores desarrollados para descomponer distintos tipos de plásticos. Se propone realizar pruebas experimentales de hidrocrackeo con residuos plásticos reales, analizando su descomposición térmica, el grado de degradación alcanzado y las temperaturas necesarias para obtener productos deseados.
- Realizar análisis cromatográficos de los productos generados durante el hidrocrackeo. Esto permitirá identificar si los plásticos se descomponen en monómeros elementales, intermedios, o compuestos secundarios, y evaluar la viabilidad del reciclaje químico mediante este método.
- Se propone estudiar otros tipos de zeolitas u otra matriz como material mesoporoso con mayor resistencia térmica, para mejorar la estabilidad de los catalizadores. Asimismo, es importante optimizar el diseño de las partículas, controlando su tamaño, forma y distribución, con el objetivo de mejorar su eficiencia térmica y su estabilidad en procesos de calentamiento repetidos.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EEA (2019). The plastic waste trade in the circular economy. European Environment Agency. Retrieved from <https://www.eea.europa.eu/themes/waste/resource-efficiency/the-plastic-waste-trade-in>
- [2] Miller, S.; Bolger, M.; and Copello, L. (2019). Reusable solutions: how governments can help stop single use plastic pollution. 3Keel, Oxford, United Kingdom. A study by the Rethink Plastic Alliance and the Break Free From Plastic Movement. Retrieved from https://rethinkplasticalliance.eu/wpcontent/uploads/2019/10/bffp_rpa_reusable_solutions_report.pdf
- [3] Fuentes, E. G., González-Marcos, M. P., López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, J. I., & González-Velasco, J. R. (2012). Mecanismos de degradación térmica y catalítica de poliestireno bajo condiciones de hidrocraqueo, (Vol. 3, Issue 3). Julio/ Septiembre.
- [4] Instituto Tecnológico del Plástico. (2022). Reciclado químico en España: Apostando por un futuro circular. <https://plasticseurope.org/es/knowledge-hub/reciclado-quimico-en-espana-apostando-por-un-futuro-circular/>
- [5] ISO 15270:2008 “Plastics Guidelines for the Recovery and Recycling of Plastics Waste”
- [6] Ma, C.; Yu, J.; Wang, B.; Song, Z.; Xiang, J.; Hu, S.; Su, S.; Sun, L. (2016). Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 61,433–450.
- [7] L. Dai, N. Zhou, K. Cobb, P. Chen, Y. Wang, Y. Liu, R. Zou, H. Lei, B.A. Mohamed, Y. Cheng, R. Ruan, Insight into structure-performance relationship in the catalytic cracking of high density polyethylene, *Appl. Catal. B: Environ.* 318 (2023), 121835, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121835>.
- [8] Muñoz, M., Morales, I., Costa, C. S., Multigner, M., de la Presa, P., Alonso, J. M., Silva, J. M., Ribeiro, M. D. R., Torres, B., & Rams, J. (2021). Local induction heating capabilities of zeolites charged with metal and oxide mnps for application in HDPE hydrocracking: A proof of concept. *Materials*, 14(4), 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma14041029>
- [9] Morales, I., Muñoz, M., Costa, C. S., Alonso, J. M., Silva, J. M., Multigner, M., Quijorna, M., Ribeiro, M. R., & de la Presa, P. (2020). Induction heating in nanoparticle impregnated zeolite. *Materials*, 13(18). <https://doi.org/10.3390/ma13184013>
- [10] C. Scarfiello, M. Bellusci, L. Pilloni, D. Pietrogiacomi, A. La Barbera, F. Varsano, Supported catalysts for induction-heated steam reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 46, Issue 1, 2021, Pages 134-145, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.262>.
- [11] Zyuzin, M.V.; Cassani, M.; Barthel, M.J.; Gavilan, H.; Silvestri, N.; Escudero, A.; Scarpellini, A.; Lucchesi, F.; Teran, F.J.; Parak, W.J.; et al. Confining Iron Oxide Nanocubes inside Submicrometric Cavities as a Key Strategy to Preserve Magnetic Heat Losses in an Intracellular Environment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 41957–41971.
- [12] M.N. Cardoza Contreras, Síntesis solvotérmica y caracterización de nanoalambres de WO_x, CNyN-UNAM, 2010.
- [13] Fojtik, A., Horák, D., Trung, T. Q., & Škere, T. (2009). Magnetic and Metallic Nanoparticles for Biomedical Application. *Nanocon*, 1–8.
- [14] Universidad de la Laguna. (2023, nov) <https://www.ull.es/portal/hipotesis/nanotecnologia-y-medicina-el-futuro-de-la-resonancia-magnetica-y-los-agentes-de-contraste-2/>
- [15] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, U. Richter, Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia *J. Magn. Mater.* 270, 345–57 (2004).

- [16] Brown, William Fuller. 1959. "Relaxational Behavior of Fine Magnetic Particles." *Journal of Applied Physics* 30 (4): S130–32. <https://doi.org/10.1063/1.2185851>.
- [17] Torres Molina, T.E. 2015. *Power Absorption Mechanism in High- Anisotropy CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticle*. Universidad de Zaragoza.
- [18] Robert C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials Principles and Applications", Ed. John Wiley & Sons Inc, 1999.
- [19] Serway, R. A., & Jewett, J. W. (2004). *Physics for scientists and engineers with modern physics*.
- [20] Gould, Paula. 2006. "Nanomagnetism Shows in Vivo Potential." *Nano Today* 1 (4): 34–39. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(06\)70115-3](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(06)70115-3).
- [21] Hummel, R.E. 2011. *Electronic Properties of Materials*. 4th ed. Springer US.
- [22] Cullity, B.D., and C.D. Graham. 1972. *Introduction To Magnetic Materials*. Wiley..
- [23] Almind, M. R., Vinum, M. G., Wismann, S. T., Hansen, M. F., Vendelbo, S. B., Engbæk, J. S., Mortensen, P. M., Chorkendorff, I., & Frandsen, C. (2021). Optimized CoNi Nanoparticle Composition for Curie-Temperature-Controlled Induction-Heated Catalysis. *ACS Applied Nano Materials*, 4(11), 11537–11544. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c01941>.
- [24] Mojica Piscioti, M. L. (2009). *Estudio del proceso de calentamiento de nanopartículas magnéticas con campos magnéticos AC para su utilización en el tratamiento de tumores por hipertermia* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Cuyo).
- [25] Masala, A., Vitillo, J. G., Mondino, G., Martra, G., Blom, R., Grande, C. A., & Bordiga, S. (2017). Conductive ZSM-5-Based Adsorbent for CO₂ Capture: Active Phase vs Monolith. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(30), 8485–8498. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01058>
- [26] Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., & Garagorri, E. (2001). Conversion of low density polyethylene into petrochemical feedstocks using a continuous screw kiln reactor. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (Vol. 58). www.elsevier.com/locate/jaap
- [27] K.R. Venkatesh, J. Hu, J.W. Tierney, I. Wender, Hydrocracking and hydroisomerization of long-chain alkanes and polyolefins over metal-promoted anion-modified transition metal oxides, US Patent 6184430, 5-12-1996.
- [28] Hironobu Ohkita, Ryuji Nishiyama, Yoshihisa Tochihara, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, Yoshio Morioka, Akifumi Ueno, Yukihiko Namiki, Susumu Tanifuji, Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene and *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1993 32 (12), 3112-3116 DOI: 10.1021/ie00024a021.
- [29] Serrano, D. P., Aguado, J., & Escola, J. M. (2000). Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, HZSM-5 and amorphous SiO₂-Al₂O₃: comparison with thermal cracking. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 25).
- [30] Zanella Rodolfo. *Aplicación de los nanomateriales a la catálisis*. *Mundo Nano*, 7 (12), 66 (2014) [31] Cullity, B.D., and C.D. Graham. 1972. *Introduction To Magnetic Materials*. Wiley.
- [31] K.R. Venkatesh, J. Hu, J.W. Tierney, I. Wender, Hydrocracking and hydroisomerization of long-chain alkanes and polyolefins over metal-promoted anion-modified transition metal oxides, US Patent 6184430, 5-12-1996.
- [32] J.M. Escola, J. Aguado, D.P. Serrano, A. Garcia, A. Peral, L. Briones, R. Calvo, E. Fernandez, Catalytic hydroreforming of the polyethylene thermal cracking oil over Ni supported hierarchical zeolites and mesostructured aluminosilicates, *Appl. Cat. B: Environ.* 106 (2011) 405-415.
- [33] Peral Yuste, Á. (2009). *Síntesis de zeolita ZSM-5 con porosidad jerarquizada como catalizador para el craqueo de poliolefinas*. Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos.

- [34] Tanabe, K. Hölderich, W.F.; Industrial application of solid acid-base catalyst; *Applied Catalysis A: General*; 181, 399-434 (1999).
- [35] Castellanos, E., Melo, F. y Pérez, J.; Craqueo catalítico de fracciones desasfaltadas de petróleo. Preparación y caracterización de zeolitas como catalizadores, *Ing. Quím.*, 278, 107 (1992).
- [36] Castillo, V., A.C, Síntesis y caracterización de nanopartículas de Níquel, Cobalto y mezclas Níquel–Cobalto dispersadas en diferentes matrices, Tesis de Doctorado, Universidad de Chile, 2015.
- [37] Wei Q, Zhang P, Liu X, Huang W, Fan X, Yan Y, Zhang R, Wang L and Zhou Y (2020) Synthesis of Ni-Modified ZSM-5 Zeolites and Their Catalytic Performance in n-Octane Hydroconversion. *Front. Chem.* 8:586445
- [38] Zeolyst International, Ficha CVB2314, <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5.html>
- [39] Muhammad, Riaz, et al. "Temperature-Induced Modifications in Natural Zeolite Clinoptilolite: Effects on Acidity and Catalytic Acetalization." *ChemNanoMat* 10.7 (2024)
- [40] A. Hernando y J. M. Rojo, *Física de los materiales magnéticos*. 2001.
- [41] Alvarez, A., Viturro, H., Bonetto, R., Private Communication
- [42] Haglund, J., Fernandez-Guillermot, F., Grimvall, G., Korling, M., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 48, 11685, (1993)
- [43] Taylor, A., Floyd, R.W., *Acta Crystallogr.*, 3, 285, (1950)