

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



T E S I S

Producción de Hidrógeno a Partir de Polietileno de Alta Densidad por Pirólisis Catalítica de ZnO

Soportado en Al₂O₃ Ácida, Neutra y Básica

Que para obtener el título de

INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

Mariel Quirós Casas

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Luis Antonio Flores Sánchez

CO-DIRECTOR DE TESIS

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza

Tijuana, B.C. Octubre, 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE EXTENSIÓN Y VINCULACIÓN

FOLIO No. 058

Tijuana, Baja California, a 22 de agosto de 2023.

C. MARIEL QUIRÓS CASAS
PASANTE DE INGENIERO QUIMICO
PRESENTE:

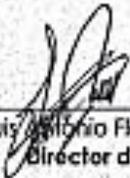
POR LA REALIZACIÓN PLENA DEL SEP

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la opción de Tesis es propuesto, por el Dr. Luis Antonio Flores Sánchez y el Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, quienes serán los responsables de la calidad del trabajo que usted presente, referido al tema: "Producción de H₂ gaseoso a partir de pirólisis catalítica de PEAD con ZnO/Al₂O₃ de pH ácido, neutro y básico", el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

RESUMEN

- I. INTRODUCCIÓN
- II. HIPÓTESIS
- III. OBJETIVOS
- IV. ANTECEDENTES
- V. METODOLOGÍAS
- VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- VII. CONCLUSIONES
- VIII. BIBLIOGRAFÍA




Dr. Luis Antonio Flores Sánchez
Director de Tesis


Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Co-Director de Tesis


M.C. Roberto Alejandro Reyes Martínez
Director de la FCQI

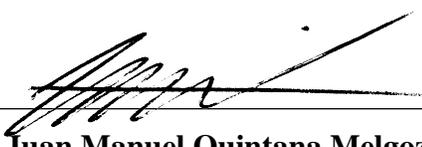
Resumen de la tesis de Mariel Quirós Casas, presentado para obtener el título de Ingeniería
Química. Tijuana, Baja California, México. Octubre, 2023.

Producción de Hidrogeno a Partir de Polietileno de Alta Densidad por Pirólisis Catalítica de ZnO
Soportado en Al₂O₃ Ácida, Neutra y Básica

Resumen aprobado por:



Dr. Luis Antonio Flores Sánchez
Director de tesis



Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Co-director de tesis

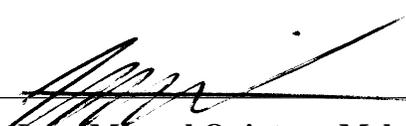
En el presente trabajo de investigación básica se llevó a cabo la reacción catalítica del polietileno de alta densidad (PEAD) sobre óxido de zinc (ZnO) soportado en alúmina (Al₂O₃) a pH ácido, neutro y básico, respectivamente, con el objetivo de analizar esta variable en la obtención de hidrógeno molecular (H₂). El material catalítico se sintetizó por el método de impregnación húmeda y se midieron sus propiedades físicas, así mismo su actividad catalítica. Se realizó un análisis de identificación del material catalítico por medio de las técnicas de difracción por rayos-X (DRX) para identificar las fases cristalográficas, microscopía electrónica de barrido (MEB) para conocer el tamaño de partícula, espectroscopía por dispersión de energía (EDS) para conocer la composición química, y se midió la área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los productos de reacción se colectaron en una bolsa de plástico y se analizaron por cromatografía de gases (CG), posteriormente se midió la actividad catalítica en la obtención de H₂. La reacción presentó rendimientos a H₂ en 49 % y 14 % a 600°C y 60 min a partir de ZnO/Al₂O₃ ácido y neutro, en ese orden, y un rendimiento a H₂ del 10 % a 500°C y 15 min de reacción utilizando ZnO/Al₂O₃ básico.

Abstract for the thesis by Mariel Quirós Casas, presented to obtain the Chemical Engineering Bachelor's Degree. Tijuana, Baja California, Mexico. October, 2023.

Hydrogen Production From High Density Polyethylene by Catalytic Pyrolysis of ZnO Supported in Acid, Neutral and Basic Al₂O₃

Abstract approved by:

Dr. Luis Antonio Flores Sánchez
Director de tesis



Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Co-director de tesis

In the present basic investigation work the catalytic pyrolysis reaction with high density polyethylene (HDPE) was carried out with zinc oxide (ZnO) supported on alumina (Al₂O₃) at acidic, neutral and basic pH values, respectively, with the aim of analyzing this variation in order to obtain molecular hydrogen (H₂). The catalytic material was synthesized by the incipient wet impregnation method and the physical properties were measured, as well as its catalytic activity. The identification analysis of the catalytic material was made by the techniques of X-ray diffraction (XRD) to identify the crystallographic phases, scanning electron microscopy (SEM) to determine the particle size, energy dispersive spectroscopy (EDS) to obtain the chemical composition, and with the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method the superficial area was measured. The reaction products were collected in a plastic bag and analyzed by gas chromatography (GC), then the catalytic activity in order to obtain H₂ was measured. The reaction presented H₂ yields of 49% and 14% at 600°C and 60 min of acidic and neutral ZnO/Al₂O₃, in that order, and a H₂ yield of 10% at 500°C and 15 min of reaction using basic ZnO/Al₂O₃.

DEDICATORIAS

A mi mamá y a mi papá
por darme la vida, el
apoyo y su amor
incondicional

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis sinceros agradecimientos a las siguientes personas e instituciones:

A Dios por guiarme hacia el camino correcto con su amor incondicional, por darme las respuestas a mis dudas en la vida y ser el pilar que me sostiene.

A mi mamá María Guadalupe Casas González, de cariño Lupita, por demostrarme lo que verdaderamente es el amor y por siempre estar ahí para levantarme, por guiarme en el camino correcto y darme el aliento para seguir por el sendero del éxito.

A mi papá Eduardo Quirós Andrade por estar a mi lado cuando lo necesito, apoyarme en mis decisiones aceptándome como soy, por hacerme reír y sacar nuestro espíritu aventurero juntos.

A mi hermana Laura Diandra Quirós Casas por enseñarme los gajes de la vida, por poder contar con ella, porque siempre saca mi lado divertido y por hacerme pasar buenos momentos como en nuestra niñez.

A mi prima Monique Isabella Valdivia Casas por ser tan cercana a mí a pesar de estar lejos, por aceptarme como soy y siempre ser las niñas que seguimos siendo dentro.

A mi tía Diana Casas por consentirnos tanto a mí y a mi hermana desde la niñez y por ser una persona con la cual puedo confiar enteramente.

A mi amiga Viridiana Camacho Mandujano que aceptó mi invitación de realizar un trabajo de tesis, por ser mi compañera en este camino que no fue fácil, por dejarme ser auténtica con ella y brindarme su amistad tan sincera.

A mi amiga Elsa Fernanda Valdés Aguirre por haber formado una amistad y un compañerismo muy preciado conmigo desde que entramos juntas a la carrera, por alentarme siempre a conseguir lo que me planteo y creer en mí.

A mi amigo Roberto Cárdenas García que me hizo ver esta etapa de forma divertida y ha sido una persona con la que puedo contar en todo momento.

A mi amigo Juan Carlos Medina Medina por ser una persona comprensiva, con quien puedo contar, confiar y ser yo misma, y por tener una amistad auténtica y natural.

A la Familia Casas González por ser personas que siempre han estado en todas las etapas de mi vida y me han dado una vida llena de amor, diversión, confianza y emoción.

A la Familia Quirós Andrade por tener el interés de querer lo mejor para mí siempre y por darme consejos para hacer lo que realmente me gusta.

A la profesora Ana Isabel Ames López por ser una maestra que destaca por su profesionalismo y vocación, su gran paciencia con los estudiantes, su conocimiento tan amplio y su enseñanza que se ha quedado marcada en mí.

Al profesor Miguel Ángel Pastrana por ser un maestro único con enseñanza única que nunca se olvida, por ser una persona con altos principios y valores y por haberme impartido clases de la forma más entretenida y enriquecedora posible.

A mi profesor y director de tesis, el Dr. Luis Antonio Flores Sánchez, que, sin su apoyo constante, palabras de aliento, consejos motivadores, ganas de verme crecer como profesionista y persona, no hubiera podido terminar este trabajo que ha sido elaborado con hartos esfuerzos, perseverancia, lucha, constancia, sudor, estrés, pero a la vez con visión de un trabajo bien hecho y con futuro.

A mi profesor de química y co-director de tesis, el Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, que con su sabiduría y consejos que hablan con la verdad me he sabido guiar hacia los quehaceres de mi profesión y de mi estudio para mantener mi rectitud y visión.

Al Dr. Miguel Ávalos Borja por su gran y preciado apoyo en la caracterización de los materiales de este trabajo, por su contribución como coautor en el artículo publicado y su participación como sinodal para este trabajo de tesis.

A la Universidad Autónoma de Baja California y a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería por ser mi casa de estudios y haberme dado los recursos y apoyo necesarios para concluir con mi carrera y mi tesis, y por haberme permitido utilizar el laboratorio y los equipos para poder llevar a cabo la experimentación de este trabajo.

A las instituciones LINAN-IPICYT y CNYN-UNAM por proveer soporte de laboratorios de posgrado con equipos especializados y el apoyo técnico de Beatriz A. Rivera E. y Ana I. Peña M en las mediciones de instrumentación del presente trabajo.

Al comité de este trabajo de tesis conformado por el Dr. Luis Antonio Flores Sánchez como director, al Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza como codirector; al Dr. Miguel Ávalos Borja, Dr. Óscar Eugenio Jaime Acuña, Dr. René Obeso Estrella y al Dr. Miguel Ángel Armenta como sinodales, a la Dra. Lilian Romero y a la Dra. Carolina Silva como suplentes, por su preciada participación y compromiso hacia este trabajo de investigación.

CONTENIDO	Pág.
RESUMEN EN ESPAÑOL	iii
RESUMEN EN INGLÉS	iv
DEDICATORIAS	v
AGRADECIMIENTOS	vi
CONTENIDO	ix
LISTADO DE FIGURAS	xiii
LISTADO DE TABLAS	xvi
LISTADO DE ECUACIONES QUÍMICAS	xix
LISTADO DE ECUACIONES ALGEBRAICAS	xx
LISTADO DE ABREVIATURAS	xxi
LISTADO DE ACRÓNIMOS	xxii
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Objetivo general	2
I.2 Objetivos específicos	2
I.3 Metas	2
I.4 Hipótesis	3
I.5. Impacto económico	3
I.6. Impacto social	3
I.7. Impacto ambiental	4
II. ANTECEDENTES	5
II.1. Catálisis	5
II.2. Catálisis heterogénea	7

II.3. Polietileno	8
II.3.1. Polietileno de Alta Densidad	10
II.4. Óxido de zinc	12
II.5. Alúmina	15
II.6. Hidrógeno	15
II.7. Metano	17
II.8. Producción de hidrógeno	18
II.9. Pirólisis catalítica para la producción de hidrógeno	21
II.10. Difracción de rayos-X	22
II.10.1. Índices de Miller	25
II.10.2. Ley de Bragg	27
II.11. Cromatografía de Gases	30
II.12. Método BET	33
II.13. Microscopía electrónica de barrido	34
II.14. Espectroscopia por dispersión de energía	38
III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
III.1. Síntesis de óxido de zinc soportado en alúmina	40
III.2. Difracción de rayos-X (DRX)	41
III.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	42
III.4. Espectroscopia por dispersión de energía (EDS)	42
III.5. Área superficial por el método de BET	43
III.6. Cromatografía de gases (CG)	43
III.7. Metodología experimental	44

III.7.1. Sistema 1.0	45
III.7.2. Sistema 2.0	47
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
IV.1. Difracción de rayos-X (DRX)	55
IV.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	58
IV.3. Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)	60
IV.4. Área superficial por el método de BET	64
IV.5. Medición de la actividad catalítica	66
IV.5.1. Cromatografía de gases (CG)	69
IV.5.1.1. Sistema 1.0	72
IV.5.1.2. Sistema 2.0	74
IV.6. Sistemas de la reacción de PEAD con ZnO/Al ₂ O ₃	81
V. CONCLUSIONES	82
VI. TRABAJO A FUTURO	83
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
VIII. APÉNDICES	97
VIII.1. Tarjeta cristalográfica JCPDS de ZnO.	97
VIII.2. Tarjeta cristalográfica JCPDS de Al ₂ O ₃ .	98
VIII. 3. Longitudes de onda de líneas de emisión característica y bordes de absorción. Obtenida de Cullity B.D., 1956.	99
VIII. 4. Sistema 2.0 integrado en el laboratorio.	101
VIII.5. Ajustes de Gauss en OriginPro 9.0 [®] para las señales más intensas de ZnO y Al ₂ O ₃ .	102

VIII.6. Gráficos de los porcentajes en peso (% p/p) de los productos de las reacciones del Sistema 2.0.	105
VIII.7. Histogramas en OriginPro 9.0© del tamaño de partícula.	107
VIII.8. Tabla de datos experimentales por diferentes autores sobre la pirólisis catalítica para la producción de H ₂ partiendo de residuos plásticos.	109
VIII.9. Publicación: Síntesis, caracterización y actividad catalítica del ZnO soportado en Al ₂ O ₃ ácida para la generación de H ₂ .	111
VIII.10. Constancia por participación en el VIII Congreso Internacional de Investigación Tijuana el día 26 de abril del 2022.	117

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Gráfico representativo de la energía de activación en una reacción en ausencia y presencia de un catalizador.	7
Figura 2. Pasos elementales de la catálisis heterogénea.	8
Figura 3. Molécula tridimensional de polietileno en forma de zigzag.	10
Figura 4. Envase de PEAD y la aproximación de monómeros en su cadena polimérica.	12
Figura 5. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) Wurtzita hexagonal; (b) mezcla de zinc; (c) sal de roca.	13
Figura 6. Morfologías diversas a nanoescala que puede presentar el ZnO: (a) floral; (b) nanotubos; (c) y (d) nanocables.	14
Figura 7. Micrografía de MEB y estructura hexagonal compacta para corundo (α -Al ₂ O ₃).	15
Figura 8. Gráfico de las vías más comunes de producción de H ₂ .	19
Figura 9. Espectro electromagnético.	22
Figura 10. Mecanismo de la generación de rayos-X al disparar electrones acelerados por medio de una fuente de energía catódica hacia la muestra.	23
Figura 11. Orbitales del núcleo de un átomo y los tipos de radiación característica de los rayos-X.	24
Figura 12. Representación de una celda unitaria con sus ejes, ángulos e índices de Miller.	26
Figura 13. Representación ilustrativa de los planos cristalinos, la difracción de los rayos-X en la muestra y el ángulo de Bragg.	27
Figura 14. Vista de la fuente y el detector sobre la muestra y sus ángulos de Bragg.	28
Figura 15. Equipo y partes del cromatógrafo de gases.	31

Continúa	Pág.
Figura 16. Separación de los componentes A y B en una muestra por la cromatografía de gases y su respectivo cromatograma.	32
Figura 17. Modelo de Langmuir mostrando la monocapa del adsorbato y el modelo de BET mostrando la multicapa del adsorbato, respectivamente.	33
Figura 18. Tipos de isothermas de la fisisorción.	34
Figura 19. Fenómenos resultantes de las interacciones del haz de electrones con la muestra y micrográficas emitidas por (a) electrones secundarios y (b) electrones retrodispersados (BSE).	36
Figura 20. Componentes del equipo de MEB.	37
Figura 21. Rayos-X característicos de una especie química y el continuo de rayos-X que se genera por una desaceleración de electrones.	39
Figura 22. Horno eléctrico Thermo Scientific Lindeberg Blue M tf55030A-1, de 38.1 x 40.64 x 27.94 cm, para la síntesis del ZnO soportado en Al ₂ O ₃ .	41
Figura 23. Difractómetro de rayos-X de polvos DRX BRUKER D8 ADVANCE.	41
Figura 24. Microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 200.	42
Figura 25. Analizador Micromeritics Tristar 3000 con N ₂ .	43
Figura 26. Cromatógrafo de gases SRI 8610C.	44
Figura 27. Diagrama del Sistema 1.0 para la reacción de pirólisis catalítica a 400 °C.	45
Figura 28. Diagrama del Sistema 2.0 para la reacción de pirólisis catalítica a 400, 500 y 600 °C.	47

Continúa	Pág.
Figura 29. Residuos de la reacción de ZAA a (a) 400°C y 63.03 minutos; (b) 500°C y 61.84 minutos; (c) 600°C y 53.83 minutos.	49
Figura 30. Reacción de ZAN a (a) 400°C y 62.13 minutos; (b) 500°C y 61.35 minutos; (c) 600°C y 64.83 minutos.	51
Figura 31. Reacción de ZAB a (a) 400°C y 62.50 minutos; (b) 500°C y 62.18 minutos; (c) 600°C y 62.10 minutos.	53
Figura 32. Difractogramas experimentales de: ZAB, ZAN, ZAA; y teóricos de: Al ₂ O ₃ y ZnO.	56
Figura 33. Micrografías por la técnica MEB a escala de 2 µm con morfología indefinida. (a) ZAA; (b) ZAN; (c) ZAB.	60
Figura 34. Espectrograma con micrografía MEB de ZAA.	61
Figura 35. Espectrograma con micrografía MEB de ZAN.	62
Figura 36. Espectrograma con micrografía MEB de ZAB.	63
Figura 37. Isotermas de adsorción de N ₂ . (a) ZAA; (b) ZAN; (c) ZAB.	66
Figura 38. Residuos de las nueve reacciones con el Sistema 2.0. (a) ZAA; (b) ZAN; (c) ZAB.	68
Figura 39. Gráficos de la medición de la actividad catalítica con los rendimientos de H ₂ y CH ₄ , respectivamente. (a) muestras ácidas (ZAA y AA); (b) muestras neutras (ZAN y AN); (c) muestras básicas (ZAB y AB).	80

LISTADO DE TABLAS	Pág.
Tabla 1. Propiedades químicas y termodinámicas del hidrógeno.	16
Tabla 2. Propiedades químicas y termodinámicas del metano.	17
Tabla 3. Vías para producir H ₂ y sus respectivas reacciones.	20
Tabla 4. Recolección de pesos correspondientes de la síntesis de ZAA, ZAN y ZAB.	40
Tabla 5. Volúmenes de los productos usando el ZAA.	46
Tabla 6. Volúmenes de los productos usando el ZAN.	46
Tabla 7. Volúmenes de los productos usando el ZAB.	46
Tabla 8. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAA a 400°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	48
Tabla 9. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAA a 500°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	49
Tabla 10. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAA a 600°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	50
Tabla 11. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAN a 400°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	51
Tabla 12. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAN a 500°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	52
Tabla 13. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAN a 600°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	52
Tabla 14. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAB a 400°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	53

Continúa	Pág.
Tabla 15. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAB a 500°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	54
Tabla 16. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAB a 600°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.	54
Tabla 17. Valores resultantes del tamaño de cristal (TC) de ZAA, ZAB y ZAN calculados con la Ecuación de Scherrer de la señal más intensa del ZnO y la Al ₂ O ₃ , respectivamente.	57
Tabla 18. Tamaños de partícula de MEB-EDS del material soportado (ZAA, ZAN, ZAB).	59
Tabla 19. Porcentajes elementales obtenidos por la técnica de EDS para ZAA.	61
Tabla 20. Porcentajes elementales obtenidos por la técnica del EDS para ZAN.	62
Tabla 21. Porcentajes elementales obtenidos por la técnica del EDS para ZAB.	63
Tabla 22. Área superficial, volumen y tamaño de poro con el método BET del material soportado (ZAA, ZAN, ZAB) y del soporte (AA, AN, AB).	64
Tabla 23. Porcentajes de los productos obtenidos a partir de la pirólisis catalítico de PEAD para las nueve reacciones en el intervalo de 400°C a 600°C.	67
Tabla 24. Datos del tanque de muestra estándar Scott Mini-Mix 22561, mezcla de gases de 1% mol O ₂ , CH ₄ , H ₂ , CO y CO ₂ en N ₂ .	69
Tabla 25. Cálculos para los gases de la muestra estándar sobre los moles que existen en 1mL de muestra de inyección al cromatógrafo y su peso equivalente en gramos.	70
Tabla 26. Rendimientos en %p/p y relación del H ₂ y CH ₄ del Sistema 1.0 para la	72

reacción con los materiales soportados: ácido, neutro y básico (ZAA, ZAN, ZAB)
a los dos tiempos de muestreo y a la temperatura de reacción de 400°C.

Tabla 27. Rendimientos en %p/p y relación del H₂ y CH₄ del Sistema 2.0 para la 74
reacción sin catalizador (SC), con el soporte: ácido, neutro y básico (AA, AN,
AB) y con los materiales soportados: ácido, neutro y básico (ZAA, ZAN,
ZAB) a cada tiempo de muestreo y temperatura de reacción.

LISTADO DE ECUACIONES QUÍMICAS

Ec. 1 Pirólisis catalítica.....22

Ec. 15 Reacción del polietileno.....71

LISTADO DE ECUACIONES ALGEBRAICAS

<p>Ec. 2 Ecuación de energía.....23</p> <p>Ec. 3 Ley de Bragg.....27</p> <p>Ec. 4 Ley de Bragg – Deducción de $n\lambda$.....28</p> <p>Ec. 5 Ley de Bragg – Deducción de $\text{sen}\theta$.....29</p> <p>Ec. 6 Ley de Bragg- Deducción de $2\text{sen}\theta$.....29</p> <p>Ec. 7 Ley de Bragg deducida.....29</p> <p>Ec. 8 Ecuación de Scherrer.....57</p> <p>Ec. 9 Ley de Bragg – Distancia interplanar (d) despejada.....57</p>	<p>Ec. 10 Desviación estándar muestral.....59</p> <p>Ec. 11 Ecuación de los gases ideales.....69</p> <p>Ec. 12 Concentración molar.....70</p> <p>Ec. 13 Fórmula de moles de H_2.....71</p> <p>Ec. 14 Fórmula de moles de CH_4.....71</p> <p>Ec. 16 Moles equivalentes de H_2 por gramo de PEAD.....72</p> <p>Ec. 17 Moles equivalentes de CH_4 por gramo de PEAD.....72</p> <p>Ec. 18 Rendimiento de H_2 en % p/p.....72</p> <p>Ec. 19 Rendimiento de CH_4 en % p/p.....72</p>
--	---

LISTADO DE ABREVIATURAS

SC	Sin catalizador	ZnO	Óxido de zinc
AA	Alúmina ácida	Al₂O₃	Alúmina
AN	Alúmina neutra	H₂	Hidrógeno molecular
AB	Alúmina básica	CH₄	Metano
ZAA	Material soportado ácido	CO₂	Dióxido de carbono
ZAN	Material soportado neutro	TC	Tamaño de cristal
ZAB	Material soportado básico	I	Intensidad

LISTADO DE ACRÓNIMOS

PE	Polietileno	EP	Electrones primarios
PEAD	Polietileno de alta densidad	ES	Electrones secundarios
DRX	Difracción de rayos-X	BET	Brunauer, Emmett y Teller
MEB	Microscopía electrónica de barrido	BJH	Barrett, Joyner y Helenda
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía	JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
CG	Cromatografía de gases	LP	Petróleo líquido
ERD	Electrones retrodispersados	GEI	Gases de efecto invernadero

I. INTRODUCCIÓN

El uso extensivo de polímeros termoplásticos, como lo es el polietileno y sus derivados, ha dejado un rastro ambiental difícil de erradicar, debido principalmente a su corta vida útil y su degradación muy lenta [1]. Por la razón de que los plásticos se utilizan ampliamente en la industria del empaque la repercusión directa ha sido una alta tasa de generación de residuos sólidos urbanos a nivel industrial y municipal [2] que suelen destinarse a los océanos o a vertederos, lo cual provoca contaminación en la litósfera e hidrósfera, causando daños a la salud de los seres vivos [3]. Desde el año 2018 se han generado alrededor de 300 millones de toneladas de residuos plásticos globalmente, cantidad que sigue incrementándose anualmente [1, 4]. De acuerdo a la LGPGIR en México el manejo de los residuos sólidos urbanos está a cargo de los municipios, para lo cual debe existir un plan de recolección, tratamiento y disposición [5]. Una de las soluciones más demandantes de los residuos que contienen polímeros sintéticos es el reciclaje y la degradación inducida por bacterias. Dentro de los polímeros sintéticos el 64% lo representa el polietileno [6], y el PEAD es el polímero más utilizado para diversas aplicaciones en todo el mundo. Estudios de la década actual han revelado posibilidades de reutilizar el PEAD como una solución con doble beneficio: reciclaje y conversión a energía. Para efectuar esta tarea en el presente trabajo se requirió la descomposición del polímero PEAD, constituido primordialmente por hidrocarburos, a hidrógeno como combustible alternativo para suplir a futuro el uso de la gasolina. Esto fue posible por medio de la pirólisis catalítica, para la cual se empleó el catalizador de ZnO soportado en Al₂O₃, con el fin de romper los enlaces de las cadenas hidrocarbonadas con la aplicación de calor.

I.1. OBJETIVO GENERAL

Realizar la síntesis de los sistemas catalíticos ZnO soportado en Al₂O₃ ácida, neutra y básica, para probar la actividad en la producción de hidrógeno molecular a partir de polietileno de alta densidad.

I.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

I.2.1. Síntesis del ZnO soportado en Al₂O₃ ácida.

I.2.2. Síntesis del ZnO soportado en Al₂O₃ básica.

I.2.3. Síntesis del ZnO soportado en Al₂O₃ neutra.

I.2.4. Identificar las fases de los materiales sintetizados por difracción de rayos-X.

I.2.5. Calcular el tamaño promedio de cristal del material sintetizado.

I.2.6. Obtener la morfología superficial de los materiales por microscopía electrónica de barrido.

I.2.7. Determinar la composición elemental de las muestras sintetizadas por espectroscopía por dispersión de energía.

I.2.8. Medir el área superficial de los materiales sintetizados por la técnica BET.

I.2.9. Probar la actividad catalítica del ZnO soportado en Al₂O₃ ácida, básica y neutra en la reacción de producción de H₂ a partir de PEAD.

I.2.10. Cuantificar los productos gaseosos de la pirólisis catalítica del PEAD por CG.

I.3. METAS

I.3.1. Obtener el título de Licenciatura de Ingeniería Química vía tesis.

I.3.2. Presentar los avances de la investigación en un congreso internacional.

I.3.3. Publicar un artículo en una revista indexada con ISSN.

I.4. HIPÓTESIS

La modificación de pH en el soporte Al_2O_3 en el sistema $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ puede modificar la producción de H_2 a partir de la pirólisis catalítica de polietileno de alta densidad, debido a la modificación de las propiedades estructurales, morfológicas y superficiales del ZnO sobre Al_2O_3 .

I.5. IMPACTO ECONÓMICO

A pesar de que el hidrógeno es un combustible que es difícil y costoso para producir [7], sus beneficios económicos se ven reflejados debido a la sustentabilidad. Para producir H_2 a partir de residuos sólidos urbanos (RSU) el costo es de \$3.3 dls/kg [8], a partir del reformado de metanol es de \$7 dls/kg [9], a partir del reformado de metano o gas natural es de \$1.5 dls/kg [10] y a partir de la electrólisis el costo varía entre \$3.4-\$17 dls/kg [11]. Por lo anterior, el reformado de metano es el proceso más económico para producir H_2 , sin embargo, es más ventajoso que sea a partir de RSU porque se les da un uso nuevo a los residuos adquiriendo un producto con valor agregado. En el año 2019 el costo de la disposición del PEAD fue de 0.024 dls/kg [12]. Al disponer de los plásticos, los cuales cuentan como la mayoría de los RSU, en los vertederos, no hay aprovechamiento de este potencial, ya que contribuye a la contaminación del suelo, a comparación con lo que es la recuperación de energía como lo es el obtener combustibles limpios como el hidrógeno.

I.6. IMPACTO SOCIAL

Los combustibles alternativos como el H_2 se pueden aplicar a los vehículos con la tecnología de celdas de combustión, de las que ya existen estaciones en Estados Unidos y Canadá [13], siendo una alternativa mejor a la gasolina en cuanto a su capacidad calorífica, ya que la del H_2 es de 120

MJ/kg [8] y la de la gasolina es de 46 MJ/kg [14], por lo que el uso de combustibles limpios beneficia a la población en la calidad de vida.

I.7. IMPACTO AMBIENTAL

Las energías renovables pueden generarse mediante procesos alternos naturales [15] como el aprovechamiento de la energía solar, eólica, hidráulica, además de la producción de combustibles alternativos como el hidrógeno. Las plantas de tratamiento de residuos pueden consistir en reciclaje, incineración o extracción de energía por medio de la pirólisis o gasificación [16], por lo que se practican medidas sustentables. Con la implementación del H₂ como combustible principal se estima una disminución de gases de efecto invernadero (CO₂ y CH₄) de un 60% para el año 2050 [17], debido a que su combustión genera como producto H₂O.

II. ANTECEDENTES

II.1. CATÁLISIS

El término de “*Catálisis*” proviene de la etimología griega “*katálysis*”, la cual separa a las palabras ‘*katá*’ que significa ‘*disminución*’ y del verbo ‘*lysis*’ que se refiere a ‘romper’ [18]. Se puede representar a la descomposición o rompimiento como a los reactivos en una reacción química dada para producir otros compuestos, sin embargo, la catálisis consiste en aumentar la velocidad de esta reacción [19], reduciendo su energía de activación, por medio de sustancias llamadas catalizadores (Figura 1, Chang R., 2013). Este término fue moldeado por primera vez en 1835 por el químico sueco J. Jacob Berzelius, pero el auge de la catálisis se expandió en el siglo XX [20], cuando ya se conocían los elementos químicos y las transformaciones químicas.

La primera reacción significativa que implicó la catálisis heterogénea fue la de paladio con asbesto para dar como producto helio. El siguiente evento, en 1817, que aportó a la catálisis fue el experimento de un cable caliente de platino con una mezcla de aire y carbón, lo que provocó que se calentara y se viera blanco. Poco después fue descubierto que vapores del etanol combinados con el platino hacía que se oxidara y produjera ácido acético [21]. Desde sus primeros descubrimientos en el siglo XVIII se practicaban procesos que involucraban a la cinética química por medio de la catálisis heterogénea, principalmente reacciones de oxidación. Posteriormente en 1938 se inició con la homogénea [20]. Estas dos clasificaciones son las principales dentro de la catálisis, además de existir la fotocatalisis y la enzimática.

Los catalizadores son los que apoyan a que suceda la catálisis, siendo sustancias o compuestos, los cuales no se transforman [22], más sí se involucran e interactúan en la reacción química para modificar su velocidad y finalmente ser recuperados como originalmente se introdujeron. Los catalizadores poseen tres componentes que traen consigo beneficios en la efectividad de la reacción:

el agente activo, el soporte y el promotor. El agente activo es el sitio catalítico que sustancialmente acelera la reacción, el soporte es una sustancia porosa de apoyo al catalizador que optimiza su área superficial y el promotor es una sustancia que puede ayudar a mejorar las propiedades del catalizador, como lo es su selectividad [23].

La catálisis heterogénea se refiere al ataque del catalizador en la superficie del sólido y se distingue por presentar una fase distinta a la de los reactivos en la reacción química en cuestión. Este proceso es altamente favorable en la industria química, ya que se recupera el catalizador junto con los productos. Por otro lado, en la catálisis homogénea el catalizador expone la misma fase que los reactivos [24].

La rama de la fisicoquímica que corresponde al estudio formal de la catálisis es la cinética química, la cual reúne los comportamientos dinámicos [25] de una reacción química como su velocidad, concepto que es fundamental en esta rama de la ciencia. La velocidad de una reacción química se representa analíticamente en ecuaciones cinéticas, dentro de las cuales juegan un papel importante las variables de la presión total P_T y presiones parciales P_A , la concentración del reactivo, la temperatura T , la constante de velocidad K , el tiempo t y la constante universal de los gases R .

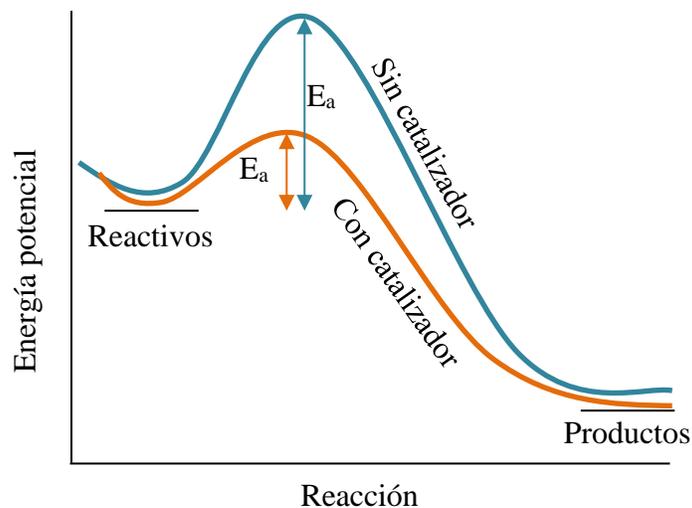


Figura 1. Gráfico representativo de la energía de activación en una reacción en ausencia y presencia de un catalizador.

II.2. CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los catalizadores más utilizados de la industria son aquellos que se encuentran normalmente en fase sólida, es decir, los de fase heterogénea, ya que los reactivos generalmente se encuentran en fase líquida o gaseosa [26]. Su modo de actuar en las reacciones químicas, con el propósito de acelerarlas, se describe en las etapas de una reacción catalítica sobre la superficie del catalizador (Figura 1, Dittmeyer R., 2008).

La primera etapa es la difusión de los reactivos hacia la parte exterior de la superficie del catalizador y la segunda se refiere a que el reactivo se adentra a los poros del catalizador hasta la parte interna de éste. La siguiente etapa es la adsorción de los reactivos, esto se refiere a que se adhieren las moléculas sobre la superficie sólida interna del catalizador. La cuarta etapa es cuando se lleva a cabo la reacción entre estas especies hacia algunos sitios activos del catalizador. La siguiente es la desorción de los productos formados dentro y, por consiguiente, se vuelve a presentar una difusión, pero ahora de estos productos, saliendo a través del catalizador a su superficie. Finalmente, la difusión

externa alcanza de nuevo su estado inicial en el fluido [27]. La adsorción de los reactivos puede ser física o química dentro del catalizador, es decir, que puede haber una fisisorción o quimisorción [28].

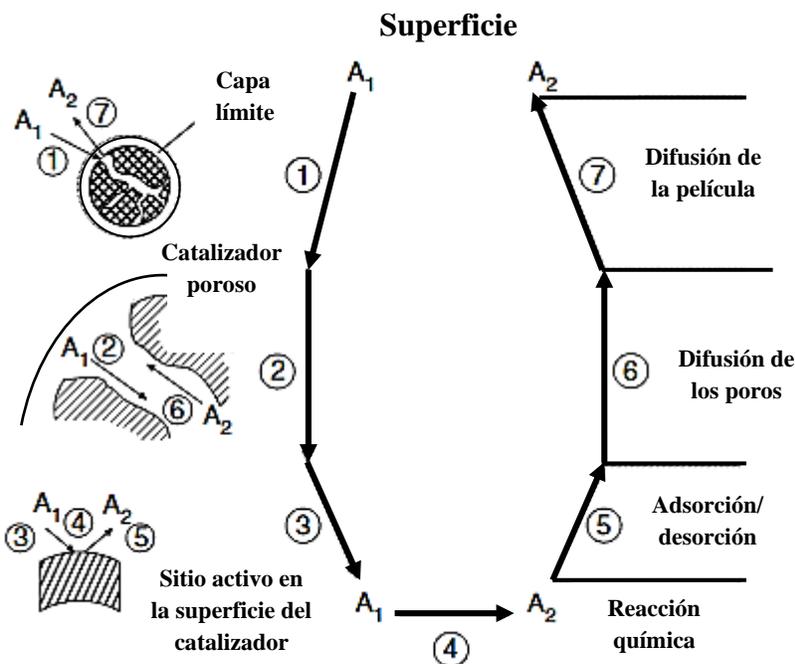


Figura 2. Pasos elementales de la catálisis heterogénea (A_1 : Reactivo, A_2 : Producto).

II.3. POLIETILENO

Accidentalmente, en 1894, Hans von Pechmann sintetizó polietileno, en ese entonces llamado polimetileno, a partir de diazometano. El resultado fue un polvo blanquecino que por análisis se observó que se conformaba por cadenas muy largas de carbono e hidrógeno. Similarmente, en 1933, Eric Fawcett y Reginald Gibson sintetizaron polietileno por accidente, sin embargo, los reactivos fueron distintos: etileno y benzaldehído. Ésta resultó ser la primera polimerización, aunque no muy controlada, del etileno por radicales libres. Durante la Segunda Guerra Mundial se hicieron producciones masivas y secretas de este polímero debido a su ligereza y su propiedad de aislamiento. Consecuentemente a principios de los años cuarenta se comenzó a producir una de las formas

modificadas de polietileno, siendo el de baja densidad el principalmente producido en esos tiempos por Estados Unidos [29].

Entre los termoplásticos el más sencillo y usual es el polietileno [30], el cual es un polímero semicristalino [31] que se compone del monómero de etileno, hidrocarburo que se obtiene a partir del petróleo o sus derivados, y se extiende a una cadena muy larga en forma de zigzag [32] (Figura 3, Askeland D., 2012). Además de esa clasificación principal, el polietileno entra en el grupo de las poliolefinas y homopolímeros [32], debido a que se produce por la polimerización del alqueno [33] $(CH_2-CH_2)_n$, siendo éste el único monómero que se repite a lo largo de la cadena polimérica. Alternativamente, otra clasificación más es que se encuentra dentro del grupo de los polímeros sintéticos de crecimiento en cadena [31].

El polietileno puede ser lineal o ramificado [30], su síntesis se entiende por ser una reacción en cadena del alqueno con el proceso de halogenación por radicales libres [31]. Como el polietileno presenta cadenas saturadas o de enlace sencillo le brinda una mayor resistencia a la oxidación. La disposición espacial simple del polietileno, o bien, su conformación, le confiere propiedades como la libre rotación [34], la plasticidad y ductilidad características de los termoplásticos [30], la flexibilidad y la dureza a temperatura ambiente, la durabilidad, la resistencia al impacto y al desgarre, y su conversión a películas delgadas [29]. Además, el polietileno presenta buena resistencia al envejecimiento y al agua, a su vez siendo un muy buen aislante eléctrico utilizado en cables por su alta resistividad, gracias a su momento dipolar nulo y a su baja constante dieléctrica [32].

Al experimentar calentamiento el polietileno se vuelve suave y viscoso hasta poder fundirse, su solubilidad existe en disolventes apolares y como su ductilidad es excelente su punto de fluencia es alto, llegando a tener una deformación de hasta 300% [32]. La manera de separar las cadenas del

polietileno es disolviéndolo, a diferencia de los polímeros reticulados en los que se deben de romper los enlaces químicos de sus cadenas, a causa del entrecruzamiento tridimensional de éstas [32].

El grado de cristalinidad del polietileno semicristalino o ramificado es entre 50 a 70%, sin embargo, también existen formas del polietileno con alta cristalinidad como el polietileno lineal con 90% y el polietileno de alta densidad (PEAD) con 80 a 95% [32]. El tipo de formas cristalinas que dominan en el polietileno semicristalino son la ortorrómbica, la hexagonal o la monoclinica [29]. Las regiones cristalinas o cristalitos que presentan algunos polímeros, ya que normalmente todos suelen ser amorfos, están fuertemente enlazados por fuerzas de Van der Waals y los distinguen de tener ciertas regiones con simetría y empaquetamiento regular en sus átomos. El polietileno semicristalino tiene la capacidad de estirarse hasta formarse en fibra por el proceso de extrusión fundiéndose y enfriándose, lo que le ofrece una alta resistencia a la tensión. Por otro lado, el polietileno lineal o sin ramificaciones, cuando se calienta los cristalitos se fusionan a la temperatura de transición vítrea T_g [31], o, en otras palabras, se puede someter al proceso de la sinterización, resultando un material amorfo.

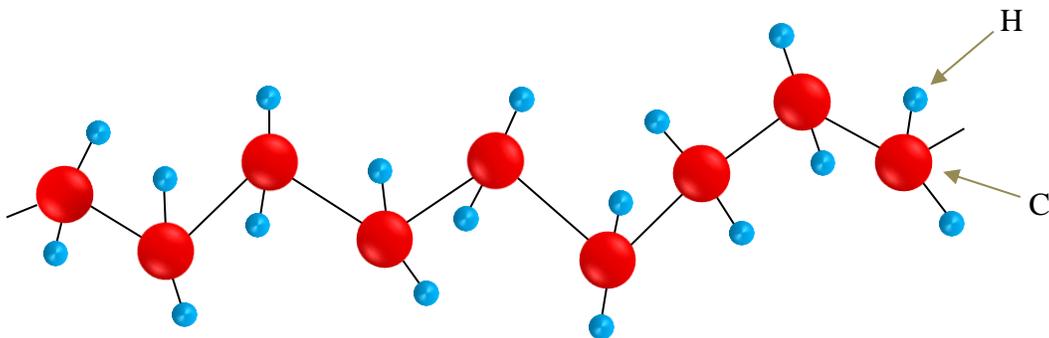


Figura 3. Molécula tridimensional de polietileno en forma de zigzag.

II.3.1. POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD)

El polietileno de alta densidad o PEAD se encuentra dentro de los termoplásticos y poliolefinas [35], siendo semicristalino [36] y una cadena lineal de etileno, superando los 800

kg/m^3 de densidad hasta 945 kg/m^3 [32, 2] y conteniendo desde 4000 hasta 7000 unidades de etileno en su cadena polimérica con un peso molecular de 100,000 a 200,000 uma [31] (Figura 4).

Esta variación del polietileno simple es más fuerte y de mayor dureza [35], es opaco a diferencia del polietileno que es transparente [37], resistente a la tracción mayor que la de PEBD y menor que el polietileno [38]; resistente a altas temperaturas, como de 120°C [39]; muy buena flexibilidad [40], resistente a la fluencia; y muy buena resistencia a los disolventes [32] tales como alcoholes, ácidos y bases diluidas; resistencia moderada a grasas y aceites; y muy baja o casi nula resistencia a alifáticos, aromáticos y halogenados [38]. Las propiedades distinguibles de este polímero se deben principalmente a su baja ramificación, a diferencia del PEBD y polietileno, que resulta ser por su proceso y condiciones de síntesis [38].

Su síntesis se realiza por el método de Ziegler-Natta [31], una colaboración del científico alemán Karl Ziegler junto con el científico italiano Giulio Natta [41] que brindó la sustitución del PEBD, altamente producido en los años 50s, para introducir una variación con mayor densidad y mayor peso molecular y a condiciones de trabajo más sencillas que el PEBD, el cual requiere de presiones muy elevadas resultando en ramificaciones en su cadena [42]. Establecido en 1953, este método por hacer reaccionar el tricloruro de titanio con etileno, a temperatura de 100°C y presión atmosférica [42], da como resultado polímeros sin ramificaciones y con estereoquímica estable [31], presentando una dependencia de la temperatura de fusión, determinada por la fase cristalina, con la densidad [29].

El PEAD, como la mayoría de los polímeros, es principalmente utilizado en la industria de empaque, específicamente como botellas para agua, leche, detergentes, farmacéuticos y cosméticos [40]; como contenedores rígidos para químicos y de basura; como bolsas de plástico para mercados; y para tuberías de agua [39]. Este polímero, como el PVC y PET, son muy reciclables y el PEAD tiene la ventaja que puede ser reprocesado y mantener sus propiedades originales del PEAD virgen, por medio de la extrusión a bajos tiempos de residencia [43].

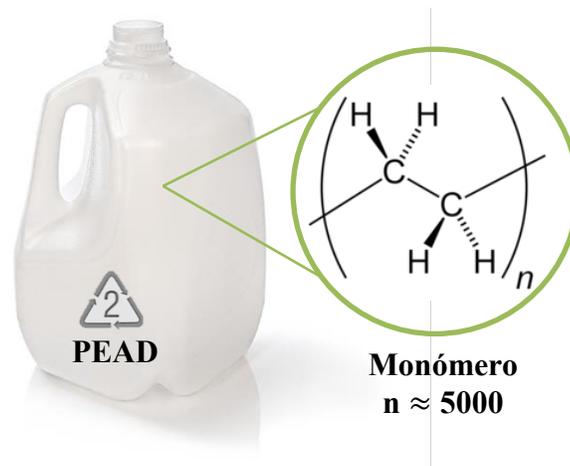


Figura 4. Envase de PEAD y la aproximación de monómeros en su cadena polimérica.

II.4. ÓXIDO DE ZINC

El óxido de zinc o ZnO es un óxido del metal de transición Zn, ambos iones teniendo números de oxidación de +2 y -2, respectivamente. Su estructura más estable, de entre las tres que posee, es la Wurtzita hexagonal, siguiendo el zinc blenda y la Halita [44] (Figura 5, Coleman V., 2006). El grupo espacial de la estructura de la Wurtzita hexagonal del ZnO es $P6_3mc$ [45] número 186, con parámetros de red de $a=b=0.325 \text{ nm}$ y $c=0.521 \text{ nm}$ [46].

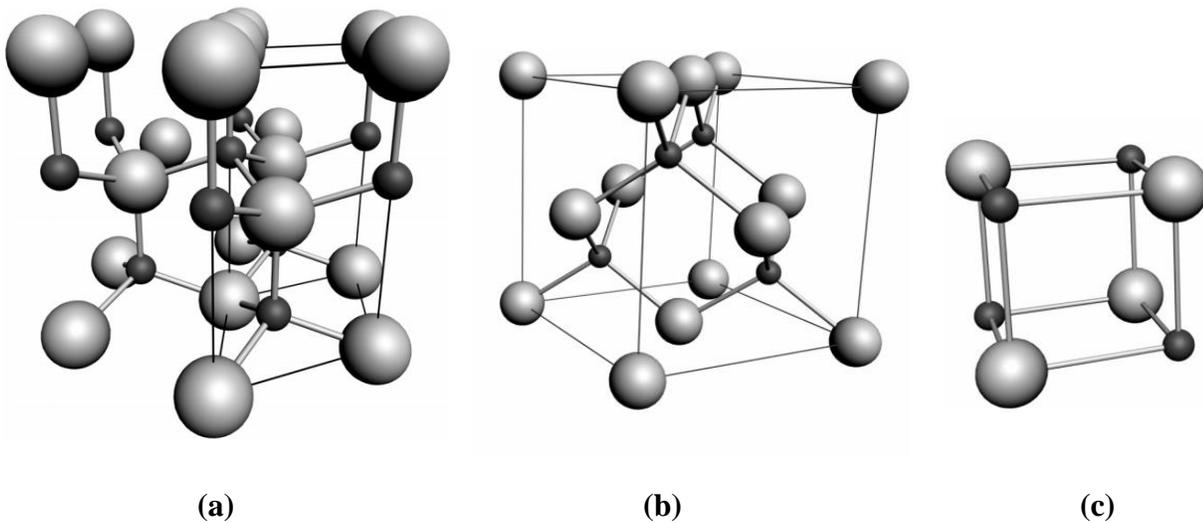


Figura 5. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) Wurtzita hexagonal; (b) Zinc Blenda; (c) Halita.

El ZnO tiene la característica principal de ser un semiconductor con una brecha energética de 3.3 eV que se encuentra en el límite de los iónicos y de los covalentes [47]. Además de presentar una alta estabilidad química, térmica y mecánica, una de las propiedades que más lo destacan de otros compuestos es la piezoelectricidad y su capacidad de absorber radiación [47]. La piezoelectricidad le confiere su uso extensivo en fabricación de sensores químicos y de gas, moduladores acústico-ópticos y generadores eléctricos. Su fotosensibilidad le permite tomar el papel de emisores de luz ultravioleta y de fotocatalizadores [46].

Una de sus ventajas que se ha explotado mucho en el mundo de la nanotecnología es su capacidad de cambiar fácilmente de morfología, dependiendo de sus dimensiones estructurales, si se refieren a su estructura unidimensional sus formas son nanocables, nanotubos, nanohélices, nanoanillos y más; si se refieren a su estructura 2D sus formas se representan como nanoplatos; y si su estructura es tridimensional sus formas varían entre figuras regulares y más complejas tales como

estructuras florales [47] (Figura 6, Agnieszka K., 2014 & Flores S., 2015), micro pirámides de base hexagonal y amorfas [48, 49, 50].

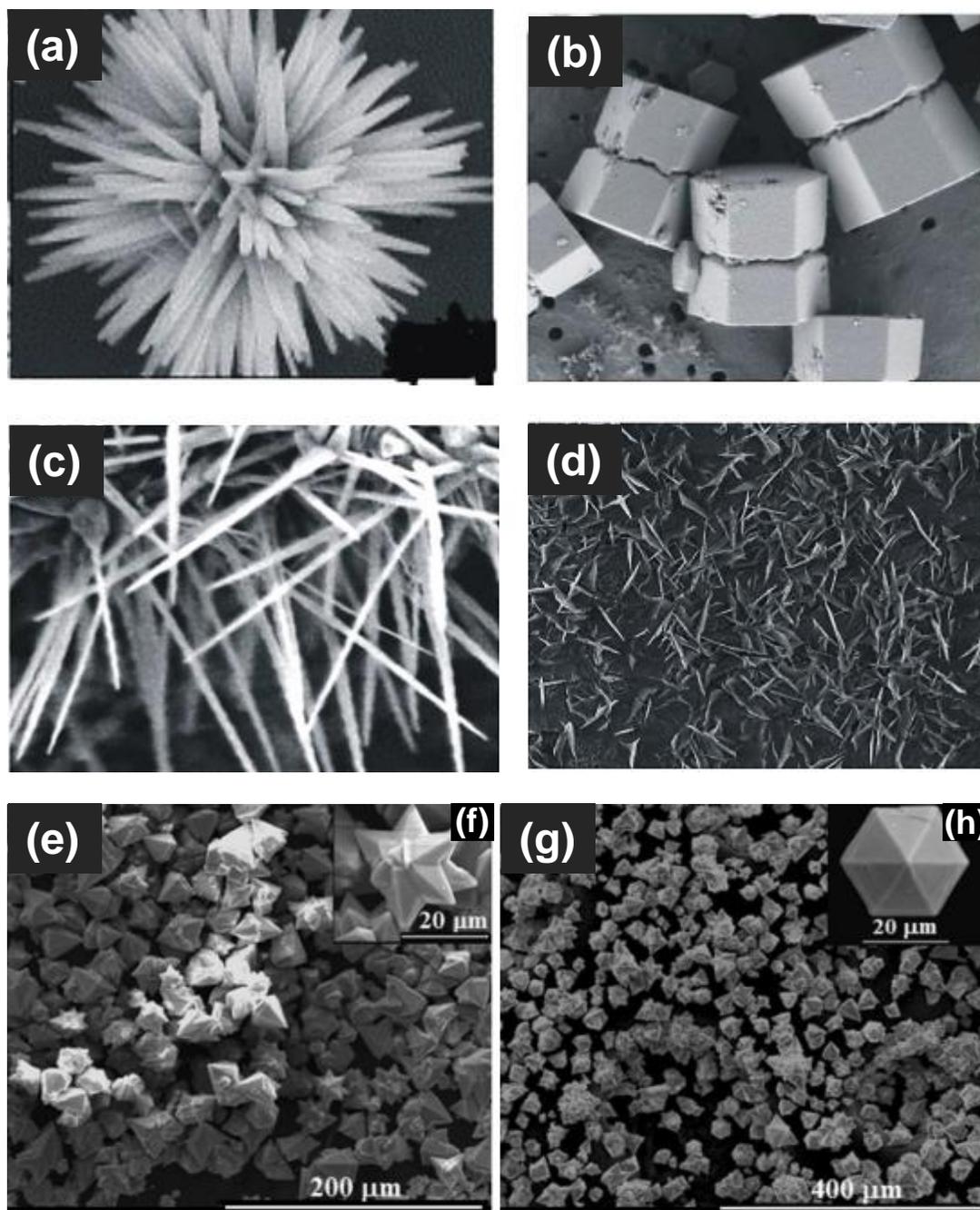


Figura 6. Morfologías diversas a nanoescala que puede presentar el ZnO: (a) floral; (b) nanotubos; (c) y (d) nanocables (Agnieszka K., 2014); (e) y (f) estrellas; (g) y (h) pirámides hexagonales (Flores S., 2015).

II.5. ALÚMINA

La alúmina (Al_2O_3) es un material cerámico y óxido metálico que se forma naturalmente [51] y se distingue por contar con fases estructurales diversas como alfa, gamma, delta, theta y más, de las cuales la alfa, también llamado corundo, es la más estable [52] y presenta estructuras hexagonalmente empacadas [51] (Figura 7, LeRoy D., 1990 & Flallarino L., 2015). Al ser un cerámico con porosidad intermedia es muy útil como soporte catalítico por constar de un área superficial y permeabilidad elevada, además es muy resistente a altas temperaturas. Usualmente es sinterizada, es decir, que se somete a un proceso de ensanchamiento de partículas, con lo cual adquiere otras propiedades como alta resistencia y densificación a temperaturas $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ [53]. La alúmina cuenta con baja cristalinidad, es químicamente inerte, tiene alta dureza [51], resistividad eléctrica alta y tamaño de partícula fina [52].

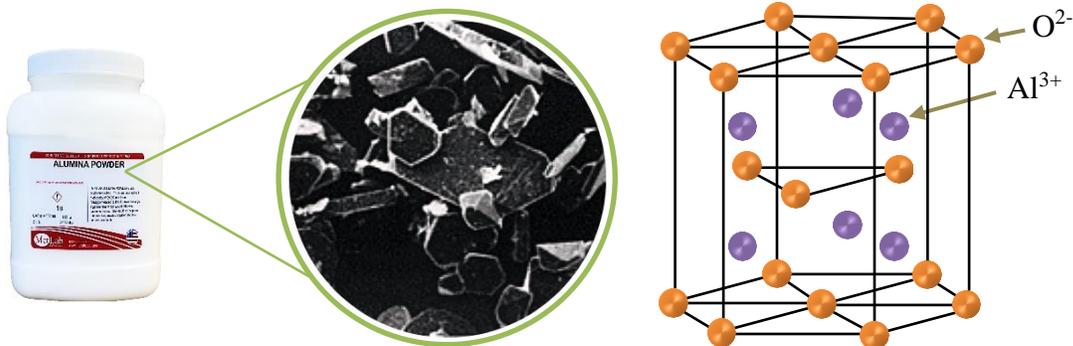


Figura 7. Micrografía de MEB y estructura hexagonal compacta para corundo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

II.6. HIDRÓGENO

El hidrógeno es el primer elemento químico de la tabla periódica y, por lo tanto, el más ligero con una masa atómica de 1.00784 g/mol [54]. Es un gas incoloro, inodoro e inflamable a condiciones normales y es altamente abundante en la corteza terrestre y en el universo, su forma más común y

estable es la diatómica (H₂) y el enlace que suele tener con otros elementos es el covalente [26]. Entre sus aplicaciones más destacadas es en el transporte como combustible en celdas de combustión o en motores de combustión interna [7], además se usa como reactivo para la síntesis de amoníaco y reacciona para formar un sinnúmero de compuestos químicos [26]. Por otro lado, puede almacenarse como gas comprimido en tanques especiales [55].

El contenido energético del H₂ es de 120 MJ/kg a diferencia de la gasolina y otros combustibles fósiles que entran en el rango de 30-40 MJ/kg [8]. Además, su punto de ignición es de 0.02 mJ, lo cual requiere de menor energía para encenderse comparado con algunos combustibles fósiles como el gas natural y la gasolina con 0.29 mJ y 0.24 mJ [54]. Por el contrario, el H₂ tiene 8.5 MJ/L, presentando baja energía por volumen comparado con la gasolina con 33 MJ/L [54]. Es importante destacar que el H₂ tiene altas tasas de propagación de llama, por lo que aumenta la eficiencia y potencia en la combustión [55]. En la Tabla 1 (Chang R., 2013 & aplicación Tabla Periódica[®] de www.chernykh.tech) se pueden apreciar algunas de sus propiedades fundamentales.

Tabla 1. Propiedades químicas y termodinámicas del hidrógeno.

Propiedad	Valor
Peso atómico	1.00784 g/mol
Número atómico (Z)	1
Densidad	$8.99 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$
Punto de fusión a 1 atm	-259.14 °C
Punto de ebullición a 1 atm	-252.9 °C
Números de oxidación	+1, -1
Electronegatividad	2.2

Tipo de enlace en su forma diatómica	Covalente no polar
Condiciones en las que el hidrógeno está en su forma diatómica (gaseosa)	25 °C y 1 atm

II.7. METANO

El metano (CH₄) es el alcano más sencillo de todos y su formación proviene de la descomposición bacteriana de plantas marinas, y es más conocido por ser el principal componente del gas natural [26], correspondiendo entre 50 a 90% v/v [56]. Su peso molecular es de 16.043 g/mol, su contenido energético es de 50 MJ/kg y su punto de ignición es de 0.29 mJ [54]. De acuerdo con los últimos datos comparado con el H₂ su contenido energético es menor y su punto de ignición es mayor. En la Tabla 2 (Chang R., 2013 & McMurry J., 2012) se registran algunas de sus propiedades más relevantes.

Los desperdicios orgánicos que se destinan a vertederos se descomponen por bacterias aerobias y anaerobias, produciendo principalmente gases CO₂ y CH₄, los cuales se clasifican dentro de los GEI y, por ende, puede haber oportunidades de convertir esos desechos en energía [57], al igual que con el H₂. Esta conversión de residuos a bioenergía se considera una de las fuentes alternativas sustentables con el medio ambiente, por provenir de procesos biológicos naturales [57]. El CH₄ puede utilizarse como reactivo junto con el CO₂ para la reacción de reformado y producir gas de síntesis H₂ y CO [58].

Tabla 2. Propiedades químicas y termodinámicas del metano.

Propiedad	Valor
Grupo funcional orgánico	Alifático
Peso molecular	16.04246 g/mol

Punto de fusión a 1 atm	-182.5 °C
Punto de ebullición a 1 atm	-161.6 °C
Tipo de enlace	Covalente polar

II.8. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El hidrógeno es el vehículo de energía limpia más prometedor en estos años y las formas de producirlo son variadas, siempre y cuando sus materias primas sean renovables para evitar a toda costa altas emisiones de CO₂ a la atmósfera, éstos se clasifican desde procesos termoquímicos hasta fotobiológicos [59].

El hidrógeno actualmente se produce por medio de gas natural y derivados del petróleo como nafta y gas LP (Figura 8, Shahabuddin M., 2019), lo cual contribuye a emisiones de CO₂, sin embargo, si se parte de la biomasa el CO₂ que se va a liberar se va a contrarrestar por su misma absorción en este proceso por parte de la biomasa [60], por ello el hidrógeno se considera una alternativa sustentable de combustibles. Además, cuando se emplea H₂ en celdas combustibles para el transporte en automóviles eléctricos el único producto resultante es agua, lo cual es una alternativa muy eficiente y consciente con el medio ambiente.

La alternativa de producción más empleada es la del reformado de vapor y se distingue por utilizar derivados del petróleo o alcoholes, como el metanol y etanol, como materia prima. Por igual, la gasificación se utiliza formando como producto el gas de síntesis, que es el H₂, CO y CO₂ [61], y la pirólisis, en donde se usan catalizadores para la recuperación de monómeros [61] si se parte de

materia prima como polímeros y sólidos como biomasa, por ejemplo, madera, basura y carbón [62] o semisólidos como aceites pesados, tales como aceites vegetales [60].

VÍAS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

■ Gas natural ■ Hidrocarburos líquidos ■ Carbón ■ Energías renovables

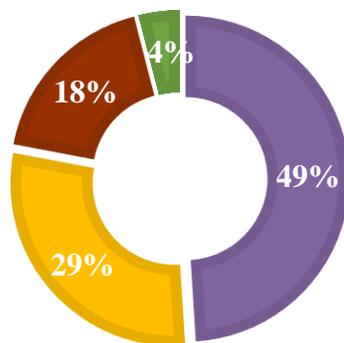


Figura 8. Gráfico de las vías más comunes de producción de H₂.

Otras alternativas para considerar son la electrólisis del agua, en el que se emplea electricidad para romper enlaces de agua y conseguir hidrógeno, tarea que requiere de mucha energía, lo que lo hace una opción secundaria ya que debe cumplir con viabilidad la relación producción-costo [62]. Del mismo modo, se encuentran procesos fotobiológicos que constan de la actividad bacteriana para producir hidrógeno, sin embargo, su cinética suele ser baja [62]. Además, existe la fotoelectroquímica, o fotosíntesis artificial, que ayuda a la rotura de enlaces de agua bajo la acción de semiconductores que funcionan con la luz solar [62]. Estos procesos y sus respectivas reacciones químicas se recopilan en la Tabla 3.

Tabla 3. Vías para producir H₂ y sus respectivas reacciones.

Nombre de la vía de producción del H ₂	Reacción	Ref.
Reformado de vapor de metanol	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	[63]
Reformado de vapor de etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	[62]
Desplazamiento del gas de agua o gasificación	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	[64]
Reformado de oxidación parcial por metano o gas natural	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	[64]
Reformado de CO ₂	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	[64]
Pirólisis térmica	$(\text{C}_a\text{H}_b)_n \xrightarrow{\text{calor}} \text{C}_x\text{H}_y (\text{l}) + \text{C}_x\text{H}_y (\text{g}) + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}$	[65]
Pirólisis catalítica	$(\text{C}_a\text{H}_b)_n \xrightarrow{\text{cat}+\text{calor}} \text{C}_x\text{H}_y (\text{l}) + \text{C}_x\text{H}_y (\text{g}) + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}$	[65]
Electrólisis del agua	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	[66]
Desplazamiento de hidrógeno con metales alcalinos y alcalinotérreos*	$2\text{Na} (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2\text{NaOH} (\text{ac}) + \text{H}_2 (\text{g})$	[26]
Desplazamiento de hidrógeno con otros metales*	$\text{Zn} (\text{s}) + 2\text{HCl} (\text{ac}) \rightarrow \text{ZnCl}_2 (\text{ac}) + \text{H}_2 (\text{g})$	[26]
Fotosíntesis artificial	$2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{luz}+\text{microorganismos}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	[67]
Fotocatálisis	$2 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{luz}+\text{semiconductores}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	[62]

*Los metales alcalinos y sólo Ca, Sr y Ba (alcalinotérreos) reaccionan con agua.

*Los metales como Fe, Zn y Mg no reaccionan con agua, pero sí con el HCl.

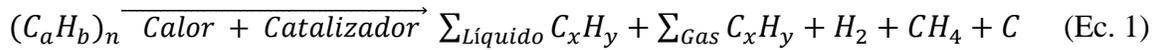
II.9. PIRÓLISIS CATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La pirólisis es un término referente a la degradación o descomposición térmica de moléculas grandes a moléculas más pequeñas para la formación de gases no condensables, carbón y combustibles líquidos de alto valor agregado [65]. Este proceso se lleva a cabo con la ausencia de oxígeno, o bien, con cantidad despreciable, junto con la aplicación de altas temperaturas [68] y se identifica por la alta densidad energética que adquiere el producto líquido en comparación con la biomasa de la que se parte [69].

El proceso de la pirólisis puede conllevar el uso de catalizadores para favorecer más en la producción de combustibles como el hidrógeno, ya que la presencia de éstos incrementa la eficiencia [1] y el rendimiento, reduce el tiempo de residencia de la reacción y además reduce su temperatura, consiguiendo menor gasto energético [2]. Por lo tanto, la pirólisis catalítica sirve para la degradación de plásticos con el fin de generar hidrógeno, para lo cual los catalizadores más empleados son la zeolita [1, 2], compuestos que contienen Ni, Co, Fe [69] e incluso varios metales de transición más como el Pt, Rh y óxidos de estos metales como el ZnO, aunque éste se suele emplear como soporte catalítico [70].

La pirólisis catalítica, a comparación con el proceso de combustión y gasificación, produce menos emisiones de CO y CO₂ [3]. Las diferencias entre estos procesos son los rangos de temperatura en los que se opera y los agentes externos que se requieren, ya que el rango que distingue a una reacción por ser de pirólisis va desde los 300-700°C [65, 68]. Este rango varía de acuerdo a los distintos tipos de pirólisis que hay con respecto a las temperaturas de operación por segundo: flash (mayores a 1000°C), rápida (de 10 a 200°C) y lenta (0.1 a 1°C) [68].

Entonces, podemos expresar la reacción de la pirólisis catalítica (Ec. 1) a partir de residuos plásticos como sigue [65]:



Con la aplicación de calor se desprende la reacción hacia los productos principales de la pirólisis catalítica, de los cuales se obtienen hidrocarburos en fase gaseosa, líquida y sólidos carbonosos.

II.10. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los rayos-X, descubiertos por Wilhelm Conrad Roentgen en 1895 [71], son otro tipo de radiación electromagnética, de misma naturaleza que la luz visible pero que presentan una corta longitud de onda, siendo el tamaño de aproximadamente 0.1 a 100 Å [71] (Figura 9, Skoog D., 2008), es decir, en el intervalo de 10 picómetros (0.01 nm) a 10 nm.

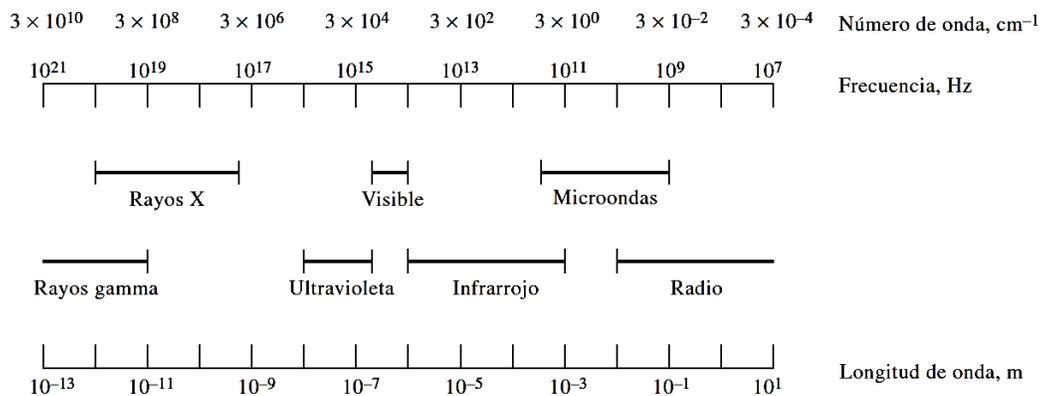


Figura 9. Espectro electromagnético.

Éstos son producidos por 2 formas: 1) la rápida desaceleración de los electrones en movimiento, con el objetivo de atacar a un material en específico o cristal [72] y 2) si el tamaño de la longitud de onda corresponde al tamaño de las celdas unitarias del cristal [73] (Figura 10,

Suryanarayana C., 1998). La energía emitida por los rayos-X, o bien, fotones, se puede expresar de la siguiente manera (Ec. 2):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ec. 2})$$

En donde h es la constante de Planck, c la velocidad del fotón, ν la frecuencia y λ la longitud de onda [74].

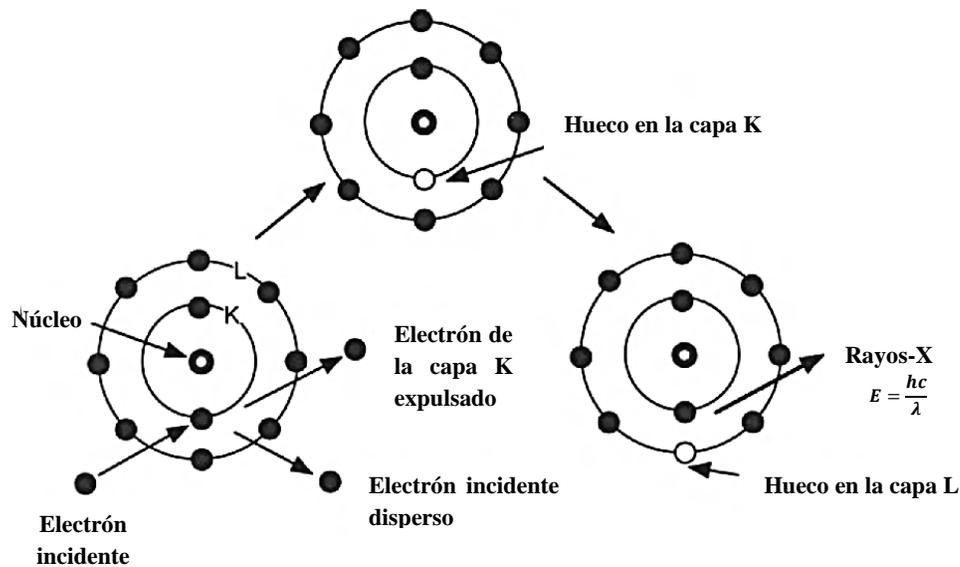


Figura 10. Mecanismo de la generación de rayos-X al disparar electrones acelerados por medio de una fuente de energía catódica hacia la muestra.

Por otro lado, la difracción de los rayos-X viene dada posterior al fenómeno de la difusión, en el cual ocurren interferencias constructivas o destructivas entre el haz de rayos-X contra un cristal [74], y es generada una interferencia si la longitud de onda corresponde con el tamaño de la periodicidad de los cristales [73], o bien, si la longitud de onda de la radiación incidente es menor que la distancia de los átomos en los sitios de dispersión [75]. Al exponer un haz de rayos-X hacia el

material objetivo o cristal, no se va a llevar a cabo completamente la difusión en la primera capa de átomos, por lo que seguirá su camino hacia la siguiente [73], y así sucesivamente, lo cual da como resultado el fenómeno de la difracción. La capacidad de difracción de los cristales fue descubierta por Max von Laue en el año de 1912 [71], cuyo avance fue una revelación importante para extraer información sobre la estructura cristalina interna.

Como toda radiación, los rayos-X tienen energía y ésta se genera a partir de una caída de diferencia de potencial o voltaje de un electrón, por lo que se le atribuye la energía de electronvoltios (eV) [72]. Al tubo de rayos-X se le puede aplicar un mayor voltaje para elevar su potencia, lo que consecuentemente se traduce en una disminución de la intensidad y reducción del tamaño de las curvas de radiación en la gráfica de intensidad (I) con longitud de onda (λ) [72]. Los orbitales de un átomo van desde los más cercanos al núcleo o los de menor energía hasta los más alejados y de mayor energía, nombrándose como K, L, M, etc. (Figura 11, Cullity B., 1956) en el que si un electrón salta a un orbital de menor energía la energía en exceso que se emite es en forma de fotones de rayos-X. Si el electrón proviene de M a K los rayos-X se denominan K_{β} y si provienen de L se denominan K_{α} [76]. El tipo de radiación más empleada en el laboratorio es la de CuK_{α} con una longitud de onda de 0.15406 nm aproximadamente [77].

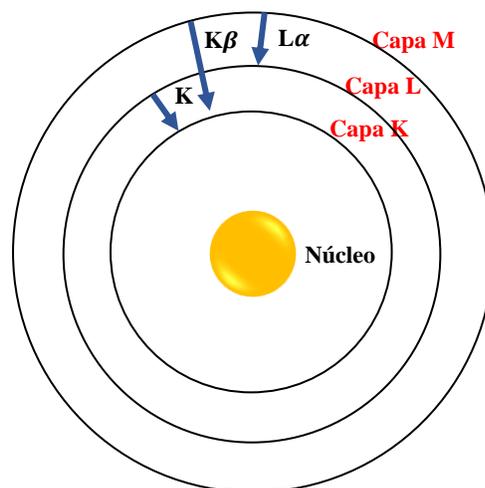


Figura 11. Orbitales del núcleo de un átomo y los tipos de radiación característica de los rayos-X.

La intensidad (I) es un parámetro que se refiere a otro tipo de energía de la radiación electromagnética dada por unidad de área perpendicular a la dirección de la onda, en otras palabras, es proporcional al cuadrado de la amplitud (A) de la onda [71]. Por el mismo modo, la amplitud es proporcional al número atómico [73]. La ecuación de Thomson nos brinda el cálculo de la intensidad de los rayos-X dispersos en función de la intensidad de los rayos-X incidentes, la masa y carga del electrón, la distancia interplanar de los rayos-X y el ángulo de la dispersión con el movimiento del electrón [74].

Esta técnica de difracción de rayos-X es empleada en el campo de la mineralogía [73], o bien, en cristalografía, debido a su amplio efecto analítico sobre la composición, distribución electrónica y arreglos atómicos en las redes cristalinas [78]. Por consiguiente, el análisis de la técnica de DRX nos puede ofrecer información relevante para identificar la fase y la concentración de fase de un compuesto en una mezcla, para estimar los parámetros de red en cuanto a sus sistemas cristalográficos y para determinar el tamaño de los cristalitas, regiones cristalinas pequeñas que conforman a un material policristalino, en una mezcla [74]. En este caso se asocia la intensidad de difracción de la sustancia con la dependencia de la concentración de fase de la mezcla [74].

II.10.1. ÍNDICES DE MILLER

En un cristal la celda unitaria es la unidad más pequeña de su estructura [73], y se componen de miles de éstas para conformar la red cristalina [79], un arreglo atómico con excelente simetría. A su vez, la red cristalina forma planos en los puntos de red del cristal, cuya distinción viene dada por intersecciones denominadas índices de Miller, números enteros representados por las letras h , k y l [79]. En una celda unitaria existen tres ejes cartesianos x , y , y z , o a , b y c , junto con sus respectivos ángulos α , β y γ [79] (Figura 12, Fahlman B., 2011). Estos índices fueron aportados por William

Hallowes Miller, en 1839 [80]. El propósito de los índices de Miller es el de aproximar la orientación, posición y distribución espacial de los átomos en un plano cristalino.

En 1913, P.P. Ewald, fue quien introdujo el método para utilizar los recíprocos de las distancias reales en una celda unitaria para dar como resultado números enteros en el espacio recíproco, esto con el fin de facilitar el manejo de los índices de Miller sin utilizar fracciones [77]. Este método aplica tanto para las distancias como para sus respectivos ángulos, de estos últimos siendo su recíproco los 180° menos el ángulo que se está utilizando [77].

Por ello, para facilitar la designación de los índices de Miller se disponen del espacio real (R) y del espacio recíproco (1/R) empleados como espacios vectoriales. Los vectores normales son las representaciones de las familias de los planos en el espacio real, siendo éste el vector del espacio interplanar d_{hkl} . Entonces el vector recíproco es $|d^*_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$, teniendo celdas unitarias recíprocas a^* , b^* y c^* [81].

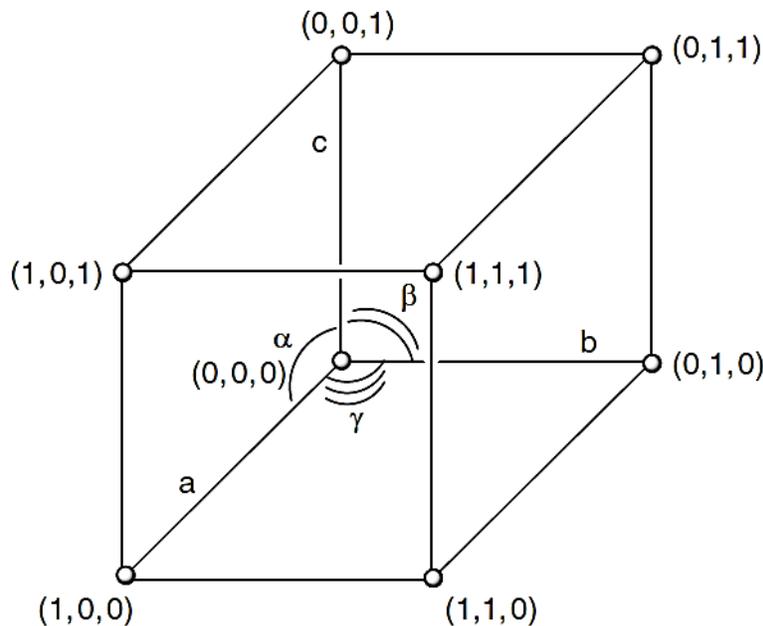


Figura 12. Representación de una celda unitaria con sus ejes, ángulos e índices de Miller.

II.10.2. LEY DE BRAGG

Cuando un haz de rayos-X es disperso por el cristal, se dice que crea una reflexión contra los planos paralelos de la red cristalina intersectando las celdas unitarias con sus respectivos índices de Miller 77, formando un ángulo θ . Esta es la Ley de Bragg, creada por el físico William Lawrence Bragg junto con su padre W.H. Bragg y colaboración con Laue, establecida en el año de 1913 [79], indicando el efecto de la difusión en las capas atómicas del cristal. La intensidad del haz disperso en el cristal va a constar de la posición de sus átomos y su orientación [75].

Las interferencias constructivas de difracción de rayos-X, van a suceder cuando se cumpla la ecuación de Bragg (Ec. 3):

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar donde las reflexiones ocurren y θ el ángulo interplanar formado contra el haz de rayos-X [73], llamado también *ángulo de difracción*. La deducción de esta ecuación (Ec. 3) proviene del análisis geométrico del esquema representando las reflexiones de los rayos-X en la muestra [82] (Figura 13, Drenth J., 2003).

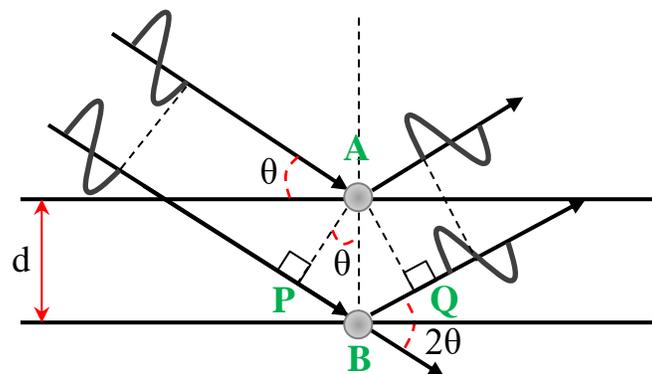


Figura 13. Representación ilustrativa de los planos cristalinos, la difracción de los rayos-X en la muestra y el ángulo de Bragg.

La radiación incidente en la muestra se contempla de manera paralela en la Figura 13 [83], una aterrizando al primer plano del arreglo cristalino de la muestra y directamente al electrón A, y la otra aterrizando al segundo plano llegando al electrón B, pero con una distancia adicional de P y de Q al difractarse [84]. Ambos electrones, por el efecto de la radiación incidente difractan rayos-X hacia diferentes direcciones [83], pero separados por un ángulo de θ con respecto a la muestra. Sin embargo, el ángulo que se utiliza en la práctica es el de 2θ , por la razón de que la posición del detector del haz de rayos-X se encuentra a este ángulo del plano, ya que se forma por el ángulo de difracción de los rayos-X con respecto al plano y la muestra (Figura 14, Alford T., 2007).

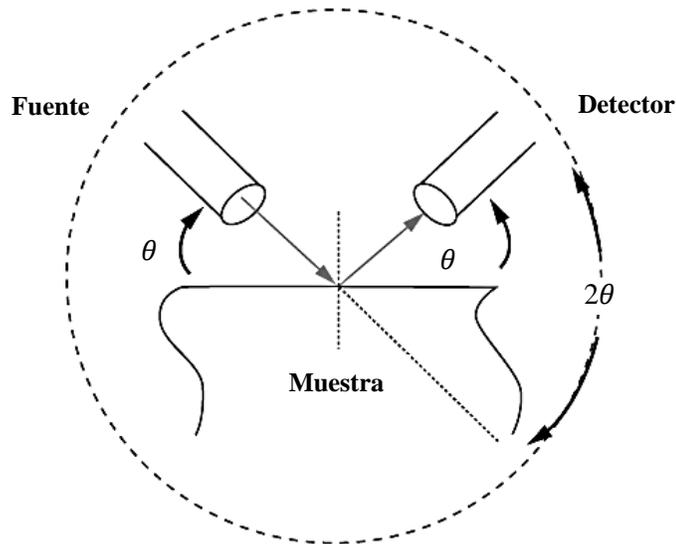


Figura 14. Vista de la fuente y el detector sobre la muestra y sus ángulos de Bragg.

Si continuamos con el análisis se dice que va a existir una interferencia constructiva cuando la longitud de onda se multiplica por un número entero, es decir, va a ser un múltiplo de la longitud de onda, ya que se va a hacer incidir en cada plano, siendo igual a la suma de las distancias adicionales del segundo haz incidente [82] (Ec. 4):

$$n\lambda = PB + BQ \quad (\text{Ec. 4})$$

De forma trigonométrica podemos deducir lo que significa $n\lambda$ en términos del ángulo de difracción si desarrollamos el $sen\theta$ como en (Ec. 5):

$$sen\theta = \frac{PB}{d} \quad (\text{Ec. 5})$$

Como se sabe que el ángulo es el doble, se duplica la Ec. 5 (Ec. 6):

$$2sen\theta = \frac{PB+BQ}{d} \quad (\text{Ec. 6})$$

Entonces, considerando la igualdad de la Ec. 4 se tiene que:

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (\text{Ec. 7})$$

El número denotado como n hace referencia al orden de difracción de cada fila de átomos, el cual surge como la identificación de cada haz de difracción [81]. En un difractograma o espectro se visualizará el comportamiento de difracción con la intensidad, en el eje de la ordenada, y con el ángulo 2θ , en el eje de las abscisas, etiquetando cada pico con su respectivo índice de Miller. Esta gráfica nos va a permitir determinar, aparte de la estructura cristalina, los parámetros de red, la orientación del cristal y sus propiedades [75].

A partir de esta ecuación se pueden distinguir dos tipos de interferencias dependiendo si pasan en la fase o fuera de ésta, ya sean constructivas o destructivas, respectivamente. Si la intensidad presenta un valor distinto a cero [75], la reflexión se dice que es permitida, o bien, se trata de una interferencia constructiva, y así será siempre y cuando cumpla con la ecuación de Bragg al igual que

simultáneamente cumpliendo las tres ecuaciones de Laue [81]. Por otro lado, ocurren interferencias destructivas, o reflexiones no permitidas, si los valores de la intensidad son iguales a cero.

Los átomos con mayor número de electrones van a dispersar mejor la radiación, midiéndose con ayuda del *factor de dispersión atómica* f_{θ} , el cual relaciona la amplitud de la onda dispersa por parte de un átomo con la onda dispersa por parte de un electrón [75].

II.11. CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía (de la palabra griega *chróma* = color; y *graphein* = escribir; significando en su totalidad *descripción de color*) [85] se define como un método de análisis de compuestos que consiste en la entrada de una mezcla de componentes para ser analizada en la salida individual de cada uno de ellos [86]. El nombre de este estudio fue otorgado por el botánico ruso Mikhail Tswett en 1906, siendo referido por el hecho de que los resultados aparecen escritos a color para brindar la identificación de cada constituyente [78].

El equipo donde ocurre este proceso es un cromatógrafo, que puede ser de gases (Figura 15, Akash M., 2020), de líquidos, de capa fina y de columna [87]. Para el caso de la cromatografía de gases se inyecta una porción medida de una muestra al cromatógrafo, pasando a través de una columna, previamente calentada, que contiene en su interior materiales absorbentes: un fluido móvil, que puede ser un gas inerte como nitrógeno o helio, y una fase estacionaria como sólido o líquido [86] que la columna contiene.

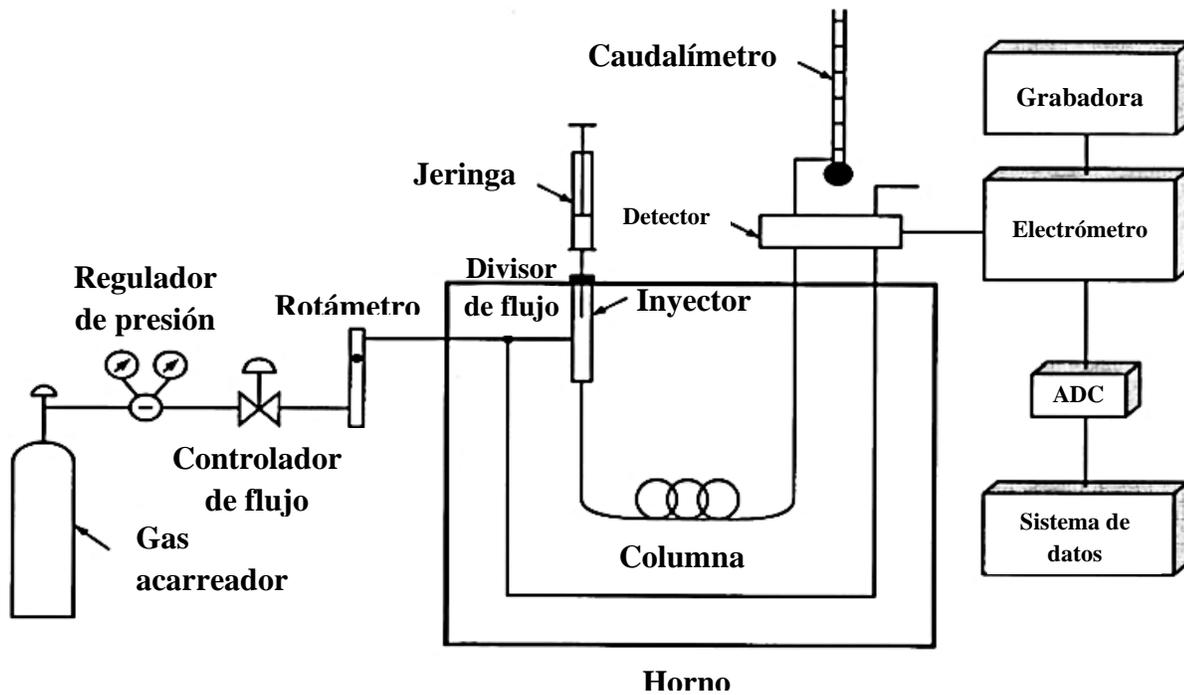


Figura 15. Equipo y partes del cromatógrafo de gases.

Que una sustancia separada perteneciente a la muestra inyectada presente un tiempo de retención mayor se debe a la interacción de ésta con el fluido móvil, esto es, que si el componente es más soluble en la fase estacionaria va a tardar más [86]. El resultado de la separación por zonas de los componentes se observa en un cromatograma (Figura 16, Skoog D., 2008).

Cada uno de los componentes contenidos en la solución presenta diferentes tiempos de retención y en los análisis aparecen conforme al tiempo, del mínimo hasta el máximo, para poder medirlos con precisión y distinguir de qué compuesto se trata [78]. La cromatografía de gases es más utilizada cuando hay presentes mezclas muy complejas, como por ejemplo el petróleo y algunos otros compuestos orgánicos [87].

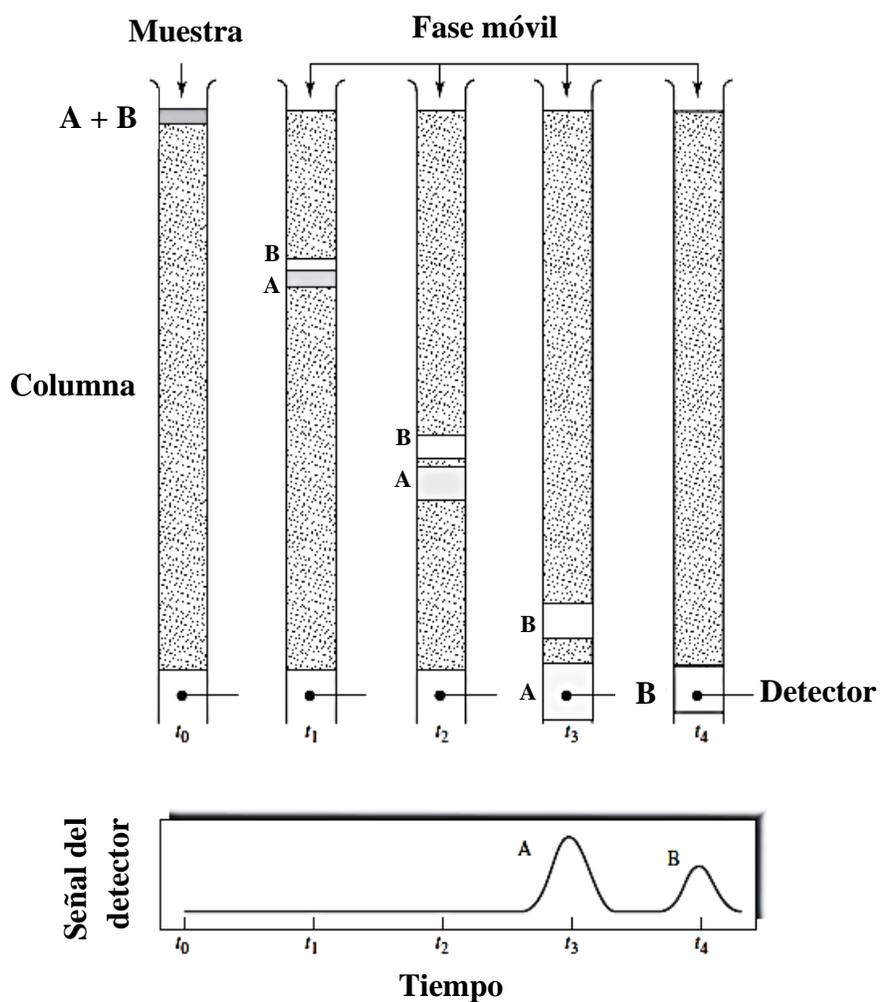


Figura 16. Separación de los componentes A y B en una muestra por la cromatografía de gases y su respectivo cromatograma.

II.12. MÉTODO BET

La teoría de BET o método de BET es un derivado de la ecuación de Langmuir que permite medir el área superficial de un material poroso [88] por medio de la adsorción. Esta teoría fue implementada por Stephen Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller en 1938 [89], por ello la abreviatura de sus iniciales. A diferencia de la teoría de Langmuir que analiza la adsorción de moléculas de gas o adsorbato formando una monocapa, la teoría de BET la analiza formando multicapas (Figura 17, Hwang N., 2011). La adsorción ocurre cuando moléculas de gas se adhieren a una superficie sólida o adsorbente, por tanto, en este método se emplean gases inertes como el nitrógeno, argón o kriptón [90]. Los tipos de adsorción que pueden ocurrir son la fisisorción, por enlaces débiles o de van der Waals formando multicapas, y la quimisorción, que son interacciones más fuertes debido a que se forman enlaces químicos y se forma una monocapa [91, 92]. El resultado que se produce por la adsorción es un equilibrio alcanzado entre el adsorbato y el adsorbente y es dependiente de condiciones como la presión y temperatura del gas adsorbato [93]. A su vez, se puede rescatar información sobre el tamaño y volumen de los poros en el material sólido e identificar si se trata de un sólido microporoso (<2 nm), mesoporoso (2-50 nm) o macroporoso (>50 nm) [90].

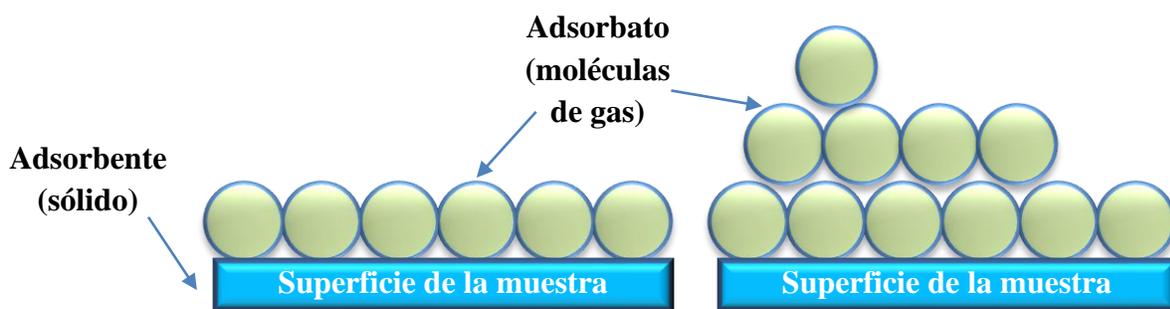


Figura 17. Modelo de Langmuir mostrando la monocapa del adsorbato y el modelo de BET mostrando la multicapa del adsorbato, respectivamente.

El proceso de la adsorción ocurre a diferentes presiones relativas (P/P°) y a una temperatura constante con el fin de medir la cantidad adsorbida (V) del gas en el sólido, representando el resultado por medio de una isoterma [91]. Existen distintos tipos de isotermas: tipo I, II, III, IV, V y VI (Figura 18, López R., 2022), dependiendo del tamaño de poro, su distribución y si se trata de un sólido poroso [93]. La adsorción y desorción son procesos que forman ciclos de histéresis, los cuales, a su vez, se forman debido a la condensación capilar en los poros, última etapa en el proceso de adsorción sobre un sólido poroso y con ello se obtiene la distribución de tamaños de poros en base a la ecuación de Kelvin, la cual es característica para la isoterma IV, ya que es la isoterma para los sólidos mesoporosos [92]. También existe el método BJH, por los nombres Barrett, Joyner y Helenda, para determinar la distribución de los poros del material utilizando la adsorción de un gas (N_2 , Ar) [94].

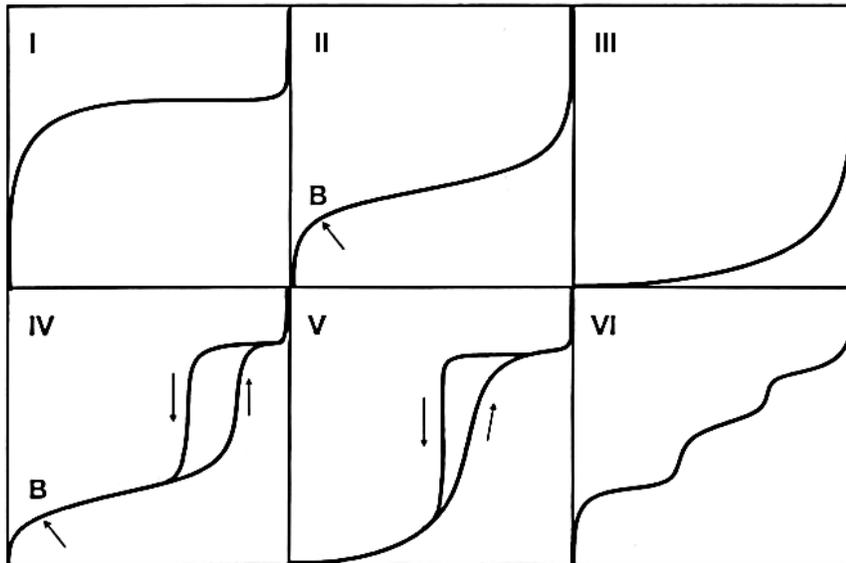


Figura 18. Tipos de isotermas de la fisisorción.

II.13. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El MEB, por sus siglas en inglés, o microscopía electrónica de barrido, es una técnica de caracterización que es manejada para obtener imágenes microscópicas y nanométricas, alcanzando

hasta el rango de 1 nanómetro, o bien, 10 Å [95]. Su principio de operación consiste en el arrojamiento de un haz de electrones hacia una muestra de área grande [96] y que sea conductor eléctrico [97], entrando en juego los electrones primarios, secundarios y retrodispersados como interacciones de los electrones en la muestra [98], con el fin de adquirir información sobre su estructura y topografía.

Los electrones primarios (EP) son aquellos que se dirigen hacia la muestra e interactúan con ella debido a que están cargados [99], mientras que los secundarios son aquellos que adquieren la energía cinética de los primarios y salen de la muestra [100], teniendo energías menores a 50 eV [101]. Por otro lado, los electrones retrodispersados son aquellos dispersos elásticamente que inciden en un ángulo mayor a 90° [102] y que presentan energías mayores a los 50 eV [101]. Los electrones secundarios (ES) y los electrones retrodispersados (ERD) contribuyen en crear la imagen topológica. Las imágenes producidas por los ES son las más comunes y éstas se forman si los ES pasan por el detector, mientras que los que no pasan por éste generan el contraste oscuro en la micrografía [102] (Figura 19, Michler G., 2008 & Zhou W., 2006). Además de este tipo de interacciones del haz con la muestra, existen otras como los rayos-X característicos, la catodoluminiscencia y los electrones Auger.

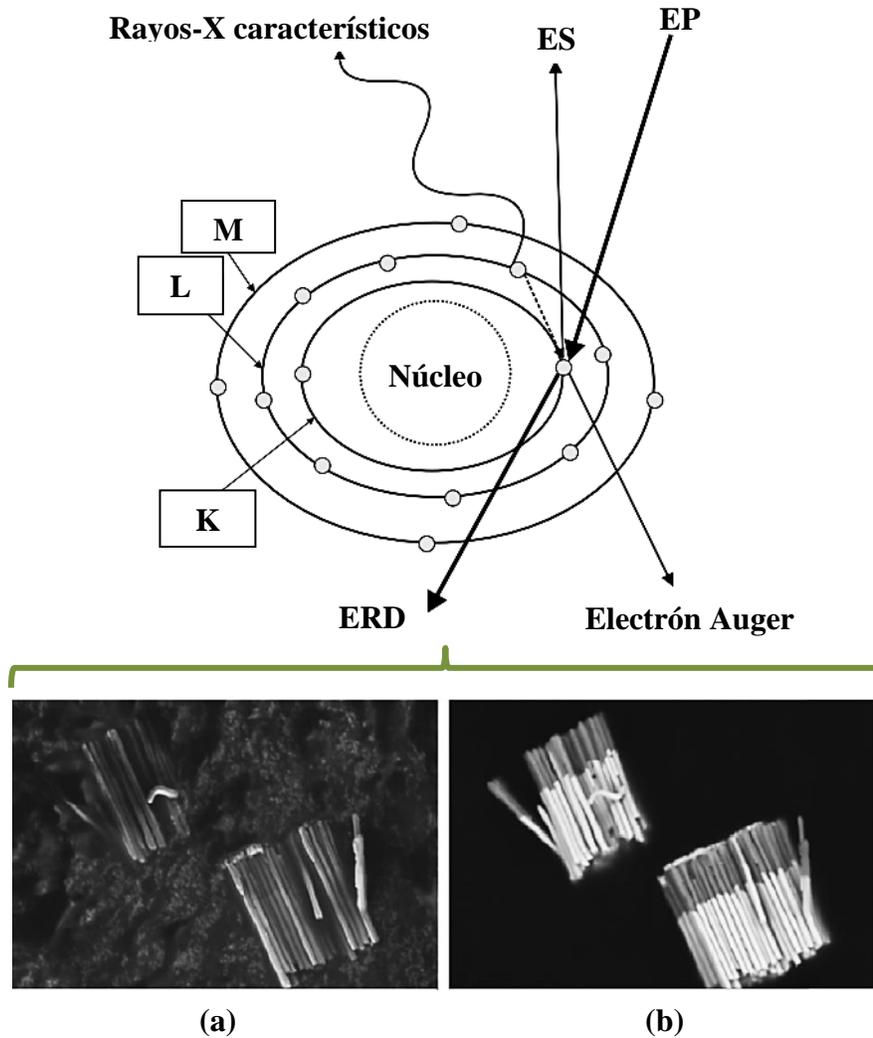


Figura 19. Fenómenos resultantes de las interacciones del haz de electrones con la muestra y micrográficas emitidas por (a) ES y (b) ERD.

Para la formación de imágenes se requieren señales dispersadas por el haz de electrones, las cuales son la consecuencia de las diversas interacciones que se presentan con la muestra [97]. Se exhiben dos tipos de dispersión en los átomos de la muestra por el haz de electrones: elástica e inelástica. La interacción elástica ocurre con el haz de electrones y los núcleos de los átomos de la muestra [95], en la cual hay una atracción de cargas [103] y no hay pérdida de energía en los electrones primarios por la colisión con la muestra. La interacción inelástica es entre electrón-electrón [95], en

el cual uno de ellos se refiere al haz y el otro al de la muestra en su orbital externo, en el que las cargas se repelen **103** y hay una pérdida grande de energía.

Las partes principales que conforman al MEB son: el filamento catódico de tungsteno que generará el haz de electrones al calentarse [95]; la columna o tubo donde van a viajar estos electrones; lentes electromagnéticas que guiarán a los electrones hacia el objetivo [104]; un ánodo cargado positivamente; el portamuestras y la muestra; una bomba de vacío en la parte inferior de la columna [104]; el detector de electrones; y el sistema de control con el tubo de rayos catódicos para mostrar la imagen en un sistema computarizado (Figura 20, Zhou W., 2006).

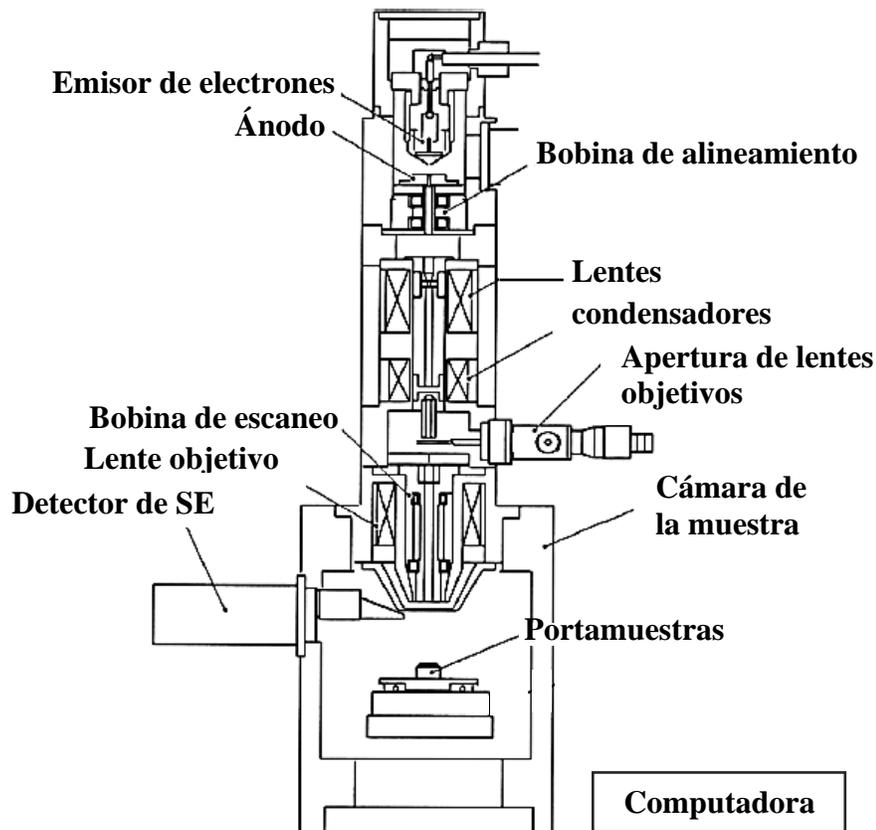


Figura 20. Componentes del equipo de MEB.

Entre el cátodo y el ánodo dentro de la columna, se produce un diferencial de potencial, o bien, un voltaje acelerado, que es proporcional a la energía de los electrones que van viajando hacia la muestra [95]. A diferencia de los altos voltajes generados en la técnica MET, en MEB se alcanzan voltajes de 0.2 a 30 kV [96].

II.14. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA

La espectroscopia por dispersión de energía o EDS es una técnica de instrumentación y caracterización para recopilar información química de la estructura superficial de una muestra y viene acoplado dentro del equipo de MEB [105]. La información o espectro se representa en un gráfico de intensidad y energía emitida de rayos-X para conocer la composición elemental en la superficie de la muestra [106]. Cada energía emitida de los rayos-X, o bien, fotones, es característica de un elemento químico, por lo que se pueden identificar fácilmente [107] (Figura 21, Mutalib M., 2017). Los rayos-X emitidos de cada elemento presente en la muestra se miden y se obtiene su composición másica y atómica, ya que cada elemento se identifica por tener su propia configuración atómica, lo cual se traduce en que presentan su propio espectro [108].

Los rayos-X característicos son aquellos que produce la muestra cuando se bombardean electrones u otras partículas de alta energía como los rayos-X a ésta, es decir un haz incidente, provocando que un electrón del orbital interno deje un espacio vacío o vacante dentro de ese orbital, lo cual ahora lo deja excitado, mientras que otro electrón de un orbital de mayor energía salta a esa vacante y ocupa su espacio, liberando energía en forma de rayos-X [76, 108].

El detector de EDS más común, desarrollado por Fitzgerald, es el de Si (Li) enfriado con N₂ líquido [109] en el que el Li se difunde en el Si por si en éste existen impurezas [108].

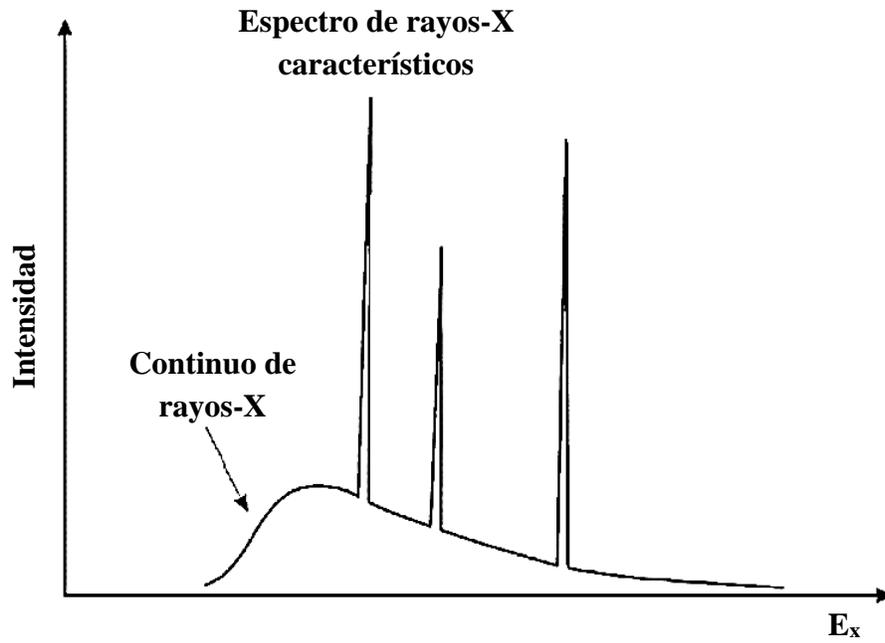


Figura 21. Rayos-x característicos de una especie química y el continuo de rayos-X que se genera por una desaceleración de electrones.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE ZINC SOPORTADO EN ALÚMINA

Para la síntesis de ZnO soportado en alúmina se empleó el método de impregnación húmeda incipiente. Se tiene como precursor a la sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se pesaron aproximadamente 7.6 g de Al_2O_3 y se introdujo a una canoa de porcelana, se adicionaron 6 mL de agua desionizada sobre el soporte y se agregaron aproximadamente 1.46 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para posteriormente mezclarlos hasta conseguir una mezcla homogénea, tomando en consideración que el catalizador se encuentra al 5% p/p. Esta solución se colocó dentro de la estufa (110 °C) para dejar secar durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se colocó la canoa y su contenido dentro de un tubo de cuarzo el cual está colocado en posición horizontal dentro de un horno eléctrico a 600°C (Horno eléctrico Thermo Scientific Lindeberg Blue M tf55030A-1 de 1000°C con dimensiones de 38.1 cm de altura, 40.64 cm de ancho y 27.94 cm de largo y con una potencia de 800W ver Figura 22), con duración de calcinación de 60 minutos, aplicando un flujo de aire ultra seco de 60 mL/min. Este procedimiento se siguió para cada material de alúmina, siendo el tiempo de duración, temperatura y flujo de aire en el horno eléctrico el mismo para cada una. En la Tabla 4 se recopilan los pesos de la alúmina ácida (AA), alúmina básica (AB) y alúmina neutra (AN), los pesos del precursor y los pesos finales de la muestra obtenida de ZnO (Z) soportado en alúmina.

Tabla 4. Recolección de pesos correspondientes de la síntesis de ZAA, ZAN y ZAB.

Fase	Peso de Al_2O_3 (g)	Peso de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Peso de la muestra obtenida (g)
ZAA	7.6023	1.4680	7.8180
ZAN	7.6000	1.4600	7.4129
ZAB	7.6000	1.4652	8.0615

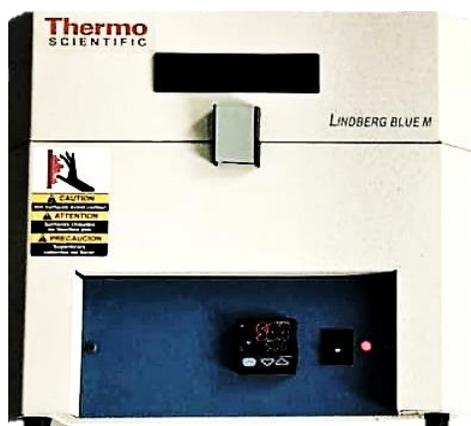


Figura 22. Horno eléctrico Thermo Scientific Lindberg Blue M tf55030A-1, de 38.1 x 40.64 x 27.94 cm, para la síntesis del ZnO soportado en Al₂O₃.

III.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X o DRX, se llevó a cabo con la radiación característica de CuK α , que se identifica por tener una longitud de onda de 1.5406 Å, a 40 kV y 20 mA. Los resultados de DRX para las muestras sintetizadas se representaron en el difractómetro BRUKER D8 ADVANCE del IPICyT-LINAN (Figura 23). Se eligió el intervalo de 20 a 100° para 2θ para la creación del difractograma con el fin de identificar las fases de los materiales sintetizados.



Figura 23. Difractómetro de rayos-X de polvos DRX BRUKER D8 ADVANCE.

III.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Para la generación de las micrografías del MEB, con el objetivo de dar a conocer la morfología y la micro y nano escala del material sintetizado se partió de las condiciones de voltaje en el rango de 20 kV a 25 kV con el equipo ESEM FEI QUANTA 200 del IPICyT-LINAN (Figura 24). Esta técnica se utiliza, a su vez, para la determinación del tamaño de partícula del material utilizado. Para la determinación del tamaño de partícula se empleó el software Image J[®] para realizar 100 mediciones del ancho y largo de las partículas para obtener su promedio y desviación estándar.



Figura 24. Microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 200.

III.4. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

En conjunto con la técnica de MEB se provocó la generación de rayos-X con el haz de electrones disparado a la muestra para dar a pie al EDS. Cada uno de los rayos-X son característicos

de cada átomo de la muestra. El equipo empleado para determinar los porcentajes de la composición elemental por EDS fue ESEM FEI QUANTA 200, trabajando con un voltaje del rango de 20 kV a 30 kV, conectado a un detector de rayos-X característicos.

III.5. ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DE BET

Para la determinación del área superficial del material soportado se sometió el catalizador a una desgasificación con N_2 a una temperatura de $200^\circ C$. El equipo pertinente para esta tarea es un analizador Micromeritics Gemini VII 2390 (Figura 25). Con la generación de la isoterma de adsorción con N_2 a una temperatura de baño de $-195.85^\circ C$, siendo su temperatura de punto ebullición normal, se llevó a cabo el método Brunauer-Emmett-Teller o BET para el área superficial.



Figura 25. Analizador Micromeritics Gemini VII 2390 con N_2 .

III.6. CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)

El gas resultante de la reacción se recolecta en una bolsa Tedlar SKU: 24655 para posteriormente inyectar 1 mL de muestra en el cromatógrafo de gases SRI 8610C con columna SS

Alltech Washed Molesieve 5A 80/100 6' x 1/8' 'x 0.085'' (Figura 26), para la evaluación de la cantidad de hidrógeno producido por cada 15 minutos transcurridos durante una hora de reacción. El flujo de helio cromatográfico 99.9% INFRA, como gas acarreador, fue de 25 mL/min a una temperatura de 50°C para el horno y 120°C para el detector. El cromatógrafo de gases se estandarizó con una muestra estándar Scott Mini-Mix 22561 (1 % mol de CO₂, CO, H₂, CH₄ and O₂ diluido en 95% mol de N₂) inyectando 1 mL al cromatógrafo.

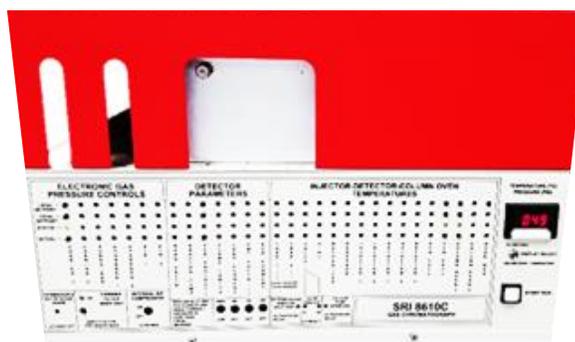


Figura 26. Cromatógrafo de gases SRI 8610C.

El detector se movió gradualmente 0.3 grados cada medio segundo y al mismo tiempo que el haz monocromático de rayos-X incide sobre la muestra. Se empleó el software OriginPro 9.0[®] para graficar el difractograma experimental y realizar los ajustes con perfil Gaussiano para el cálculo del ancho de altura media.

III.7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con la utilización del catalizador, previamente caracterizado y sintetizado, de óxido de zinc soportado en alúmina ácida, básica y neutra, se realizaron reacciones de 1 h de duración a 400 °C, 500 °C y 600 °C, con polietileno de alta densidad (PEAD). La experimentación se dividió en dos partes, una con el sistema 1.0 y otra con el sistema 2.0.

III.7.1 SISTEMA 1.0

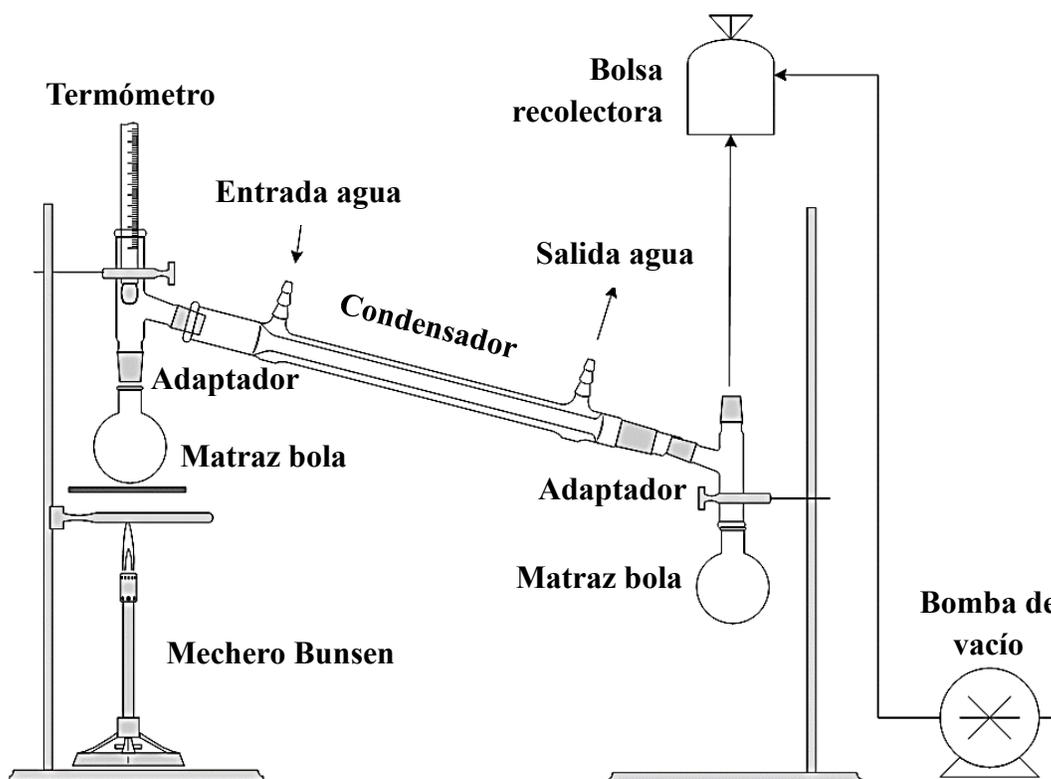


Figura 27. Diagrama del Sistema 1.0 para la reacción de pirólisis catalítica a 400 °C.

El Sistema 1.0 (Figura 27) consistió en conectar el paso de los gases expulsados a una bolsa recolectora de gases, previamente sometida al vacío por dos minutos. La manguera por la que atravesaron los gases fue colocada en la cola de la destilación. Se supervisó un flujo medio de agua para el paso al condensador y se procedió a iniciar la reacción controlando el tiempo con un cronómetro. Para la primera reacción se pesaron 10 g de PEAD y 2.0036 g de ZAA.

A 1 h se tomó una muestra de los gases recolectados y se llevaron al análisis en el cromatógrafo de gases para conocer su composición. El volumen del gas tomado de la muestra se midió observando

la cantidad que se desplazaba de agua en una probeta de 1 L. Los volúmenes del líquido y gas recolectado, así como la densidad del líquido, están registrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Volúmenes de los productos usando el ZAA.

Densidad líquido	Volumen líquido	Volumen gas
0.61505 g/mL	5.7 mL	723 mL

Para la segunda reacción se pesaron 10.0059 g de PEAD y 2.0046 g de ZAN. Nuevamente a 1 h se tomó una muestra de los gases recolectados en la bolsa para ser analizados en el cromatógrafo de gases. Los volúmenes de gas y del líquido se recopilan en la Tabla 6.

Tabla 6. Volúmenes de los productos usando el ZAN.

Densidad líquido	Volumen líquido	Volumen gas
0.69887 g/mL	6 mL	878 mL

Para la tercera y última reacción se pesaron 10.0007 g de PEAD y 2.0031 g de ZAB. Los volúmenes y densidad se pueden observar en la Tabla 7.

Tabla 7. Volúmenes de los productos usando el ZAB.

Densidad líquido	Volumen líquido	Volumen gas
0.72646 g/mL	5 mL	324 mL

Los líquidos de todas las reacciones han presentado un color amarillento verdoso transparente y el olor característico del petróleo.

III.7.2. SISTEMA 2.0

Como se mencionó previamente, el sistema sufrió cambios para mejorar el manejo de los parámetros con mayor facilidad, por lo que se cambiaron las condiciones totales. Favoreciendo la conversión casi total de la materia prima a gases, se comprendieron tres distintas temperaturas, 400, 500 y 600 °C, para cada pH correspondiente a la alúmina.

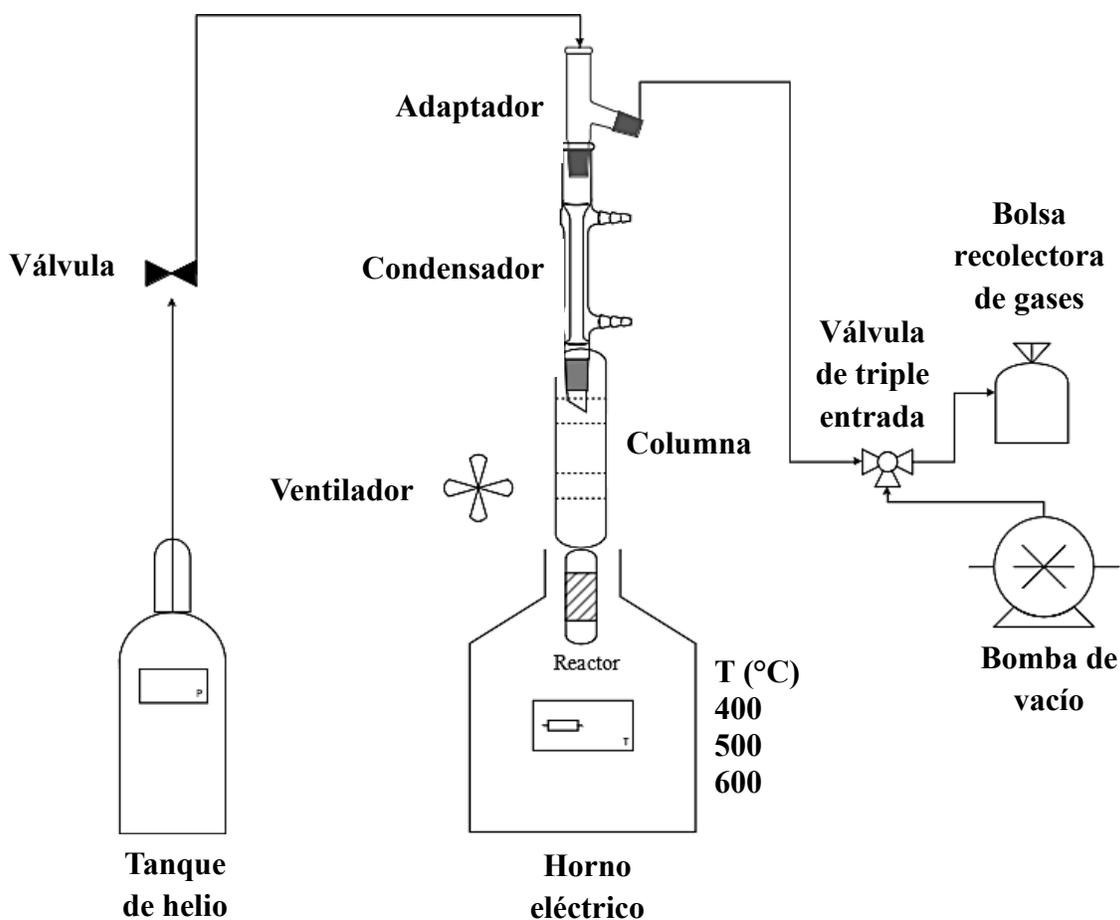


Figura 28. Diagrama del Sistema 2.0 para la reacción de pirólisis catalítica a 400, 500 y 600°C.

Para cada una de las nueve reacciones se montó un sistema (Figura 28) compuesto por el horno eléctrico Thermo Scientific Lindeberg Blue Mtf55030A-1 1000°C; un tubo de borosilicato marca TUDOR como reactor; una columna de destilación fraccionada de vidrio pyrex; un ventilador como auxiliar para el enfriamiento de la columna y con el fin de evitar que el líquido se dirija a la bolsa de recuperación de gases; una bomba de vacío Welch ChemStar 1400N para gases corrosivos, utilizada para someter el sistema al vacío por al menos tres minutos; y, finalmente, el tanque de helio para que corra el flujo en todo el sistema con el fin de que no se introduzca oxígeno al sistema y no ocurra una reacción secundaria. En este reactor se llevó a cabo la pirólisis catalítica, siendo el PEAD la materia prima, junto con el catalizador.

Para la primera reacción que se llevó a cabo, ZAA se llegó a los 400°C (Figura 29, (a)) a una tasa de calor de 0.6656 °C/s, pesándose 1.0021 g de PEAD y 0.2041 g de ZAA para introducirlos al reactor de borosilicato. Se tomó 1 mL de muestra gaseosa cada 15 minutos. Los datos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAA a 400°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos
22 mL/min	63.03 min	1220 mL	Sólido
			1.0554 g

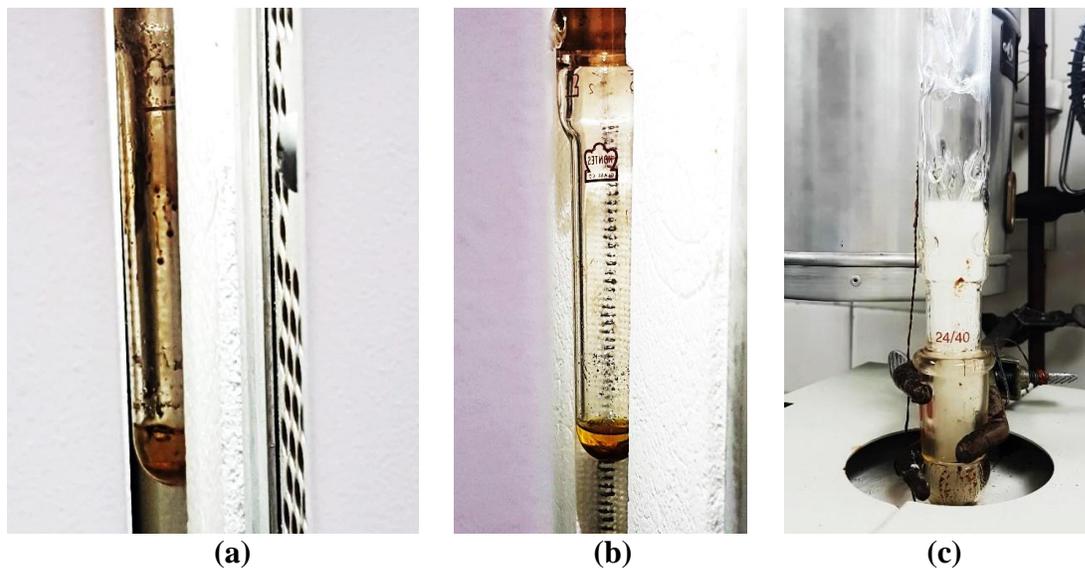


Figura 29. Residuos de la reacción de ZAA a (a) 400°C y 63.03 minutos; (b) 500°C y 61.84 minutos; (c) 600°C y 53.83 minutos.

Al final de esta reacción resultó únicamente sólido como cera dura. De la misma forma, la segunda reacción de ZAA ahora alcanzó los 500°C (Figura 29, (b)), a una tasa de calor de 0.7811 °C/s, en la que se pesaron 1.0000 g de PEAD y 0.2000 g de ZAA para introducirlos al reactor de borosilicato en el mismo sistema. Se tomó 1 mL de muestra gaseosa cada 15 minutos. Los datos se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAA a 500°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos	
			Sólido	Líquido
12.32 mL/min	61.84 min	890 mL	Sólido	Líquido

			0.4925 g	0.3569 g
--	--	--	----------	----------

Finalmente, la cantidad de líquido residual fue mayor que de sólido y se recuperó poca cantidad de gases. En la tercera reacción de ácidos, se llevó el ZAA a 600°C (Figura 29, (c)), a una tasa de calor de 0.7888 °C/s y se pesaron 1.0010 g de PEAD y 0.2022 g de ZAA para introducirlos al reactor de borosilicato y comenzar a calentar el sistema a la temperatura indicada, previamente sometido al vacío. En todas las reacciones se tomó una muestra cada 15 minutos a lo largo de la hora aproximada de duración. En esta reacción se tomó 1 mL de muestra gaseosa cada 15 minutos para ser inyectada al cromatógrafo. Los datos recabados para esta reacción se vaciaron en la Tabla 10.

Tabla 10. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAA a 600°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos	
			Sólido	Líquido
16.4045 mL/min	53.83 min	1453 mL		
			0.2289 g	0.1157 g

Los residuos para esta reacción consistieron en poco líquido y más sólido, el cual se observó que ocurrió una conversión total de carbón y la recuperación del catalizador.

A continuación, se experimentó en el ZAN a 400°C (Figura 30, (a)), a una tasa de calor de 0.6244 °C/s, pesándose 1.0027 g de PEAD y 0.2017 g de ZAN. Se tomó 1 mL de muestra gaseosa cada 15 minutos. Los datos de esta reacción se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAN a 400°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos
15.60 mL/min	62.13 min	1090 mL	Cera
			0.9874 g

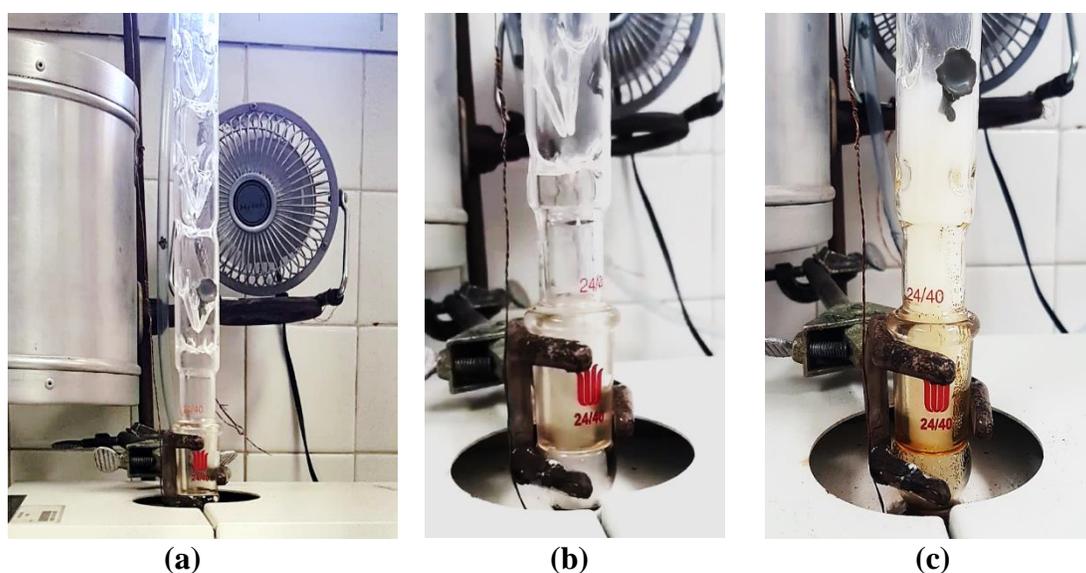


Figura 30. Reacción de ZAN a (a) 400°C y 62.13 minutos; (b) 500°C y 61.35 minutos; (c) 600°C y 64.83 minutos.

Lo que resultó como residuo fue una cera con peso de 0.4947 g. Para el ZAN a 500°C (Figura 30, (b)), a una tasa de calor de 0.7329 °C/s, se pesaron 1.0023 g de PEAD y 0.2006 g de ZAN. Se tomó 1 mL de muestra gaseosa cada 15 minutos. Los datos de esta reacción se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAN a 500°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos
15.60 mL/min	61.35 min	1480 mL	Cera
			0.9778 g

Lo que resultó como residuo fue una cera con peso de 0.9778 g. En la última reacción de las neutras se llevó finalmente la temperatura a 600°C (Figura 30, (c)), a una tasa de calor de 0.8093 °C/s y se pesaron 1.0021 g de PEAD y 0.2023 g de ZAN. Se tomó 1 mL de muestra gaseosa en las primeras dos muestras y, por cuestiones de la alta selectividad de metano que se estuvo presentando en el cromatograma, las últimas dos muestras se inyectaron con 0.5 mL de mezcla gaseosa al cromatógrafo. Los datos recabados se observan en la Tabla 13.

Tabla 13. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAN a 600°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos
15.60 mL/min	64.83 min	2575 mL	Sólido
			0.3379 g

En esta reacción todo se convirtió a sólido, mostrándose desde los 45 minutos de reacción una nube densa blanca de gases, lo cual correspondió al volumen elevado de gas. Comenzando con las

reacciones de pH básico se alcanzaron los 400°C (Figura 31, (a)), a una tasa de calor de 0.596 °C/s, pesando 1.0005 g de PEAD y 0.2026 g de ZAB. Se tomó 1 mL de muestra gaseosa cada 15 minutos. Los datos de esta reacción se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAB a 400°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos
15.60 mL/min	62.50 min	1225 mL	Cera
			1.0721 g

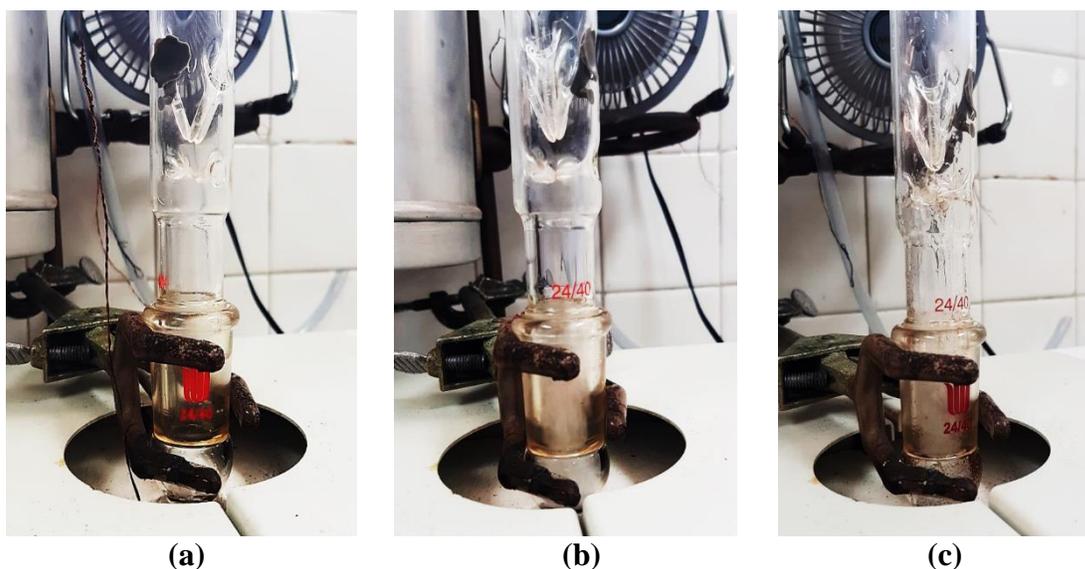


Figura 31. Reacción de ZAB a (a) 400°C y 62.50 minutos; (b) 500°C y 62.18 minutos; (c) 600°C y 62.10 minutos.

En esta reacción salió cera como residuo, pesando 1.0721 g. Como segunda reacción de las básicas se llegó a los 500°C (Figura 31, (b)), a una tasa de calor de 0.6833 °C/s, con un peso de PEAD

de 1.0008 g y un peso de catalizador de 0.2009 g. Se tomó 1 mL de muestra gaseosa cada 15 minutos. Los datos de esta reacción se recabaron en la Tabla 15.

Tabla 15. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAB a 500°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos
16.5683 mL/min	62.18 min	1600 mL	Cera
			1.012 g

Nuevamente en esta reacción resultó cera únicamente, con un peso de 1.012 g. Finalmente, la última reacción de las básicas fue a 600°C (Figura 31, (c)), a una tasa de calor de 0.8135 °C/s, en la que se pesaron 1.0012 g de PEAD y 0.2016 g de ZAB. Se tomó 1 mL de muestra gaseosa cada 15 minutos. Los datos de esta reacción se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Datos de las condiciones iniciales y finales de la reacción de ZAB a 600°C, los pesos de los residuos resultantes y el volumen de gas recuperado.

Flujo de helio	Tiempo de reacción	Volumen gas	Peso de residuos
16.5683 mL/min	62.10 min	2097 mL	Cera
			0.8245

IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Mediante los datos obtenidos de difracción de rayos-X (DRX) para el ZnO soportado se obtuvieron los difractogramas de ZAA, ZAB y ZAN, acoplando los difractogramas de Al₂O₃ y ZnO teóricos rescatados de las tarjetas cristalográficas JCPD-ICDD 10-0425 para la Al₂O₃ con sistema cristalino cúbico y JCPD-ICDD 89-0510 para el ZnO con sistema cristalino hexagonal, en un rango de 2θ de 20° a 100°. La estructura cristalina que exhibe el ZnO, de acuerdo a la tarjeta cristalográfica, es la wurtzita hexagonal. Las fases de estos materiales sintetizados se distinguen al comparar los difractogramas experimentales con los teóricos, o bien, con los materiales puros, mostrados en la Figura 32.

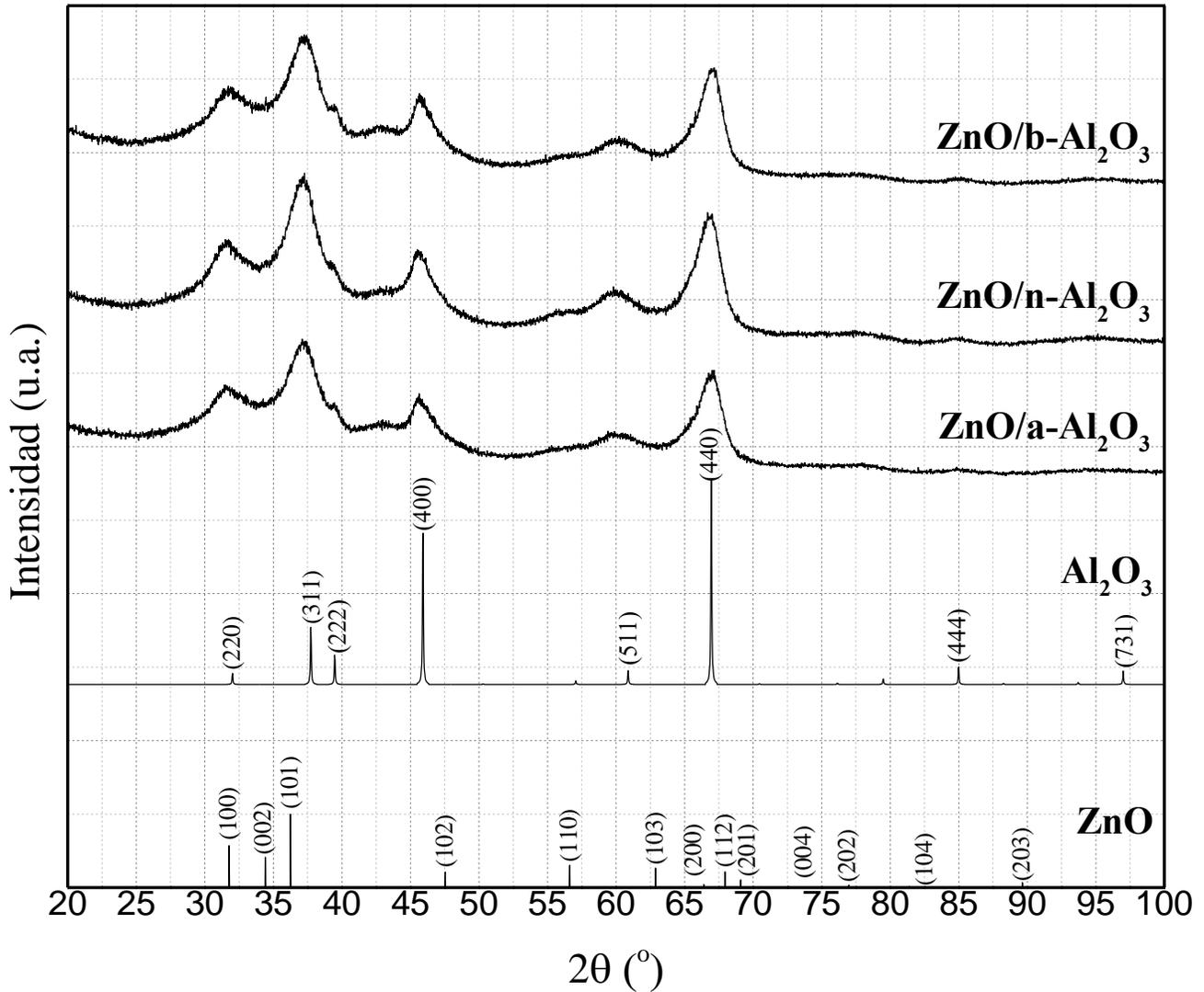


Figura 32. Difractogramas experimentales de: ZAB, ZAN, ZAA; y teóricos de: Al_2O_3 y ZnO .

Se observa que las señales de 2θ (37.72° , 45.92° y 66.96°) del difractograma experimental corresponden con las señales de la Al_2O_3 teórica. Detectando las dos señales más intensas del difractograma de la fase ZnO ubicadas en 2θ (31.78° y 36.26°) coinciden con las dos señales de la Al_2O_3 en 2θ (31.78° y 37.72°) que contribuyen al difractograma experimental. Por lo mismo, la intensidad de la señal de 2θ (37.72°) es más intensa que la esperada para la fase de la Al_2O_3 debido a la contribución de la señal de la fase de ZnO 2θ (36.26°).

Considerando los difractogramas obtenidos para cada uno de los experimentos, se prosigue a calcular el tamaño de cristal del ZnO y de la Al₂O₃. Seleccionando los picos de mayor intensidad, uno correspondiente al ZnO y otro a la Al₂O₃, se consiguió un ajuste aceptable de tipo Gaussiano y Gauss (Ver Apéndice VIII.5). Con ayuda de la ecuación de Scherrer (Ec. 8) se determinaron los tamaños de cristal de los materiales. El ángulo de difracción del pico más intenso y el ancho medio de éste se encontraron por medio del software OriginPro 9.0 ©.

$$TC = \frac{k\lambda}{\frac{B_{1/2} \cos \theta_B}{2}} \quad (\text{Ec. 8})$$

En donde TC es el tamaño promedio de cristal en nanómetros, la constante de Scherrer k (usualmente de 1), la longitud de onda λ de los rayos-X del $Cu K_\alpha$ (0.15406 nm), el ancho angular o ancho de la altura media del pico más intenso $B_{1/2}$ y el ángulo de difracción de Bragg θ_B [74].

Los valores obtenidos del tamaño de cristal para las señales más intensas del ZnO con índice de Miller de (101) y de la Al₂O₃ con índice de Miller de (440) se registran en la Tabla 17 con la constante de Scherrer con valor de 1 y la longitud de onda del $Cu K_\alpha$ de 0.15406 nm. Adicionalmente, se calcularon los espacios interplanares para cada ángulo de Bragg con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ por medio de la ecuación de Bragg despejada (Ec. 9):

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Ec. 9})$$

Tabla 17. Valores resultantes del tamaño de cristal (TC) de ZAA, ZAB y ZAN calculados con la Ecuación de Scherrer de la señal más intensa del ZnO y la Al₂O₃, respectivamente.

Pico más intenso del ZnO (101)				
Fase	2θ (°)	$B_{1/2}$	TC (nm)	d (Bragg) (nm)
ZAA	37.34	2.44649	7.6	0.24
ZAN	36.93	3.5125	5.3	
ZAB	36.94	3.39795	5.5	
Pico más intenso de la Al₂O₃ (440)				
Fase	2θ (°)	$B_{1/2}$	TC (nm)	d (Bragg) (nm)
ZAA	66.80	1.82091	11.6	0.14
ZAN	66.68	1.93489	10.9	
ZAB	66.88	1.7685	12.0	

Los tamaños de cristal de la Al₂O₃ y del ZnO se encuentran dentro de la nanoescala. Se observa que la fase ZAA tiene el mayor tamaño de cristal desde el análisis de la señal más intensa de ZnO (101) y la fase ZAB tiene el mayor valor para la señal más intensa de Al₂O₃ (440). El tamaño de cristal del ZnO es menor que el de la Al₂O₃, debido a que los picos de la Al₂O₃ son más estrechos y altos, es decir, los valores de B son menores que los del ZnO, lo cual nos indica que la Al₂O₃ presenta ligeramente más cristalinidad que el ZnO. Se puede apreciar claramente entre los valores de tamaños de cristal de ZnO y Al₂O₃ que no hay una diferencia significativa conforme cambia el pH, por lo que se puede asumir que el pH no afecta al tamaño de cristal de este material soportado.

IV.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Con las micrografías obtenidas de MEB se calcularon los tamaños de partícula promedio, tomando una imagen de referencia para cada material, seleccionando cada imagen a la misma escala.

La desviación estándar muestral tiene el objetivo de conocer la dispersión que los valores de las muestras tienen con respecto al valor promedio, y la fórmula utilizada (Ec. 10) es la siguiente:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x-\underline{x})^2}{(n-1)}} \quad (\text{Ec. 10})$$

En donde x toma el valor de cada muestra, \underline{x} es la media de los valores de x y $(n-1)$ significando el número de datos totales restado a 1 por tratarse de una muestra y no una población.

En la Tabla 18 se muestran los tamaños de partícula y las desviaciones estándar de cada material.

Tabla 18. Tamaños de partícula de MEB-EDS del material soportado (ZAA, ZAN, ZAB).

Tamaños de partícula		
Fase	Escala de micrografía (µm)	Largo x Ancho (nm)
ZAA	2	187 ±0.138 x 129 ±0.073
ZAN		119 ±0.058 x 40 ±0.019
ZAB		293 ±0.166 x 188 ±0.107

En la Tabla 18 se deduce que la fase ZAB es la de mayor tamaño de partícula, continuando con la fase ZAA y por último ZAN.

La morfología que se observó en las micrografías MEB del material sintetizado fue indefinida, ya que se muestran partículas de forma irregular en los tres materiales sintetizados (Figura 33). Sin

embargo, el tamaño de partícula se determinó de tal forma que se tuvo un criterio para obtener el largo y el ancho de la morfología irregular, ya que sí presentaban una porción más larga que otra, la cual fue considerada como la longitud.

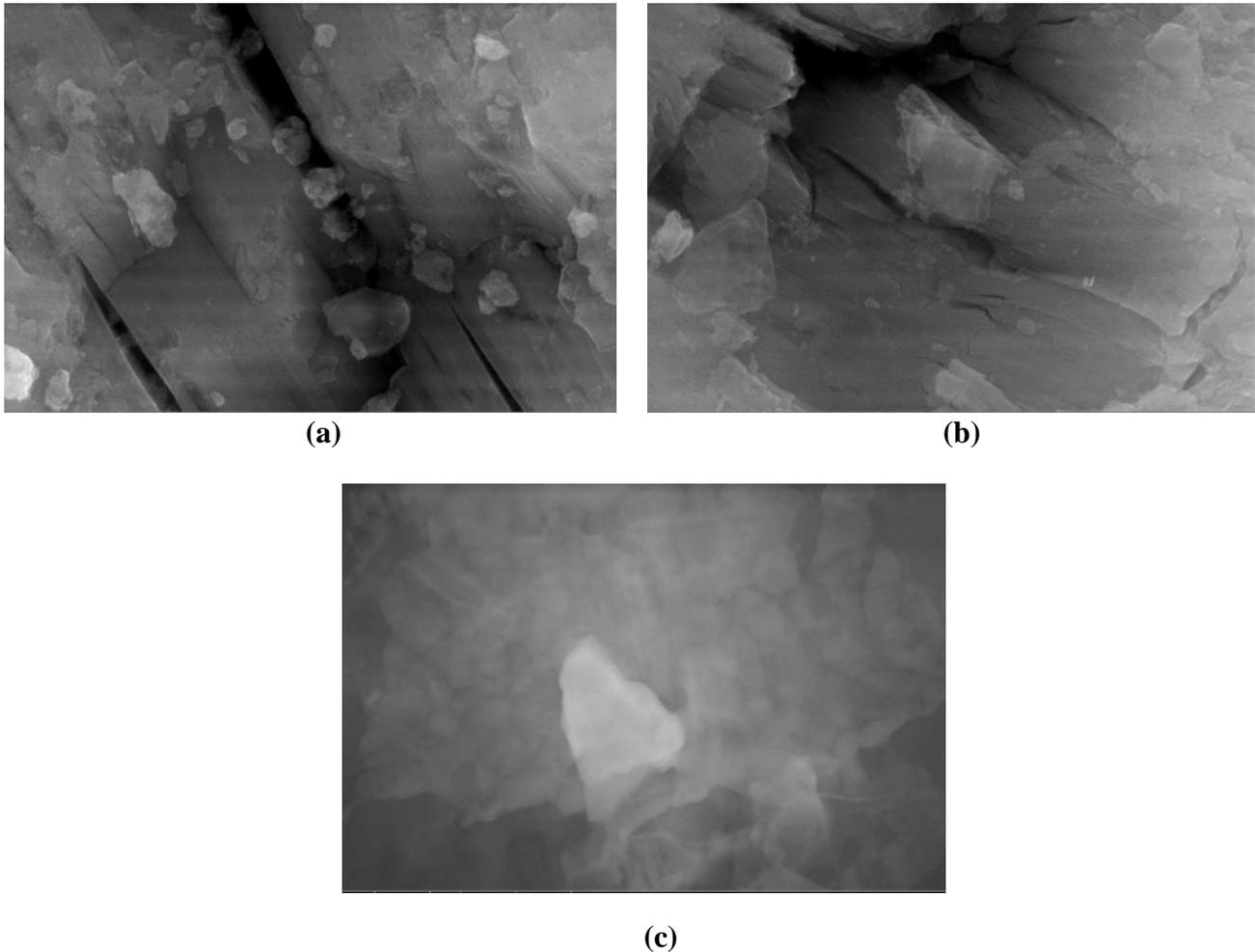


Figura 33. Micrografías por la técnica MEB a escala de 2 μm con morfología indefinida. (a) ZAA; (b) ZAN; (c) ZAB.

IV.3. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Con la técnica de EDS se obtuvieron los espectrogramas elementales que componen al material sintetizado en zonas puntuales de las micrografías obtenidas por MEB. Los porcentajes elementales

promedio de todos los EDS se muestran en las Tablas 19, 20 y 21 para cada espectrograma. Los espectros mostraron únicamente las señales características de los elementos esperados, en las energías de: 1.48, 1.55 keV para Al; 8.63, 9.57, 1.01, 1.03 keV para Zn; y 0.515 keV para O.

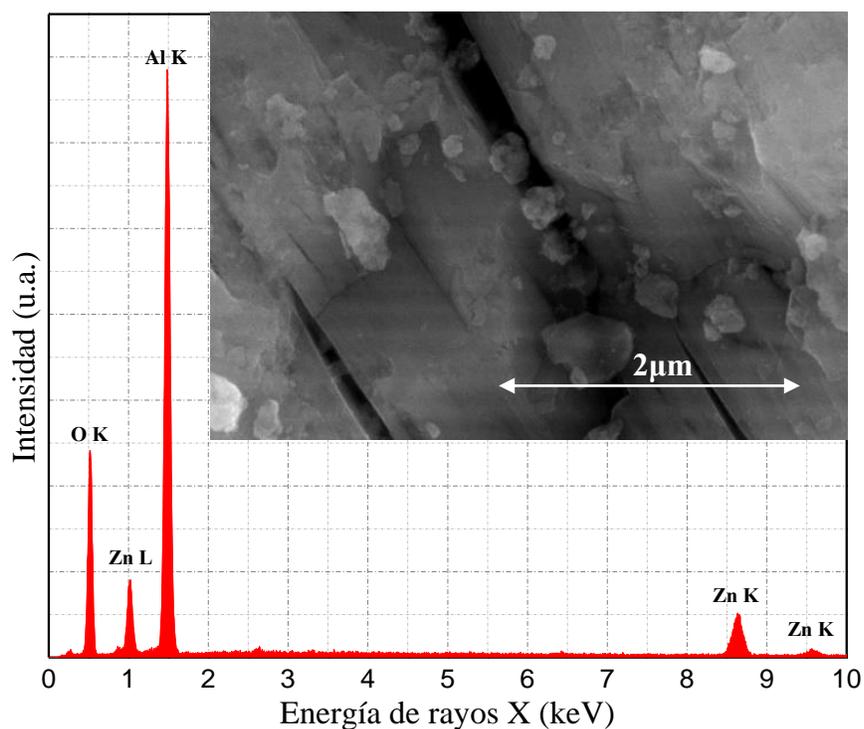


Figura 34. Espectrograma con micrografía MEB de ZAA.

Tabla 19. Porcentajes elementales obtenidos por la técnica de EDS para ZAA.

Elemento	% Masa	% Atómico
O K	45.7 ± 2.0	61.5 ± 1.8
Al K	43.6 ± 1.6	35.0 ± 1.6
Zn K	11 ± 1.4	3.5 ± 0.5

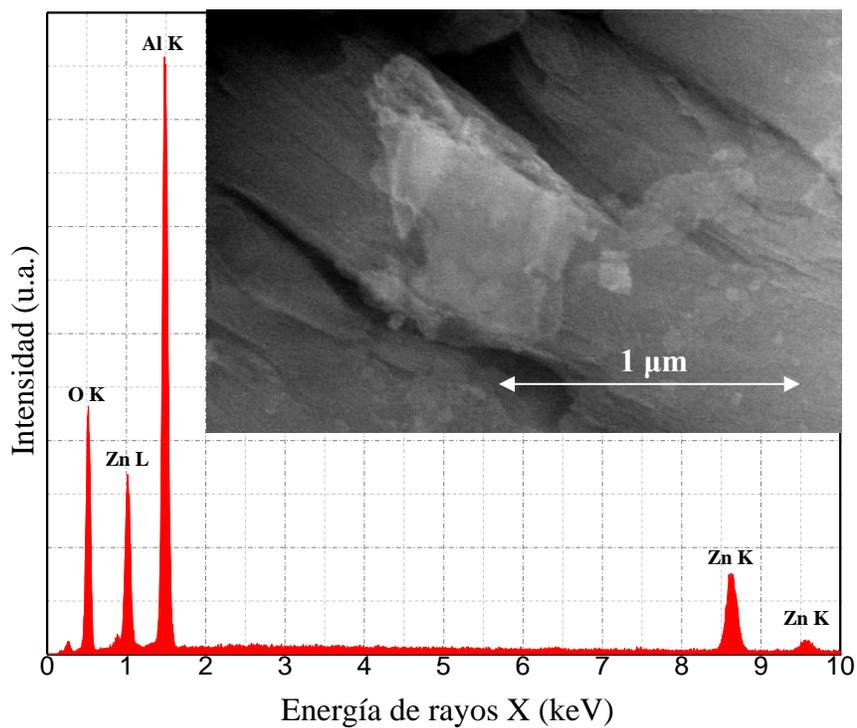


Figura 35. Espectrograma con micrografía MEB de ZAN.

Tabla 20. Porcentajes elementales obtenidos por la técnica del EDS para ZAN.

Elemento	% Masa	% Atómico
O K	41.54 ± 6.5	59.8 ± 4.75
Al K	38.06 ± 2.08	32.73 ± 1.35
Zn K	20.4 ± 8.36	7.47 ± 3.64

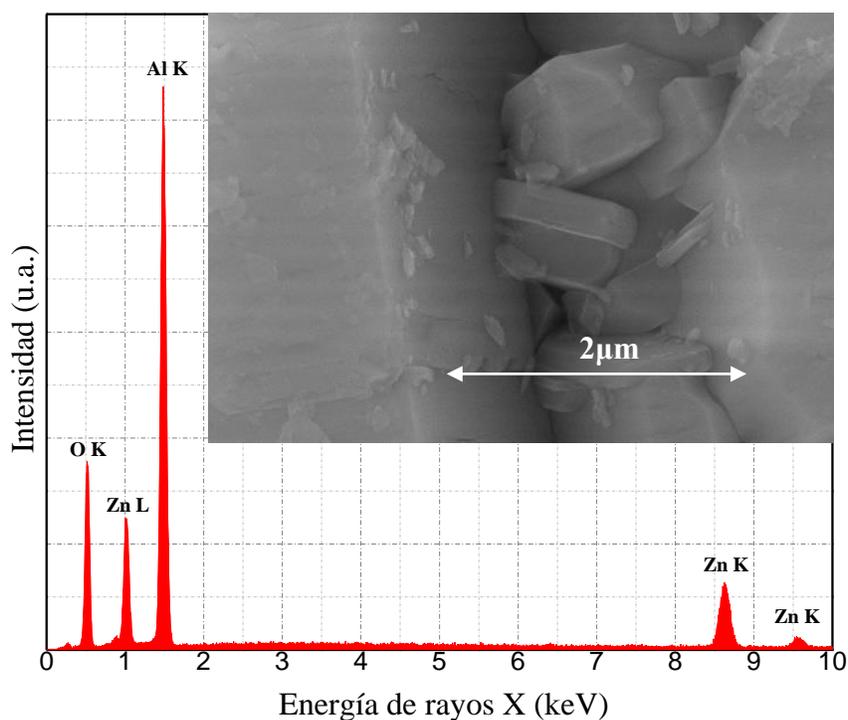


Figura 36. Espectrograma con micrografía MEB de ZAB.

Tabla 21. Porcentajes elementales obtenidos por la técnica del EDS para ZAB.

Elemento	% Masa	% Atómico
O K	46.31 ± 2.38	61.48 ± 1.4
Al K	45.47 ± 2.78	35.8 ± 1.41
Zn K	8.22 ± 4.6	2.72 ± 1.61

En la Tabla 19 se observa el 11%p/p de Zn, en la Tabla 20 el 20.4%p/p de Zn y en la Tabla 21 el 8.22%p/p, por lo que a comparación de la carga nominal del 5%p/p del metal Zn en el material soportado difiere en su valor. Esta discrepancia se debe a que se aglomera más contenido de Zn en la superficie del material soportado en relación al volumen total, ya que el análisis de EDS es puntual y

meramente superficial, sin embargo, la carga nominal preparada del metal Zn en la Al₂O₃ fue efectivamente de 5% p/p.

IV.4. ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO DE BET

Aplicando el método de BET para conocer las áreas superficiales de los materiales sintetizados, así como el volumen y tamaño de los poros, con la adsorción y desorción de N₂ a 77 K se tienen los valores reportados en la Tabla 22.

Tabla 22. Área superficial, volumen y tamaño de poro con el método BET del material soportado (ZAA, ZAN, ZAB) y del soporte (AA, AN, AB).

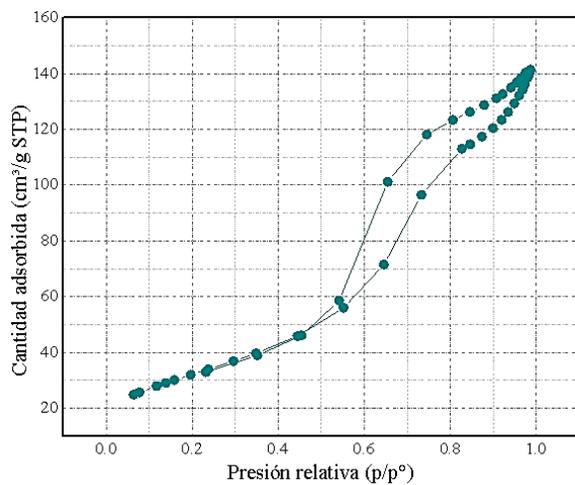
Fase	Área BET (m ² g ⁻¹)	Área Langmuir (m ² g ⁻¹)	Volumen del poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño del poro (nm)
ZAA	116.65	161.24	0.2235	5.3977
ZAN	115.33	158.10	0.2257	5.6097
ZAB	111.35	152.86	0.2266	5.7579
AA	133.66	183.66	0.2408	4.9785
AN	160.16	221.48	0.2387	4.3147
AB	127.06	174.94	0.2396	5.2283

Claramente se observa que las alúminas presentan mayores áreas superficiales de BET y Langmuir que las de los materiales soportados, esto es una característica de la alúmina, por lo tanto, contribuye al aumento del área superficial del catalizador al estar soportado por este material. Del mismo modo, el volumen de poro del material soportado fue contribución del volumen de poro de la

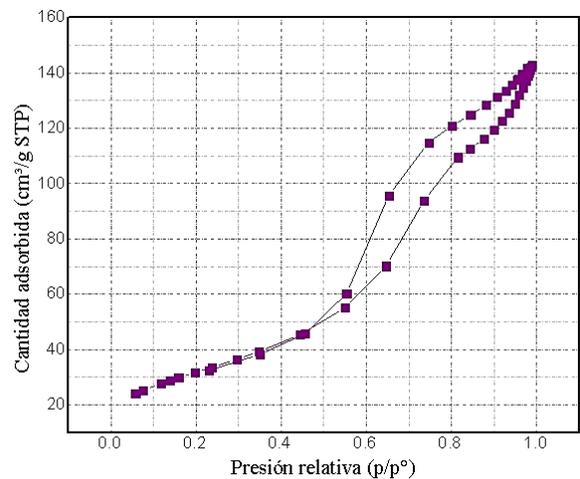
alúmina, ya que se ve una diferencia pequeña entre los valores, siendo el del material soportado ligeramente menor.

De acuerdo a la IUPAC [28], un material se considera microporoso si su ancho de poro es menor a 2 nm, mesoporoso si entra en el rango de 2-50 nm o macroporoso si es mayor a 50 nm. El diámetro de poro de las alúminas es muy similar al de los materiales soportados, circundando entre los 5 nm, por lo tanto, ambos son mesoporosos.

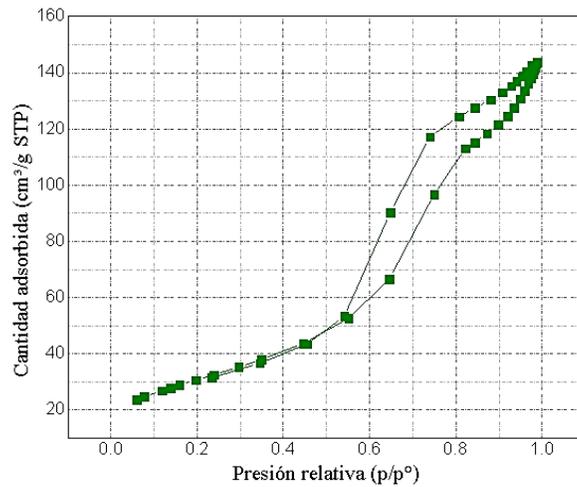
Las isothermas resultantes de estos datos para cada material sintetizado se muestran en la Figura 37.



(a)



(b)



(c)

Figura 37. Isotermas de adsorción de N₂. (a) ZAA; (b) ZAN; (c) ZAB.

Se observa que las tres isotermas de los materiales soportados corresponden al tipo IV por ser materiales mesoporosos y presentan lazo de histéresis tipo II por tratarse de poros desordenados y por presentar un camino diferente la adsorción con la desorción. Con esto, podemos deducir que el catalizador se encuentra mayormente en la superficie del soporte catalítico y está distribuido en menor proporción en los poros de este último.

IV.5. MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para la cuantificación de hidrógeno y metano de la reacción de pirólisis catalítica se aplicó la técnica de la Cromatografía de Gases y previamente se determinaron los porcentajes de líquidos (L), ceras (C), gases (G) y sólidos (S) de las nueve reacciones a 400, 500 y 600°C, la reacción sin catalizador y los blancos de alúminas, como se muestra en la Tabla 23. En la Figura 38 se observan los residuos de cada una de las nueve reacciones en total.

Tabla 23. Porcentajes de los productos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de PEAD para las nueve reacciones en el intervalo de 400°C a 600°C.

Fase	Temperatura (°C)	L (%)	C (%)	G (%)	S (%)
SC	400	-	57	43	-
	500	-	62	38	-
	600	20	-	80	-
AA	400	-	92	8	-
	500	-	83	17	-
	600	-	-	80	20
AN	400	-	-	14	86
	500	-	-	24	76
	600	8	-	78	14
AB	400	-	88	12	-
	500	56	-	44	-
	600	-	7	93	-
ZAA	400	-	-	15	85
	500	36	-	35	29
	600	11	-	86	3
ZAN	400	-	78	22	-
	500	-	78	22	-
	600	-	-	86	14
ZAB	400	-	87	13	-
	500	-	81	19	-
	600	-	62	38	-

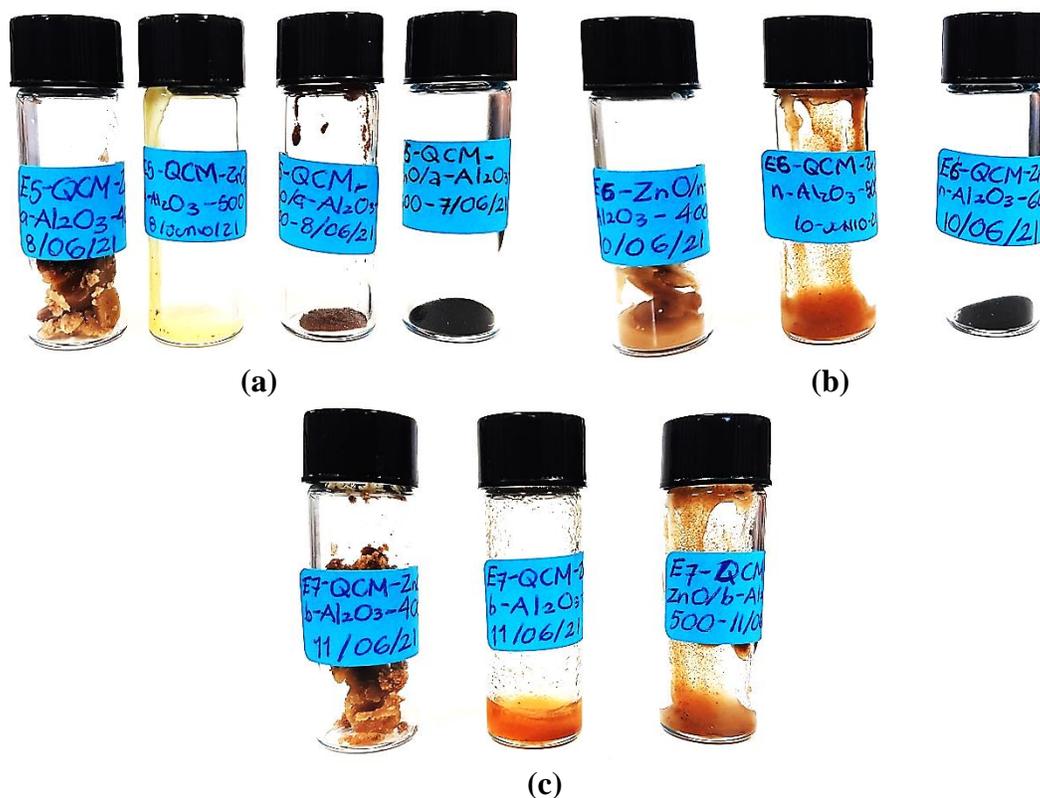


Figura 38. Residuos de las nueve reacciones con el Sistema 2.0. (a) ZAA; (b) ZAN; (c) ZAB.

Se procederá a analizar los porcentajes de gas y residuos para cada reacción a 600°C, ya que se observó que con el aumento de temperatura aumenta la cantidad de gas recolectado. En la reacción sin catalizador se obtuvo un 80% de gas con el resto como residuo líquido, a diferencia de la reacción de la alúmina ácida que se obtuvo la misma cantidad de gas, pero con el resto como residuo sólido. En la alúmina básica se consiguió llegar a un 93% de gas y el resto como residuo ceroso. Para los materiales soportados el ZAA consiguió un 86% de gas con residuo líquido en su mayoría y el resto sólido. Para ZAN de igual manera se obtuvo un 86% de gas y ahora mayor cantidad de residuo carbonoso, finalmente, para el ZAB se logró obtener únicamente un 38% de gas y 62% de cera. De todos los materiales soportados el ZAA y ZAN obtuvieron ambos un 86%

de gas producido, mientras que el ZAN consiguió que el único residuo fuera sólido, lo cual nos indica que todo el polímero se transformó y la reacción se inclinó hacia la producción de gas y sólido (catalizador y carbono). Es posible apreciar (Tabla 23) que la alúmina básica transforma el PEAD a 600 °C en un 93% el sustrato a gases, sin embargo, la producción de H₂ y CH₄ resultó de 10 y 18%, respectivamente. Los materiales soportados ZAA resultaron en 49%-44% de H₂-CH₄, respectivamente, y ZAN en 15% y 20% de H₂-CH₄, respectivamente. Es importante mencionar que pese a que el material AB promueve mayor contenido de gas genera una cantidad de H₂-CH₄ muy reducida.

IV.5.1. CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)

De acuerdo con la muestra estándar de mezcla gaseosa, del cual se inyecta 1 mL al cromatógrafo, las condiciones del tanque son las que se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Datos del tanque de muestra estándar Scott Mini-Mix 22561, mezcla de gases de 1% mol O₂, CH₄, H₂, CO y CO₂ en N₂.

Volumen (L)	Presión (atm)	Temperatura (K)
14	16.77769	294.15

Calculando los moles totales que existen en esta mezcla se asume que, por sus condiciones aproximadamente normales, se trata de una mezcla ideal, por lo que se utilizará la ecuación de gases ideales (Ec. 11):

$$PV = nRT \quad (\text{Ec. 11})$$

Sustituyendo los datos en la Ec. 11 resulta que:

$$n_{TOT} = \frac{(16.77769 \text{ atm})(14 \text{ L})}{(0.08205746 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}})(294.15 \text{ K})} = 9.73 \text{ moles}$$

En cambio, resolviendo la Ec. 11 para 1mL el valor de moles totales es:

$$n_{TOT \text{ 1 mL}} = 6.95 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Los gases, excepto el N₂, contenidos en el tanque están al 1% mol/mol, por lo tanto, se calculan los moles de cada uno de éstos con la siguiente fórmula de concentración molar (Ec. 12):

$$\% \frac{\text{mol}}{\text{mol}} = \frac{\text{moles del soluto}}{\text{moles de la solución}} * 100 \quad (\text{Ec. 12})$$

Entonces para cada gas contenido en la muestra estándar se calcula el peso en gramos que existe en 1 mL (Tabla 25).

Tabla 25. Cálculos para los gases de la muestra estándar sobre los moles que existen en 1mL de muestra de inyección al cromatógrafo y su peso equivalente en gramos.

Gases	Moles en 1 ML	Peso (g)
N ₂	6.60×10^{-4}	1.848×10^{-2}
O ₂	6.95×10^{-6}	2.224×10^{-4}
CH ₄	6.95×10^{-6}	1.112×10^{-4}
H ₂	6.95×10^{-6}	6.95×10^{-6}
CO	6.95×10^{-6}	1.946×10^{-4}

CO2	6.95×10^{-6}	3.058×10^{-4}
TOTAL	6.95×10^{-4}	1.932×10^{-2}

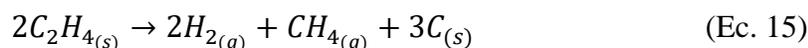
Con la ayuda de los cromatogramas de la muestra estándar de 1 mL se rescataron las áreas bajo la curva del H₂ y CH₄, siendo de 0.3365 para el primero y 14.4965 para el segundo. Con el fin de calcular a cuántos moles equivalen estos componentes en cada reacción se emplean las siguientes fórmulas:

$$\text{moles } H_2 = \frac{V * A.E. * (6.95 \times 10^{-6} \text{ moles})}{(0.3365)} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\text{moles } CH_4 = \frac{V * A.E. * (6.95 \times 10^{-6} \text{ moles})}{(14.4965)} \quad (\text{Ec. 14})$$

En donde A.E. es el área experimental de cada cromatograma experimental.

Los moles referentes del H₂ y CH₄ por cada gramo de PEAD se determinan a partir de la siguiente reacción que muestra la producción de estos gases:



Por cada dos moléculas de etileno se forman dos de hidrógeno molecular, una de metano y tres de carbono residual sólido. Si el H en el etileno representa el 14.28% [110], los moles equivalentes de H₂ y CH₄ por cada gramo de PEAD con respecto a la cantidad de moléculas de H se obtienen de la siguiente manera:

$$\text{moles } H_2/g \text{ PEAD} = \frac{0.1428}{2.016} = 0.07084 \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\text{moles } CH_4/g \text{ PEAD} = \frac{0.1428}{4.032} = 0.03542 \quad (\text{Ec. 17})$$

Observamos que los moles de H_2 obtenidos son 0.07084 y los moles de CH_4 son 0.03542, por lo tanto, para conocer el porcentaje de rendimiento experimental del H_2 y CH_4 se emplean las siguientes fórmulas:

$$\%R H_2 = \frac{\text{moles experimentales de } H_2}{0.07084 \text{ moles de } H_2} * 100\% \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\%R CH_4 = \frac{\text{moles experimentales de } CH_4}{0.03542 \text{ moles de } CH_4} * 100\% \quad (\text{Ec. 19})$$

IV.5.1.1. SISTEMA 1.0

Los rendimientos de H_2 y CH_4 y su relación mol/mol de las reacciones para el Sistema 1.0 se reportan en la Tabla 26.

Tabla 26. Rendimientos en %p/p y relación del H_2 y CH_4 del Sistema 1.0 para la reacción con los materiales soportados: ácido, neutro y básico (ZAA, ZAN, ZAB) a los dos tiempos de muestreo y a la temperatura de reacción de 400°C.

Fase	Tiempo (min)	
	30	60
	H ₂ (%)	

ZAA	7	9
	CH₄ (%)	
	3	5
	H₂/CH₄	
	5	4
H₂ (%)		
ZAN	7	10
	CH₄ (%)	
	4	8
	H₂/CH₄	
	3	3
H₂ (%)		
ZAB	3	3
	CH₄ (%)	
	1	2
	H₂/CH₄	
	4	4

En ZAA, ZAN y ZAB a 60 min se obtuvieron %R H₂ = 9, 10 y 3, respectivamente, lo cual deja en evidencia que en ZAN se obtuvo el mayor rendimiento de H₂ y también se observa que se produce el mayor rendimiento de CH₄, el cual es de 8%.

IV.5.1.2. SISTEMA 2.0

Los rendimientos de H₂ y CH₄ y su relación mol/mol de las reacciones para el Sistema 2.0 se reportan en la Tabla 27.

Tabla 27. Rendimientos en %p/p y relación del H₂ y CH₄ del Sistema 2.0 para la reacción sin catalizador (SC), con el soporte: ácido, neutro y básico (AA, AN, AB) y con los materiales soportados: ácido, neutro y básico (ZAA, ZAN, ZAB) a cada tiempo de muestreo y temperatura de reacción.

Fase	Temperatura (°C)	Tiempo (min)			
		15	30	45	60
		H ₂ (%)			
SC	400	4	4	1	2
	500	2	4	2	6
	600	4	2	7	0
		CH ₄ (%)			
	400	2	85	98	49
	500	18	33	49	67
	600	82	79	93	100
		H ₂ /CH ₄			
	400	4	<1	<1	<1
	500	<1	<1	<1	<1
	600	<1	<1	<1	<1

		H₂ (%)			
AA	400	1	2	2	1
	500	6	5	3	7
	600	7	7	9	43
		CH₄ (%)			
	400	<1	1	<1	<1
	500	<1	1	2	1
	600	3	6	6	57
		H₂/CH₄			
	400	5	4	12	17
	500	25	12	3	12
600	4	2	3	1	
		H₂ (%)			
AN	400	2	3	1	1
	500	1	2	2	2
	600	6	4	10	10
		CH₄ (%)			
	400	<1	<1	<1	<1
	500	<1	<1	1	1
	600	1	2	7	20
	H₂/CH₄				

	400	45	97	17	30
	500	10	10	6	5
	600	8	3	3	1
		H₂ (%)			
AB	400	2	1	1	1
	500	2	2	5	2
	600	8	4	6	10
		CH₄ (%)			
	400	<1	<1	<1	<1
	500	<1	1	<1	<1
	600	2	4	18	18
		H₂/CH₄			
	400	103	39	18	20
	500	10	7	22	39
	600	8	2	1	1
			H₂ (%)		
ZAA	400	3	3	4	4
	500	3	3	7	7
	600	11	15	10	49
		CH₄ (%)			
	400	1	1	<1	1

	500	<1	1	2	<1
	600	4	11	9	44
		H₂/CH₄			
	400	9	4	276	8
	500	10	10	8	25
	600	6	3	2	2
		H₂ (%)			
	400	3	3	6	7
	500	2	2	8	13
	600	5	2	15	14
		CH₄ (%)			
	400	<1	1	1	2
	500	<1	1	1	5
	600	7	8	20	<1
		H₂/CH₄			
	400	39	9	17	8
	500	11	4	13	5
	600	1	<1	1	1161
		H₂ (%)			
ZAB	400	1	2	5	5
	500	10	2	6	6

	600	5	4	7	2
	CH₄ (%)				
	400	<1	<1	<1	<1
	500	<1	<1	<1	<1
	600	<1	<1	<1	<1
	H₂/CH₄				
	400	11	39	63	617
	500	241	34	790	429
	600	106	57	496	32

Para la reacción de PEAD sin catalizador a 600°C y a 60 min observamos que hay una producción nula de H₂, ya que todo se convirtió a CH₄, por lo que notando las relaciones molares entre H₂ y CH₄ podemos apreciar que en casi todas las temperaturas y tiempos fue nula la cantidad de H₂ y fue mayormente selectivo a CH₄.

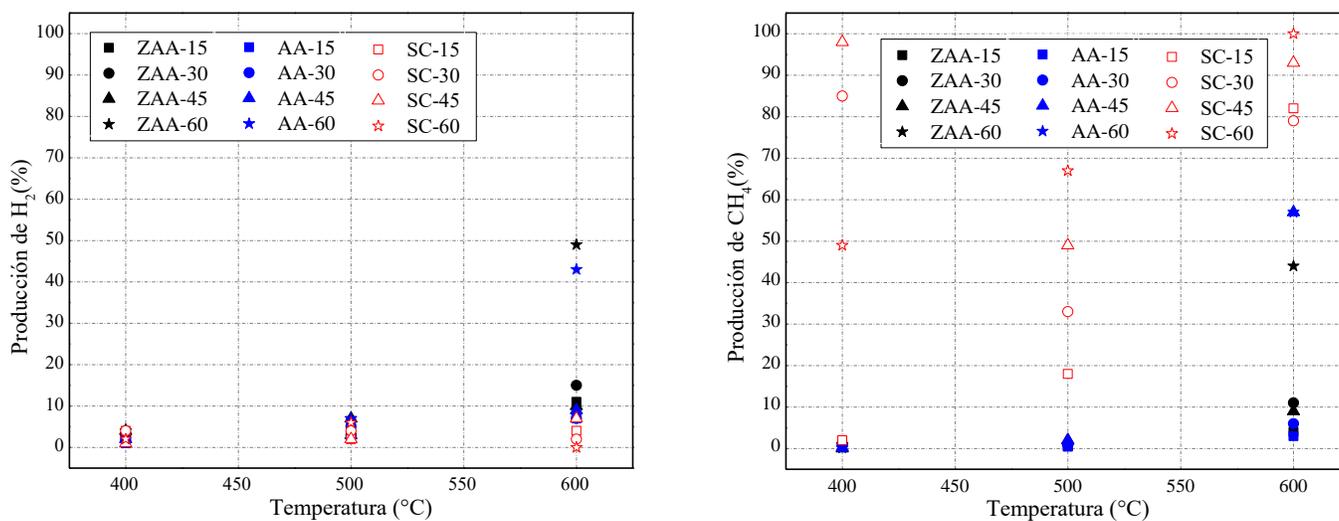
En el caso de las alúminas, se produjo H₂ pero las reacciones en todas se inclinaron a convertirse mayormente a CH₄. En el ZAA a 600°C y a 60 min se obtuvo un %R H₂ = 49 y un %R CH₄ = 44, por lo que fue ligeramente más selectivo a H₂ pero resultaron casi iguales los rendimientos de estos dos compuestos gaseosos. Es importante notar que a los 400°C y 45 min se logró una relación H₂/CH₄ de 276, la cual fue la mayor en ZAA.

En ZAN a 600°C y 60 min se obtuvo un %R H₂ = 14 y un %R CH₄ = <1, es decir, un rendimiento de CH₄ casi nulo, por lo que se consiguió una relación H₂/CH₄ de 1161, lo cual nos dice que se pudo producir mayormente H₂ significando que puede considerarse

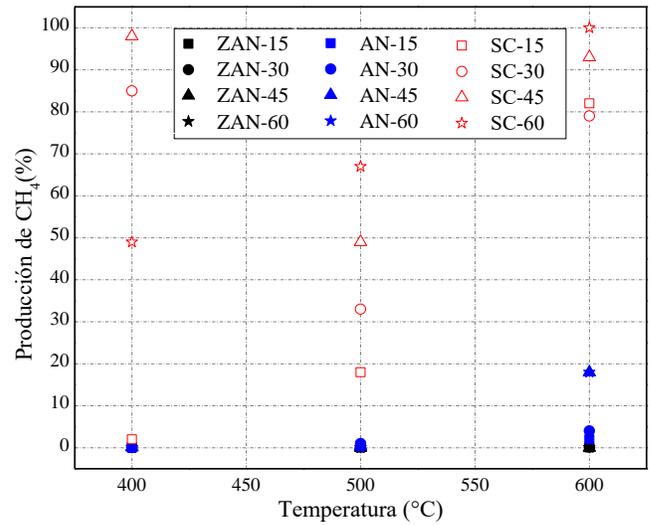
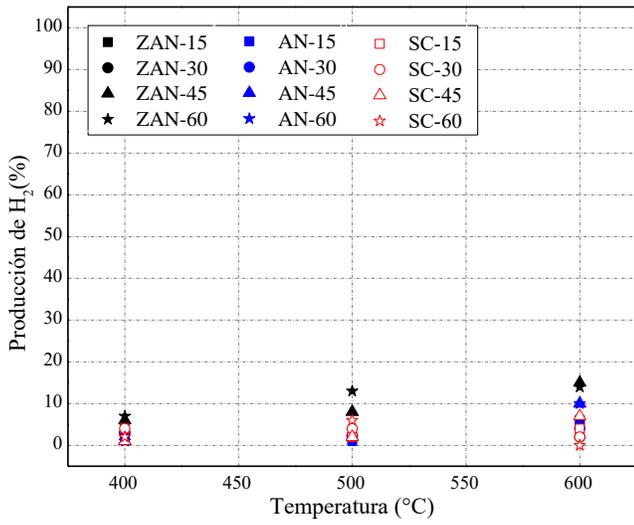
limpio, ya que el CH_4 es un gas indeseable en este trabajo, debido a que se encuentra dentro de los gases de efecto invernadero.

Finalmente, en el caso de ZAB hay producción casi nula de CH_4 en todas las temperaturas y tiempos y el rendimiento mayor de H_2 fue a 500°C y 15 min, siendo de $\%R \text{H}_2 = 10$. Sin embargo, la relación H_2/CH_4 que indica que se obtuvo la mayor cantidad de H_2 con respecto a CH_4 fue a 500°C y a 45 min, lo cual le corresponde a un $\%R \text{H}_2 = 6$.

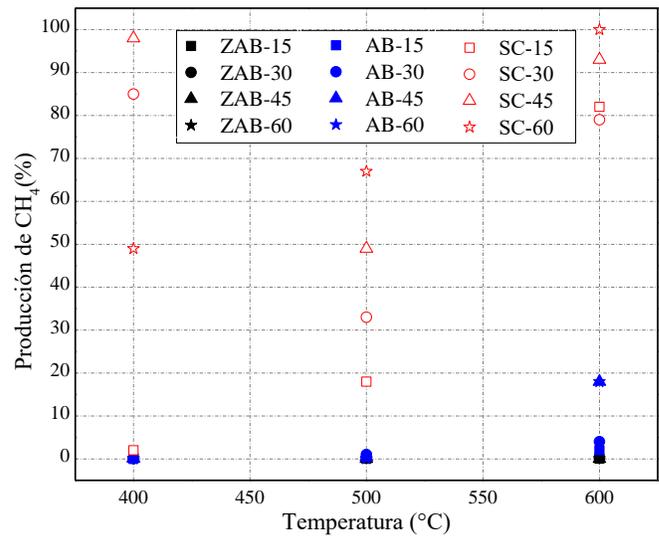
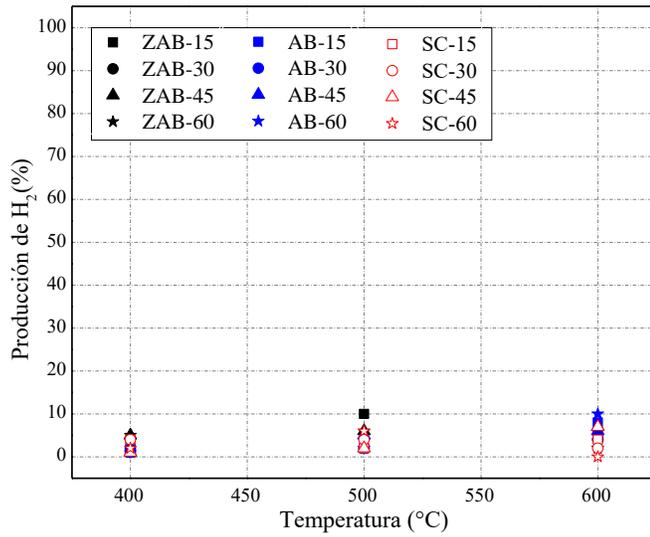
La actividad catalítica cuantificada, es decir, los rendimientos de H_2 y CH_4 para las muestras del material soportado, las alúminas y la reacción sin catalizador se representan visualmente en la Figura 39.



(a)



(b)



(c)

Figura 39. Gráficos de la medición de la actividad catalítica con los rendimientos de H₂ y CH₄, respectivamente. (a) muestras ácidas (ZAA y AA); (b) muestras neutras (ZAN y AN); (c) muestras básicas (ZAB y AB).

IV.6. SISTEMAS DE LA REACCIÓN DE PEAD CON ZnO/Al₂O₃

Comparando las Tablas 5, 6 y 7 del Sistema 1.0, el volumen más alto, en ambos líquidos y gases, es la reacción con ZAN, siendo de los tres el ZAB con los menores volúmenes, tanto en líquido como en gas. A su vez, comparando las tablas del Sistema 2.0 (Tablas 8-16) se observa por igual que se obtuvieron los mayores volúmenes de gas con ZAN, siendo el de a 600°C el mayor de todas las demás reacciones.

En cuanto a los residuos de las reacciones del Sistema 1.0 y 2.0 evidentemente los correspondientes al Sistema 1.0 consistieron principalmente en cantidades líquidas y ceras. En cambio, en el Sistema 2.0 fue posible rescatar carbón residual seco, lo cual quiere decir que se pudo convertir mayor parte del PEAD en gas y en sólido, por lo que se traduce como una reacción eficiente para la formación de gases.

En la Tabla 26 del Sistema 1.0 se observa que el rendimiento de H₂ del material neutro es el mayor del resto de las reacciones, con 10% p/p a los 60 min. En la Tabla 27 del Sistema 2.0 los rendimientos de H₂ a 400°C son similares al del Sistema 1.0, siendo ligeramente menores, sin embargo, cabe mencionar que en el Sistema 1.0 existían varias ambigüedades en cuanto al control de la temperatura, debido a que se midió con un termómetro que tiene una capacidad limitante hasta donde pueda alcanzar la temperatura y se desconoció la intensidad térmica de la llama del mechero Bunsen.

Además de estas discrepancias y defectos del Sistema 1.0 era limitante poder conseguir entonces alcanzar una temperatura controlada mayor a 400°C y poder realizar las mediciones adecuadas de la actividad catalítica para reacciones a 600°C como en el Sistema 2.0.

Por lo tanto, en el Sistema 2.0, además de que se logró controlar la temperatura, fue posible medir el flujo de helio y conseguir que se formara mayor cantidad de gases por el diseño, ya que

consistía en una columna donde podían transportarse los gases y, con ayuda de un ventilador, enfriarse para condensarse y volver a reaccionar con el PEAD y el catalizador, mejorando la actividad catalítica. El material soportado con mayor rendimiento de H₂ fue el ácido con 49% p/p y el más selectivo al H₂ fue el neutro con 14% p/p.

IV. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar el óxido de zinc soportado en alúmina con pH ácido, neutro y básico. Las propiedades físicas de los materiales no se vieron afectadas en gran medida por la variación del pH, como el tamaño de cristal, la morfología, las áreas superficiales y el tamaño de poro. Sin embargo, el tamaño de partícula mayor lo obtuvo el ZAB y la cantidad de gas y de sólido producido se inclinó a ser mayor con ZAN. La tendencia que fue observada de acuerdo al aumento del pH fue que disminuyó la actividad catalítica para la producción de H₂, es decir, el material ZAA obtuvo mayor rendimiento de H₂, el ZAN uno medio y ZAB bajo, lo cual también hace evidencia a que al aumentar el pH del material aumenta la generación de ceras (ZAB) y, por ende, no favorece a la producción de gases. Sin embargo, cabe mencionar que esto último no es una tendencia lineal, ya que para el material ácido se generaron líquidos, gases y sólidos y para el material neutro se generó únicamente gas y sólido.

Por otro lado, la actividad catalítica sí se vio afectada por el pH, obteniéndose mayor cantidad de hidrógeno con ZAA y mayor selectividad con respecto al metano con ZAN. Distintivamente, el Sistema 2.0 logró satisfacer los requerimientos del control de parámetros para la reacción y conllevar a una mayor eficiencia de resultados en la actividad catalítica para la producción de hidrógeno.

V. TRABAJO A FUTURO

La línea de investigación de la tesis de licenciatura presente queda abierta a trabajos posteriores como los siguientes:

- a) Sintetizar, caracterizar y medir la actividad catalítica de otros materiales que sean empleados como catalizadores para la conversión de combustibles a partir de residuos sólidos.
- b) Realizar un análisis a detalle sobre la influencia del pH y los sitios ácidos del material.
- c) Considerar la molienda del material en partículas más pequeñas para investigar el comportamiento de sus propiedades y si aumenta su actividad catalítica para producir hidrógeno.
- d) Hallar la composición ideal de mezcla CH₄-H₂ como combustible eficiente.
- e) Estudiar la cinética y mecanismos de reacción de este sistema.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Khan, H., Ismail, I. M. I., Nizami, A.-S. (2019). *Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries*. *Frontiers in Energy Research*, 7.
2. Anene, A., Fredriksen, S., Sætre, K., & Tokheim, L.-A. (2018). *Experimental Study of Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste Components*. *Sustainability*, 10(11), 3979.

3. Al-Salem, S. M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). *A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)*. *Journal of Environmental Management*, 197, 177–198.
4. NingLi, HengxinLiu, et al. (2022). *Conversion of plastic waste into fuels: A critical review*. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 15.
5. SEMARNAT (2003). *Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos*. México.
6. Butron Pinazo, S.B. (2020). *Capacidad De Biodegradación De Pseudomonas Aeruginosa Frente Al Polietileno De Baja Densidad*. Puno, Perú: Universidad Nacional del Altiplano.
7. H.J. Plass Jr, F. Barbir, H.P. Miller & T.N. Veziroğlu (1990). *Economics of hydrogen as a fuel for surface transportation*. 15(9), 663–668.
8. Shahabuddin, M., Krishna, B. B., Bhaskar, T., & Perkins, G. (2019). *Advances in the thermo-chemical production of hydrogen from biomass and residual wastes: Summary of recent techno-economic analyses*. *Bioresource Technology*, 122557.
9. Byun, M., Lee, B., Lee, H., Jung, S., Ji, H., & Lim, H (2020). *Techno-economic and environmental assessment of methanol steam reforming for H₂ production at various scales*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(46), 24146–24158.
10. Khojasteh S., Yaser; S., Bradley A., & MacLean, H. L. (2017). *Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies*. *International Journal of Hydrogen Energy*.
11. Ursua, A., Gandia, L.M., & Sanchis, P. (2012). *Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends*. 100(2), 410–426.

12. Gracida Álvarez, U. R., Winjobi, O., Sacramento Rivero, J. C., & Shonnard, D. R. (2019). *System Analyses of High-Value Chemicals and Fuels from a Waste High-Density Polyethylene Refinery. Part 1: Conceptual Design and Techno-Economic Assessment*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering.
13. U.S. Department of Energy. (2022). *Hydrogen Fueling Station Locations*. USA Government.
14. Dinçer, İ., & Zamfirescu, C. (2011). *Fossil Fuels and Alternative Fuels*. Sustainable Energy Systems and Applications, 169–201.
15. Patel, N. & Chandra Sekhar, A. (2014). *Environmental and economical effects of fossil fuels*. Journal of Recent Research in Engineering and Technology, 1 No. 7, 1-12.
16. Vaish, B., Srivastava, V., Singh, P., Singh, A., Singh, P. K., & Singh, R. P. (2016). *Exploring untapped energy potential of urban solid waste*. Energy, Ecology and Environment, 1(5), 323–342.
17. Yongling Sun; Joan Ogden; Mark Delucchi (2010). *Societal lifetime cost of hydrogen fuel cell vehicles*. 35(21), 11932–11946.
18. Cela, C. J. *Etimologías griegas*. Pozuelo de Alarcón, Madrid.
19. H. E. Avery. (1982). *Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción*. Barcelona: Reverté, S. A.
20. Van Santen, R.A. & Niemantsverdriet, J.W. (1995). *Chemical Kinetics and Catalysis*. Nueva York: Springer.
21. Burwell, Robert L. *Heterogeneous Catalysis Before 1934*. Northwestern University. Department of Chemistry.

22. Bernal, E., & DeCesaris, J.A. (2006) *Palabra por palabra, estudios ofrecidos a Paz Battaner*. Institut Universitari De Lingüística Aplicada. Barcelona, España.
23. Carballo, L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
24. Norskov, J.K., Studt, F., Abild-Pedersen, F., & Bligaard, T.. (2014). *Fundamental Concepts in Heterogeneous Catalysis*. New Jersey: Wiley.
25. Gonzo, E. (2011). *Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea*. Salta, Argentina: Universidad Nacional de Salta.
26. Chang, R. & Goldsby, K.A. (2013). *Química (11va edición)*. USA: Mc Graw-Hill.
27. Klaewkla, R., Arend, M., & Hoelderich, W.F. (2011). *A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems*. Alemania: Research Gate.
28. Sing, K. S. (1985). *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and applied chemistry, 57(4), 603-619.
29. Demirors, M. (2011). *The History of Polyethylene de 100+ Years of Plastics: Leo Baekeland and Beyond*. American Chemical Society.
30. Askeland, D.R, Fulay P.P, & Wright, W.J. (2012). *Ciencia e ingeniería de los materiales (6ta ed.)*. México, D.F.: Cengage Learning.
31. McMurry, J. (2018). *Química orgánica (9na ed.)*. Cengage Learning.
32. Güemes G., A. & Piris M., N. (2012). *Ciencia de materiales para ingenieros*. Madrid, España: Pearson.

33. Faris, Y. (2013). *Polymer Science*. Middle East Technical University, Turquía: IntechOpen.
34. Warson, H. *Fundamentals of Polymer Chemistry*. Wiley.
35. Bayer, J., Granda, L.A., Méndez, J.A., Pélach, M.A., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2017). *Cellulose Polymer Composites (WPC)*. Advanced High Strength Natural Fiber Composites in Construction. España: Elsevier.
36. Bergstrom, J. (2015). *Material Modeling Case Studies*. En *Mechanics of Solid Polymers*. Elsevier.
37. Goswami, T.K., & Mangaraj, S. (2011). *Advances in Polymeric Materials for Modified Atmosphere Packaging (MAP)*. En *Multifunctional and Nano reinforced Polymers for Food Packaging*. India: Woodhead Publishing.
38. Emblem, A. (2012). *Plastics Properties for Packaging Materials*. En *Packaging Technology*. UK: Woodhead Publishing.
39. Balasubramanian, V., Natarajan, K., Hemambika, B., Ramesh, N., Sumathi, C, S., Kottaimuthu, R., & Rajesh, K.V. (2010). *High-density Polyethylene (HDPE)-Degrading Potential Bacteria from Marine Ecosystem of Gulf of Mannar, India*. En *Letters in Applied Microbiology*. India: The Society for Applied Microbiology.
40. Selke, S.E. & Hernández, R.J. (2001). *Packaging: Polymers for Containers*. En *Encyclopedia of Materials Science & Technology*. USA: Elsevier.
41. Science History Institute. (2017). *Karl Ziegler and Giulio Natta*. Sitio Web: <https://www.sciencehistory.org/historical-profile/karl-ziegler-and-giulio-natta>

42. Kumar, S., Panda, A.K., & Singh, R.K. (2011). *A Review on Tertiary Recycling of High-Density Polyethylene to Fuel*. En Resources, Conservation and Recycling. India: Elsevier.
43. Loutcheva, M.K., Proietto, M., Jilov, N., & La Mantia, F.P. (1997). *Recycling of High-Density Polyethylene Containers*. En Polymer Degradation and Stability. Italia: Elsevier.
44. Kumar, P., Kumar, R. & Singh, R. (2020). *Transition Metals Doped ZnO Nanoparticles for 3D Printing: A State-of-the-Art Review and Prospective Applications*. Materials Science and Materials Engineering. India: Elsevier.
45. Coleman, V. A., & Jagadish, C. (2006). *Basic Properties and Applications of ZnO*. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, 1–20.
46. Zhiyong, F. & Jia, G.L. (2005). *Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.5. California, USA: American Scientific Publishers.
47. Agnieszka, K-R. & Teofil, J. (2014). *Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review*. Materials, vol.7. Polonia: Open Access.
48. Flores-Sánchez, L.A., Quintana-Melgoza, J.M., Olivas, A. et al. (2015). *Reduction of nitric oxide by carbon monoxide over NiO, CuO, and ZnO catalysts*. Reac Kinet Mech Cat 114, 597–609.
49. Sánchez, L. A. F., Melgoza, J. M. Q., Acuña, O. E. J., & Borja, M. Á. (2016). *Síntesis Y Caracterización De ZnO Micro-Piramidal*.
50. Casas, M. Quirós. (2022). *Síntesis, caracterización y actividad catalítica del ZnO soportado en Al₂O₃ ácida para la generación de H₂*. Revista Aristas 9.17.

51. LeRoy D. Hart, & Esther Lense. (1990). *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*. University of California, USA: John Wiley & Sons.
52. Ruberto, C., Yourdshahyan, Y. & Lundqvist, B. (2003). *Surface properties of metastable alumina: A comparative study of κ - and α -Al₂O₃*. 67(19), 195412–0.
53. Dale Hardy; David J. Green (1995). *Mechanical properties of a partially sintered alumina*. 15(8), 769–775.
54. Ball, Michael; Wietschel, Martin (2009). *The Hydrogen Economy (Opportunities and Challenges)*. Fundamental properties of hydrogen (9), 271–276.
55. Karim, G. (2003). *Hydrogen as a spark ignition engine fuel*. International Journal of Hydrogen Energy, 28(5), 569–577.
56. Maczulak, A. E. (2010). *Renewable Energy: Sources and Methods*. USA: Infobase Publishing.
57. Maczulak, A.E. (2010). *Waste Treatment: Reducing Global Waste*. USA: Infobase Publishing.
58. J.H. Edwards; A.M. Maitra (1995). *The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications*. 42(2-3), 269–289.
59. Winter, J. C. & Nitsch, J. (1988). *Hydrogen as an Energy Carrier: Technologies, Systems, Economy*. USA: Springer Science & Business Media.
60. Czernik, S., French, R.J., Magrini-Bair, K.A., & Chornet, E. (2004). *The Production of Hydrogen by Steam Reforming of Trap Grease-Progress in Catalyst Performance*. Energy & Fuels, 18. Colorado, USA: American Chemical Society.
61. López, G., Erkiaga, A., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2015). *Hydrogen Production by High Density Polyethylene Steam Gasification and In-Line*

- Volatile Reforming*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54. España: American Chemical Society.
62. Haryanto, A., Sandun, F., Naveen, M., & Sushil, A. (2005). *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review*. Energy & Fuels, Vol. 19, No. 5. Mississippi, USA: American Chemical Society.
63. Danwittayakul, S., & Dutta, J. (2012). *Zinc oxide nanorods based catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(7), 5518–5526.
64. Silveira, J.L. (2017) *Sustainable Hydrogen Production Processes - Energy, Economic and Ecological Issues*. Suiza: Springer.
65. Basu, P. (2018). *Pyrolysis*. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. 155–187.
66. Ursua, A., Gandia, L.M., & Sanchis, P. (2012). *Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends*. 100(2), 410–426.
67. Reith, J. H., Wijffels, R. H., Barten, H. (2003) *Bio-methane and Bio-hydrogen: Status and Perspectives of Biological Methane and Hydrogen Production*. Dutch Biological Hydrogen Foundation: Petten, The Netherlands, p 166.
68. Mei Wu, L., Hui Zhou, C., Shen Tong, D., & Hua Yu, W. (2014). *Catalytic Thermochemical Processes for Biomass Conversion to Biofuels and Chemicals*. Bioenergy Research: Advances and Applications, 243–254.
69. Santamaria, L., Arregi, A., Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2020). *Effect of La₂O₃ promotion on a Ni/Al₂O₃ catalyst for H₂ production in the in-line biomass pyrolysis-reforming*. Fuel, 262, 116593.

70. Contreras, J. L., Salmones, J., Colín-Luna, J. A., Nuño, L., Quintana, B., Córdova, I., Fuentes, G. A. (2014). *Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review)*. International Journal of Hydrogen Energy, 39(33), 18835–18853.
71. Cullity, B.D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
72. Ladd, M., & Palmer, R. (2012). *X-Rays and X-Ray Diffraction*. Structure Determination by X-Ray Crystallography, 111-159.
73. Stanjek, H., & Häusler, W. (2004). *Basics of X-Ray Diffraction*. Hyperfine Interactions, 154 (1-4), 107-119.
74. Waseda, Yoshio, Matsubara, et. al. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer.
75. Alford, T.L., Feldman, L.C. & Mayer, J.W. (2007). *X-Ray Diffraction. Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Springer, Boston, MA.
76. John, C.R. (2013). *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis: Butterworths Monographs in Materials*. Butterworth-Heinemann.
77. Mixture, S.T. (2001). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Vol. 36 *X-ray Diffraction*. Science Direct.
78. Skoog, D. A., Holler, F.J. & Crouch, S.R. (2008). *Principios de análisis instrumental (6ta Ed.)*. USA: Cengage Learning.
79. Drenth, J. (2003). *X-Ray Diffraction: Principles*, eLS.
80. The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2018). *Miller indices*. Encyclopaedia Britannica.

- 81.** Alford, T.L., Feldman, L.C. & Mayer, J.W. (2007). *Electron Diffraction. Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Springer, Boston, MA.
- 82.** R.E., Dinnebier, & S.J.L. Billinge. (2019). *The Bragg Equation Derived*. International Tables for Crystallography, vol. H. Ch. 1.1, pp. 2-4. USA: Wiley.
- 83.** Elton, L. R. B., & Jackson, D. F. (1966). *X-Ray Diffraction and the Bragg Law*. American Journal of Physics, 34(11), 1036–1038.
- 84.** Khondker, A., & Lakhani, S. (2015). *Explanation for Multipurpose Research*. International Journal of Interdisciplinary Research and Innovations, vol. 3, No. 1, pp. 60-64. Canadá: Research Publish Journals.
- 85.** Cela, C. J. *Etimologías griegas*. Pozuelo de Alarcón, Madrid.
- 86.** Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2020). *Essentials of Pharmaceutical Analysis. Chapter 15: Gas Chromatography*. Singapore: Springer.
- 87.** Fowles, I.A. (1995) *Gas Chromatography*. Segunda Ed. Analytical Chemistry by Open Learning. Reino Unido: Wiley.
- 88.** Tian, Y., & Wu, J. (2017). *A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials*. AIChE Journal, 64(1), 286–293.
- 89.** Hwang, N., & Barron, A. R. (2011). *BET Surface Area Analysis of Nanoparticles*. The Connexions project, 1-11.
- 90.** Dogan, A. U., Dogan, M., Onal, M., Sarikaya, Y., Aburub, A., & Wurster, D. E. (2006). *Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method*. Clays and Clay Minerals, 54(1), 62–66.
- 91.** Departamento de Química Física. *Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*. España: Universitat de València.

92. López, R. (2022). *Adsorción en Sólidos Mesoporosos*. UNSL. Sitio web:
<http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
93. Zubieta, C.E. (2010). *Capítulo 2: Métodos y Técnicas de caracterización*. UNS.
94. Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. R. (1951). *The determination of pore volume and area distributions in porous substances*. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73(1), pp. 373–380
95. Fahlman, B.D. (2011). *Materials Chemistry* (2da Edición). USA: Springer.
96. Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Sawyer, L., & Michael, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Tercera Edición). Nueva York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
97. Echlin, P. (2009). *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. USA: Springer.
98. Mittal, V., & Matsko, N.B. (2012). *Analytical Imaging Techniques for Soft Matter Characterization*. Engineering Materials. Alemania: Springer.
99. G.H. Michler. (2008). *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. *Electron Microscopy of Polymers*, 87–120. Alemania: Springer.
100. Inkson, B. J. (2016). *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17–43.
101. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 1–40.

- 102.** Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2017). *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*. Membrane Characterization, 161–179.
- 103.** Kazmiruk, V. (2012). *Scanning Electron Microscopy*. Croacia: InTech.
- 104.** Boona, S.R. (2021). *Quantitative SEM-EDS Analysis of Semi-Transparent Samples*. En Microscopy Today. Ohio, USA: Research Gate.
- 105.** Bharat, A., Bhanvase, S. H. S., Vijay, B. P., & Aniruddha, B.P. (2021). *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment: Fundamentals and Scale Up Issues*. India: Elsevier.
- 106.** Barbara H. S. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. Australia: John Wiley & Sons.
- 107.** Ian M. W. (1997). *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. UK: Cambridge University Press.
- 108.** Mishra, Raghvendra Kumar (2017). *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial. (), 383–405.
- 109.** Hodoroaba, Vasile-Dan (2020). *Characterization of Nanoparticles*. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). (), 397–417.
- 110.** Cai, N., Li, X., Xia, S., Sun, L., Hu, J., Bartocci, P., Chen, H. (2021). *Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al₂O₃ catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms*. Energy Conversion and Management, 229, 113794.

111. Schmal, M. (2016). *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*. São Paulo, Brasil: Springer.
112. Palacio S. & Amparo, L. (2004). *Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 32, 51-61.
113. Salas, G., Rosas, N., Galeas, S., Guerrero, V., & Debut, A. (2016). *Síntesis de Nanopartículas de ZnO por el Método de Pechini*. Revista Politécnica, 38, No. 1.
114. Cuevas, R. (2009). *Métodos de Preparación de Catalizadores Sólidos*. De UNAM. Sitio web: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Perparacion_7191.pdf
115. Alberto E. Azor Lafarga. (2018). *Estrategias de síntesis sencillas para la obtención de nano óxidos complejos: variaciones composicionales mediante procesos de una sola etapa*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense De Madrid. Págs. 266.
116. Helmer F. & Anja O. S. (2016). *Synthesis; sol-gel*. De Department of Chemistry by the University of Oslo.
117. Aguilar, C. (2009). *Análisis del tamaño de cristalita en aleaciones Cu-Mo procesadas por aleado mecánico*. Revista de la Facultad de Ingeniería, Universidad Austral de Chile, 23 (1-8). Valdivia, Chile: ResearchGate.
118. Williams, Akan B. (2011) *Fossil Fuels*. En Green Energy.
119. Trespalacios, J., Blanquicett, C. & Carrillo, P. (2018). *Gases efecto invernadero - GEI*. En Gases y efecto invernadero (2-3). Madrid, España: Instituto de Desarrollo Sostenible.
120. P.H Wallman, C.B Thorsness & J.D Winter (1998). *Hydrogen production from wastes*. 23(4), 271–278

121. Meyer Steinberg; Hsing C. Cheng (1989). *Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels*. 14(11), 797–820.
122. Lvovsky, K., Hughes, G., Maddison, D., Ostro, B. & Pearce, D. (2000). *Environmental Costs of Fossil Fuels, A Rapid Assessment Method with Application to Six Cities*. The World Bank Pollution Management Series, No. 78, 5-22.
123. Dittmeyer, R., & Emig, G. (2008). *Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction*. Handbook of Heterogeneous Catalysis.
124. Coleman, V. A., & Jagadish, C. (2006). *Basic Properties and Applications of ZnO*. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, 1–20.
125. Fallarino, L., Binek, C., & Berger, A. (2015). *Boundary magnetization properties of epitaxial $\text{Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ thin films*. Physical Review B, 91(21).
126. Bober, P. et al. (2011). *Hydrogen production by catalysed pyrolysis of polymer blends*. Elsevier.
127. Suryanarayana, C. & Grant Norton, M. (1998). *X-Ray Diffraction – A Practical Approach*. USA: Springer.
128. Czernik, S., & French, R. J. (2006). *Production of Hydrogen from Plastics by Pyrolysis and Catalytic Steam Reform*. Energy & Fuels, 20(2), 754–758.

VIII. APÉNDICES

VIII.1. Tarjeta cristalográfica JCPDS de ZnO

89-0510		Wavelength= 1.54056				C
ZnO	2 θ	Int	h	k	l	
Zinc Oxide	31.778	570	1	0	0	
	34.430	414	0	0	2	
	36.264	999*	1	0	1	
	47.552	210	1	0	2	
	56.614	301	1	1	0	
	62.874	264	1	0	3	
	66.399	40	2	0	0	
	67.969	214	1	1	2	
	69.110	105	2	0	1	
	72.585	16	0	0	4	
	76.986	32	2	0	2	
	81.409	16	1	0	4	
	89.643	65	2	0	3	

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/I_{cor} : 5.38
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
 Ref: Sawada, H., Wang, R., Sleight, A.W., J. Solid State Chem.,
 122, 148 (1996)

Sys.: Hexagonal S.G.: P6 $_3$ mc (186)
 a: 3.2488(1) b: c: 5.2054(1) A: C: 1.6023
 α : β : γ : Z: 2 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 5.680 Dm:

Peak height intensity. R-factor: 0.035. S Zn type. PSC: hP4.
 See PDF 79-2205. Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.58.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.4

VIII.2. Tarjeta cristalográfica JCPDS de Al₂O₃

00-010-0425

May 1, 2019 12:18 PM (IPICYT)

Status Primary Quality Mark: Blank Environment: Ambient Temp: 24.85 °C (Assigned by ICDD editor) Phase: ?
 Chemical Formula: Al₂O₃ Empirical Formula: Al₂O₃ Weight %: Al52.93 O47.07 Atomic %: Al40.00 O60.00
 Compound Name: Aluminum Oxide Alternate Name: ?-Al₂O₃ CAS Number: 1344-28-1 Entry Date: 09/01/1960

Radiation: CuK? (1.5418 ?) Filter: Ni Beta Intensity: Visual

Crystal System: Cubic SPGR: Fd-3m (227)

Author's Cell [a: 7.9 ? Volume: 493.04 ?? Z: 10.70 MolVol: 46.08] Calculated Density: 3.674 g/cm³
 SSIFOM: F(12) = 4.3(0.093, 30)

Space Group: Fd-3m (227) Molecular Weight: 101.96 g/mol
 Crystal Data [XtlCell a: 7.900 ? XtlCell b: 7.900 ? XtlCell c: 7.900 ? XtlCell ? : 90.00 ? XtlCell ? : 90.00 ?
 XtlCell ? : 90.00 ? XtlCell Vol: 493.04 ?? XtlCell Z: 10.70 alb: 1.000 clb: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.586 ? RedCell b: 5.586 ? RedCell c: 5.586 ? RedCell ? : 60.00 ?
 RedCell ? : 60.00 ? RedCell ? : 60.00 ? RedCell Vol: 123.26 ??]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-2615

Space Group Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	49	x,y+1/2,z+1/2	97	x+1/2,y,z+1/2	145	x+1/2,y+1/2,z
2	z,x,y	50	z,x+1/2,y+1/2	98	z+1/2,x,y+1/2	146	z+1/2,x+1/2,y
3	y,z,x	51	y,z+1/2,x+1/2	99	y+1/2,z,x+1/2	147	y+1/2,z+1/2,x
4	x,z,y	52	x,z+1/2,y+1/2	100	x+1/2,z,y+1/2	148	x+1/2,z+1/2,y
5	y,x,z	53	y,x+1/2,z+1/2	101	y+1/2,x,z+1/2	149	y+1/2,x+1/2,z
6	z,x,x	54	z+1/2,x,x+1/2	102	z+1/2,y,x+1/2	150	z+1/2,y+1/2,x
7	x,-y,-z	55	x,-y+1/2,-z+1/2	103	x+1/2,-y,-z+1/2	151	x+1/2,-y+1/2,-z
8	z,-x,-y	56	z,-x+1/2,-y+1/2	104	z+1/2,-x,-y+1/2	152	z+1/2,-x+1/2,-y
9	y,-z,-x	57	y,-z+1/2,-x+1/2	105	y+1/2,-z,-x+1/2	153	y+1/2,-z+1/2,-x
10	x,-z,-y	58	x,-z+1/2,-y+1/2	106	x+1/2,-z,-y+1/2	154	x+1/2,-z+1/2,-y
11	y,-x,-z	59	y,-x+1/2,-z+1/2	107	y+1/2,-x,-z+1/2	155	y+1/2,-x+1/2,-z
12	z,-y,-x	60	z,-y+1/2,-x+1/2	108	z+1/2,-y,-x+1/2	156	z+1/2,-y+1/2,-x
13	-x,y,-z	61	-x,y+1/2,-z+1/2	109	-x+1/2,y,-z+1/2	157	-x+1/2,y+1/2,-z
14	-z,x,-y	62	-z,x+1/2,-y+1/2	110	-z+1/2,x,-y+1/2	158	-z+1/2,x+1/2,-y
15	-y,z,-x	63	-y,z+1/2,-x+1/2	111	-y+1/2,z,-x+1/2	159	-y+1/2,z+1/2,-x
16	-x,z,-y	64	-x,z+1/2,-y+1/2	112	-x+1/2,z,-y+1/2	160	-x+1/2,z+1/2,-y
17	-y,-x,-z	65	-y,-x+1/2,-z+1/2	113	-y+1/2,-x,-z+1/2	161	-y+1/2,-x+1/2,-z
18	-z,-y,-x	66	-z,-y+1/2,-x+1/2	114	-z+1/2,-y,-x+1/2	162	-z+1/2,-y+1/2,-x
19	-x,-y,-z	67	-x,-y+1/2,-z+1/2	115	-x+1/2,-y,-z+1/2	163	-x+1/2,-y+1/2,-z
20	-z,-x,-y	68	-z,-x+1/2,-y+1/2	116	-z+1/2,-x,-y+1/2	164	-z+1/2,-x+1/2,-y
21	-y,-z,-x	69	-y,-z+1/2,-x+1/2	117	-y+1/2,-z,-x+1/2	165	-y+1/2,-z+1/2,-x
22	-x,-z,-y	70	-x,-z+1/2,-y+1/2	118	-x+1/2,-z,-y+1/2	166	-x+1/2,-z+1/2,-y
23	-y,-x,-z	71	-y,-x+1/2,-z+1/2	119	-y+1/2,-x,-z+1/2	167	-y+1/2,-x+1/2,-z
24	-z,-y,-x	72	-z,-y+1/2,-x+1/2	120	-z+1/2,-y,-x+1/2	168	-z+1/2,-y+1/2,-x
25	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	73	-x+1/4,-y+3/4,-z+3/4	121	-x+3/4,-y+1/4,-z+3/4	169	-x+3/4,-y+3/4,-z+1/4
26	-z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	74	-z+1/4,-x+3/4,-y+3/4	122	-z+3/4,-x+1/4,-y+3/4	170	-z+3/4,-x+3/4,-y+1/4
27	-y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	75	-y+1/4,-z+3/4,-x+3/4	123	-y+3/4,-z+1/4,-x+3/4	171	-y+3/4,-z+3/4,-x+1/4
28	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	76	-x+1/4,-y+3/4,-z+3/4	124	-x+3/4,-y+1/4,-z+3/4	172	-x+3/4,-y+3/4,-z+1/4
29	-z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	77	-z+1/4,-x+3/4,-y+3/4	125	-z+3/4,-x+1/4,-y+3/4	173	-z+3/4,-x+3/4,-y+1/4
30	-y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	78	-y+1/4,-z+3/4,-x+3/4	126	-y+3/4,-z+1/4,-x+3/4	174	-y+3/4,-z+3/4,-x+1/4
31	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	79	-x+1/4,-y+3/4,-z+3/4	127	-x+3/4,-y+1/4,-z+3/4	175	-x+3/4,-y+3/4,-z+1/4
32	z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	80	z+1/4,-x+3/4,-y+3/4	128	z+3/4,-x+1/4,-y+3/4	176	z+3/4,-x+3/4,-y+1/4
33	y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	81	y+1/4,-z+3/4,-x+3/4	129	y+3/4,-z+1/4,-x+3/4	177	y+3/4,-z+3/4,-x+1/4
34	x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	82	x+1/4,-y+3/4,-z+3/4	130	x+3/4,-y+1/4,-z+3/4	178	x+3/4,-y+3/4,-z+1/4
35	z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	83	z+1/4,-x+3/4,-y+3/4	131	z+3/4,-x+1/4,-y+3/4	179	z+3/4,-x+3/4,-y+1/4
36	y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	84	y+1/4,-z+3/4,-x+3/4	132	y+3/4,-z+1/4,-x+3/4	180	y+3/4,-z+3/4,-x+1/4
37	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	85	-x+1/4,-y+3/4,-z+3/4	133	-x+3/4,-y+1/4,-z+3/4	181	-x+3/4,-y+3/4,-z+1/4
38	-z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	86	-z+1/4,-x+3/4,-y+3/4	134	-z+3/4,-x+1/4,-y+3/4	182	-z+3/4,-x+3/4,-y+1/4
39	-y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	87	-y+1/4,-z+3/4,-x+3/4	135	-y+3/4,-z+1/4,-x+3/4	183	-y+3/4,-z+3/4,-x+1/4
40	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	88	-x+1/4,-y+3/4,-z+3/4	136	-x+3/4,-y+1/4,-z+3/4	184	-x+3/4,-y+3/4,-z+1/4
41	-y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	89	-y+1/4,-z+3/4,-x+3/4	137	-y+3/4,-z+1/4,-x+3/4	185	-y+3/4,-z+3/4,-x+1/4
42	-z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	90	-z+1/4,-x+3/4,-y+3/4	138	-z+3/4,-x+1/4,-y+3/4	186	-z+3/4,-x+3/4,-y+1/4
43	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	91	-x+1/4,-y+3/4,-z+3/4	139	-x+3/4,-y+1/4,-z+3/4	187	-x+3/4,-y+3/4,-z+1/4
44	-y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	92	-y+1/4,-z+3/4,-x+3/4	140	-y+3/4,-z+1/4,-x+3/4	188	-y+3/4,-z+3/4,-x+1/4
45	-z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	93	-z+1/4,-x+3/4,-y+3/4	141	-z+3/4,-x+1/4,-y+3/4	189	-z+3/4,-x+3/4,-y+1/4
46	-x+1/4,-y+1/4,-z+1/4	94	-x+1/4,-y+3/4,-z+3/4	142	-x+3/4,-y+1/4,-z+3/4	190	-x+3/4,-y+3/4,-z+1/4
47	-y+1/4,-z+1/4,-x+1/4	95	-y+1/4,-z+3/4,-x+3/4	143	-y+3/4,-z+1/4,-x+3/4	191	-y+3/4,-z+3/4,-x+1/4
48	-z+1/4,-x+1/4,-y+1/4	96	-z+1/4,-x+3/4,-y+3/4	144	-z+3/4,-x+1/4,-y+3/4	192	-z+3/4,-x+3/4,-y+1/4

Origin: O1

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
O	1	32e	.3m	0.37	0.37	0.37	1.0		13-d
Al	2	8a	.43m	0.25	0.25	0.25	0.503		14-b
Al	3	48f	2.mm	0.25	0.0	0.0	0.083		13-d

00-010-0425

May 1, 2019 12:18 PM (IPICYT)

Subfiles: Cement and Hydration Product, Common Phase, Forensic, Inorganic, Metal & Alloy, Pharmaceutical (Excipient),
 Superconducting Material (Superconductor Reaction Product)

Pearson Symbol: cF53.50 Prototype Structure [Formula Order]: Mg Al₂ O₄
 Prototype Structure [Alpha Order]: Al₂ Mg O₄

Cross-Ref PDF #: 00-001-1303 (Deleted), 00-050-0741 (Primary), ? 04-005-9696 (Alternate), ? 04-007-2478 (Primary), ?
 04-007-2479 (Primary), ? 04-007-2615 (Primary), ? 04-007-2867 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay 264 (1951).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LFP.

Additional Patterns: To replace 00-001-1303. General Comments: Similar powder data given in second edition, page 384 (1961). Synthetic form. Slow transition to corundum at 1000 C. Warning: Lines with abs(delta 2Theta)=0.2 DEG. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (12) - Al₂O₃ 00-010-0425 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K?1 1.54056 ?

? 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

31.93595	2.800000	20	2	2	0	85.01481	1.140000	20	4	4	4
37.60329	2.390000	80	3	1	1	97.18582	1.027000	10	7	3	1
39.49092	2.260000	50	2	2	2	102.31032	0.989000	10	8	0	0
45.86179	1.977000	100	4	0	0	121.23354	0.884000	10	8	4	0
60.89693	1.520000	30	5	1	1	145.75991	0.806000	20	8	4	4

VIII.3. Longitudes de onda de líneas de emisión característica y bordes de absorción.

Obtenida de Cullity B.D., 1956.

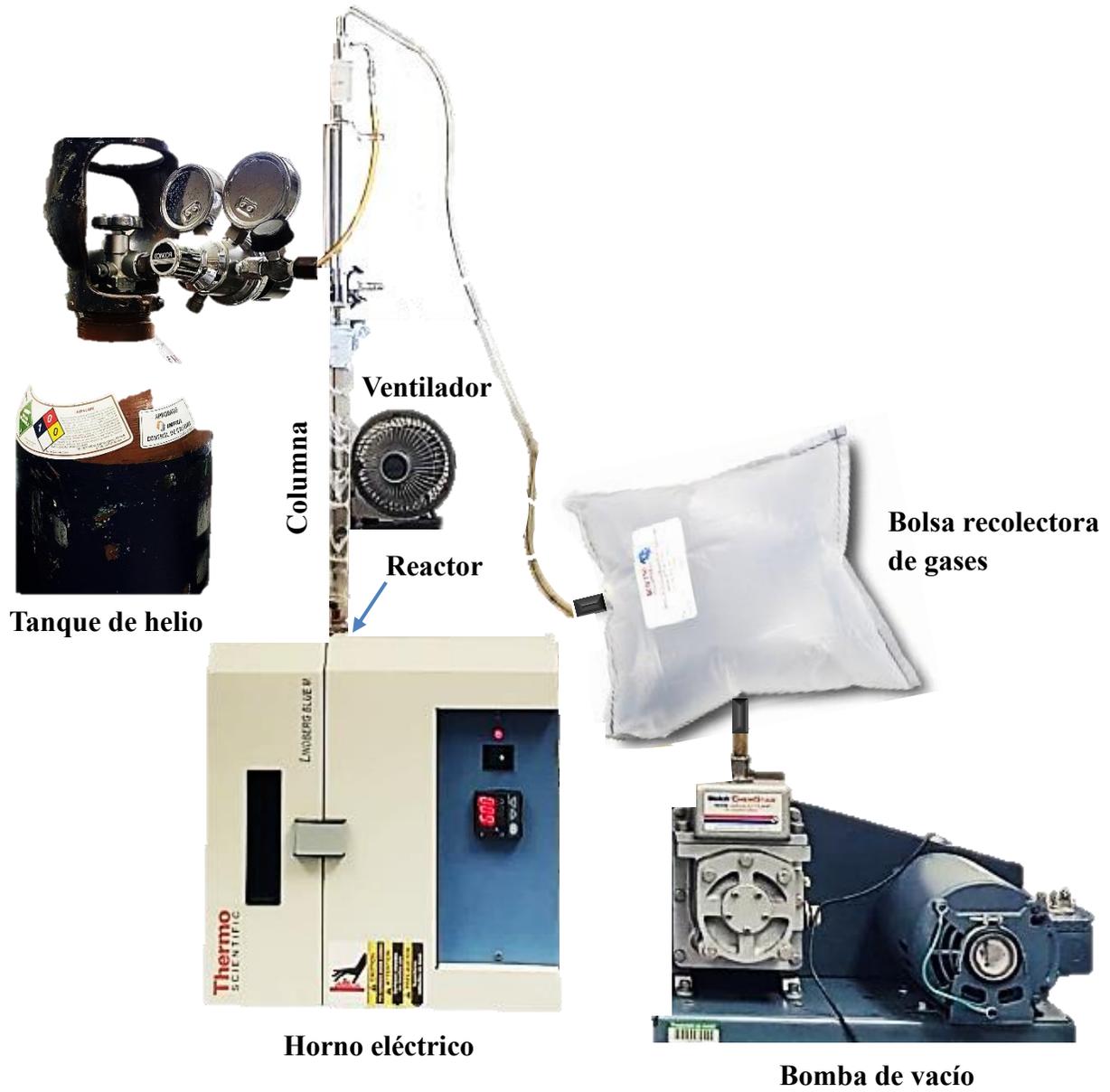
Element	Z	$K\alpha$ (weighted average)*	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	K edge	$L\alpha_1$	L_{III} edge
			strong	very strong	weak		very strong	
Na	11		11.909	11.909	11.617			
Mg	12		9.8889	9.8889	9.558	9.5117		
Al	13		8.33916	8.33669	7.981	7.9511		
Si	14		7.12773	7.12528	6.7681	6.7446		
P	15		6.1549	6.1549	5.8038	5.7866		
S	16		5.37471	5.37196	5.03169	5.0182		
Cl	17		4.73050	4.72760	4.4031	4.3969		
A	18		4.19456	4.19162	3.8707		
K	19		3.74462	3.74122	3.4538	3.43645		
Ca	20		3.36159	3.35825	3.0896	3.07016		
Sc	21		3.03452	3.03114	2.7795	2.7573		
Ti	22		2.75207	2.74841	2.51381	2.49730		
V	23		2.50729	2.50348	2.28434	2.26902		
Cr	24	2.29092	2.29351	2.28962	2.08480	2.07012		
Mn	25		2.10568	2.10175	1.91015	1.89636		
Fe	26	1.93728	1.93991	1.93597	1.75653	1.74334		
Co	27	1.79021	1.79278	1.78892	1.62075	1.60811		
Ni	28		1.66169	1.65784	1.50010	1.48802		
Cu	29	1.54178	1.54433	1.54051	1.39217	1.38043	13.357	13.2887
Zn	30		1.43894	1.43511	1.29522	1.28329	12.282	12.1309
Ga	31		1.34394	1.34003	1.20784	1.19567	11.313	
Ge	32		1.25797	1.25401	1.12889	1.11652	10.456	
As	33		1.17981	1.17581	1.05726	1.04497	9.671	9.3671
Se	34		1.10875	1.10471	0.99212	0.97977	8.990	8.6456
Br	35		1.04376	1.03969	0.93273	0.91924	8.375	
Kr	36		0.9841	0.9801	0.87845	0.86546		
Rb	37		0.92963	0.92551	0.82863	0.81549	7.3181	6.8633
Sr	38		0.87938	0.875214	0.78288	0.76969	6.8625	6.3868
Y	39		0.83300	0.82879	0.74068	0.72762	6.4485	5.9618
Zr	40		0.79010	0.78588	0.701695	0.68877	6.0702	5.5829
Nb	41		0.75040	0.74615	0.66572	0.65291	5.7240	5.2226
Mo	42	0.71069	0.713543	0.70926	0.632253	0.61977	5.40625	4.9125
Tc	43		0.676	0.673	0.602			
Ru	44		0.64736	0.64304	0.57246	0.56047	4.84552	4.3689
Rh	45		0.617610	0.613245	0.54559	0.53378	4.59727	4.1296
Pd	46		0.589801	0.585415	0.52052	0.50915	4.36760	3.9081
Ag	47		0.563775	0.559363	0.49701	0.48582	4.15412	3.6983
Cd	48		0.53941	0.53498	0.475078	0.46409	3.95628	3.5038
In	49		0.51652	0.51209	0.454514	0.44387	3.77191	3.3244
Sn	50		0.49502	0.49056	0.435216	0.42468	3.59987	3.1559
Sb	51		0.47479	0.470322	0.417060	0.40663	3.43915	2.9999
Te	52		0.455751	0.451263	0.399972	0.38972	3.28909	2.8554
I	53		0.437805	0.433293	0.383884	0.37379	3.14849	2.7194
Xe	54		0.42043	0.41596	0.36846	0.35849	2.5924
Cs	55		0.404812	0.400268	0.354347	0.34473	2.8920	2.4739

* In averaging, $K\alpha_1$ is given twice the weight of $K\alpha_2$.

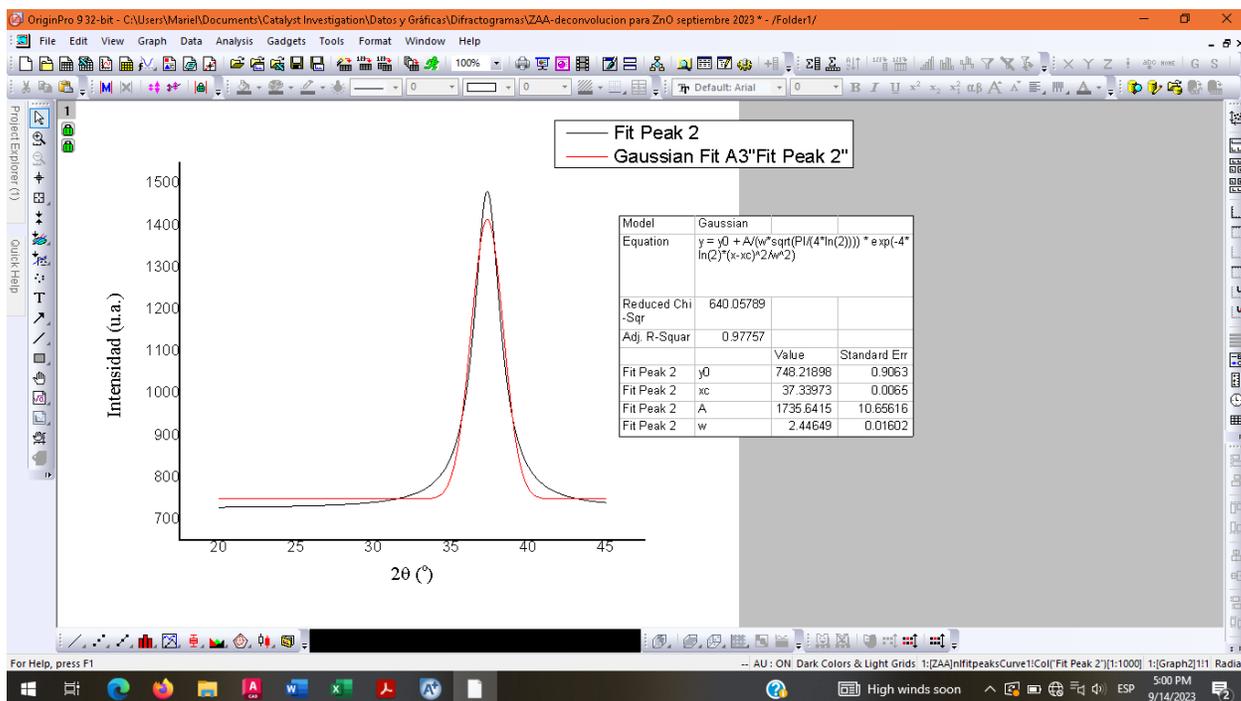
(cont.)

Element	Z	K α (weighted average)	K α_2	K α_1	K β_1	K edge	L α_1	L β_{III} edge
			strong	very strong	weak		very strong	
Ba	56		0.389646	0.385089	0.340789	0.33137	2.7752	2.3628
La	57		0.375279	0.370709	0.327959	0.31842	2.6651	2.2583
Ce	58		0.361665	0.357075	0.315792	0.30647	2.5612	2.1639
Pr	59		0.348728	0.344122	0.304238	0.29516	2.4627	2.0770
Nd	60		0.356487	0.331822	0.293274	0.28451	2.3701	1.9947
II	61		0.3249	0.3207	0.28209	2.2827	
Sm	62		0.31365	0.30895	0.27305	0.26462	2.1994	1.8445
Eu	63		0.30326	0.29850	0.26360	0.25551	2.1206	1.7753
Gd	64		0.29320	0.28840	0.25445	0.24680	2.0460	1.7094
Tb	65		0.28343	0.27876	0.24601	0.23840	1.9755	1.6486
Dy	66		0.27430	0.26957	0.23758	0.23046	1.90875	1.579
Ho	67		0.26552	0.26083	0.22290	1.8447	1.5353
Er	68		0.25716	0.25248	0.22260	0.21565	1.78428	1.48218
Tu	69		0.24911	0.24436	0.21530	0.2089	1.7263	1.4328
Yb	70		0.24147	0.23676	0.20876	0.20223	1.6719	1.38608
Lu	71		0.23405	0.22928	0.20212	0.19583	1.61943	1.34135
Hf	72		0.22699	0.22218	0.19554	0.18981	1.56955	1.29712
Ta	73		0.220290	0.215484	0.190076	0.18393	1.52187	1.25511
W	74		0.213813	0.208992	0.184363	0.17837	1.47635	1.21546
Re	75		0.207598	0.202778	0.178870	0.17311	1.43286	1.17700
Os	76		0.201626	0.196783	0.173607	0.16780	1.39113	1.14043
Ir	77		0.195889	0.191033	0.168533	0.16286	1.35130	1.10565
Pt	78		0.190372	0.185504	0.163664	0.15816	1.31298	1.07239
Au	79		0.185064	0.180185	0.158971	0.15344	1.27639	1.03994
Hg	80		0.14923	1.24114	1.00898
Tl	81		0.175028	0.170131	0.150133	0.14470	1.20735	0.97930
Pb	82		0.170285	0.165364	0.145980	0.14077	1.17504	0.95029
Bi	83		0.165704	0.160777	0.141941	0.13706	1.14385	0.92336
Th	90		0.137820	0.132806	0.117389	0.11293	0.95598	0.76062
U	92		0.130962	0.125940	0.111386	0.1068	0.91053	0.72216

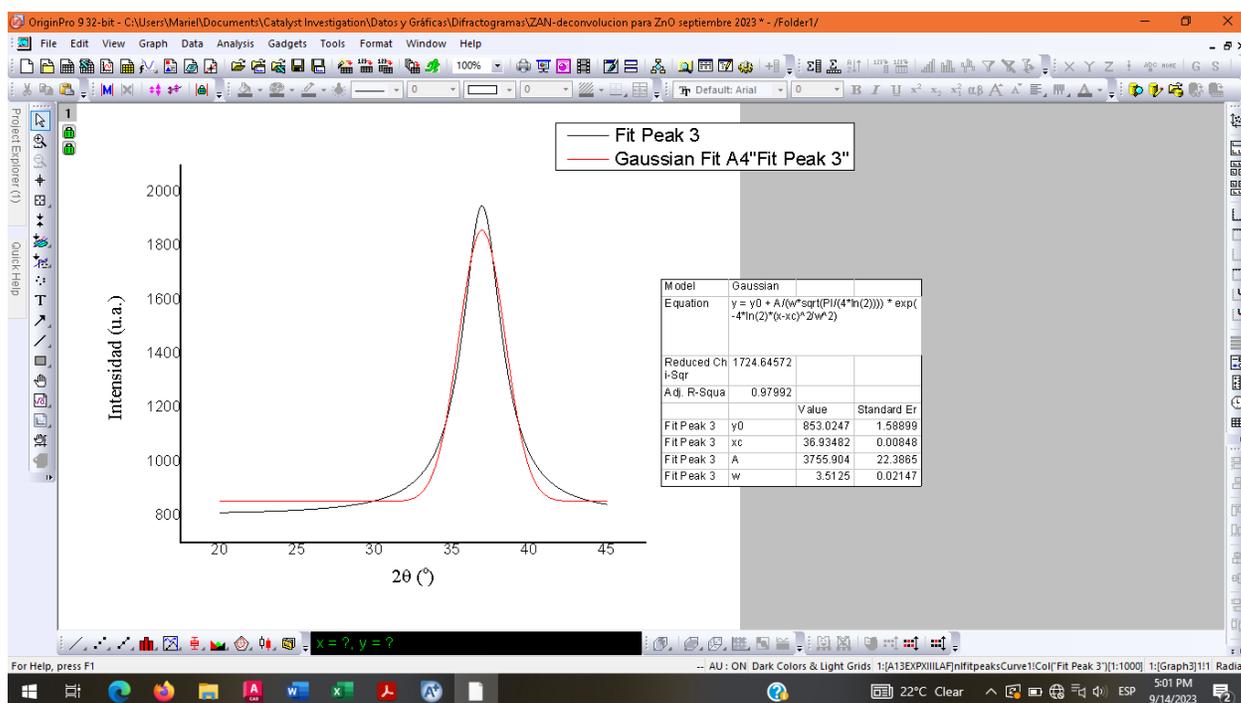
VIII.4. Sistema 2.0 integrado en el laboratorio.



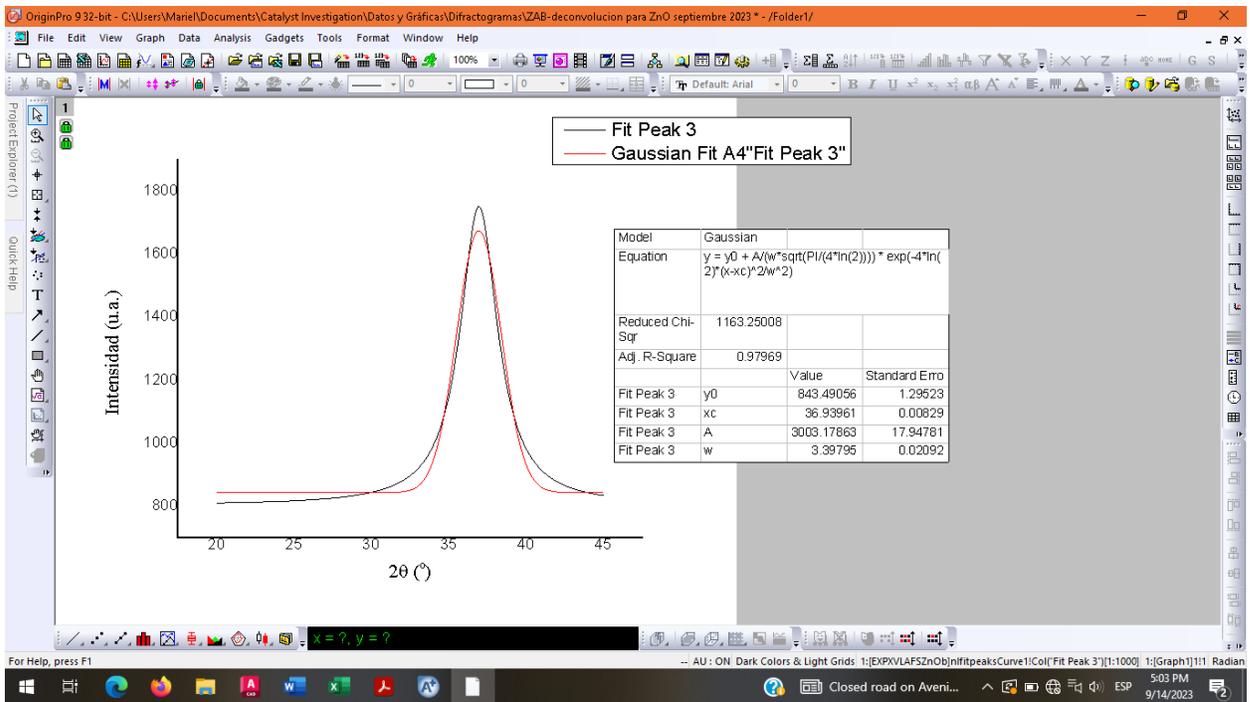
VIII.5. Ajustes Gaussianos en OriginPro 9.0[®] para las señales más intensas de ZnO y Al₂O₃



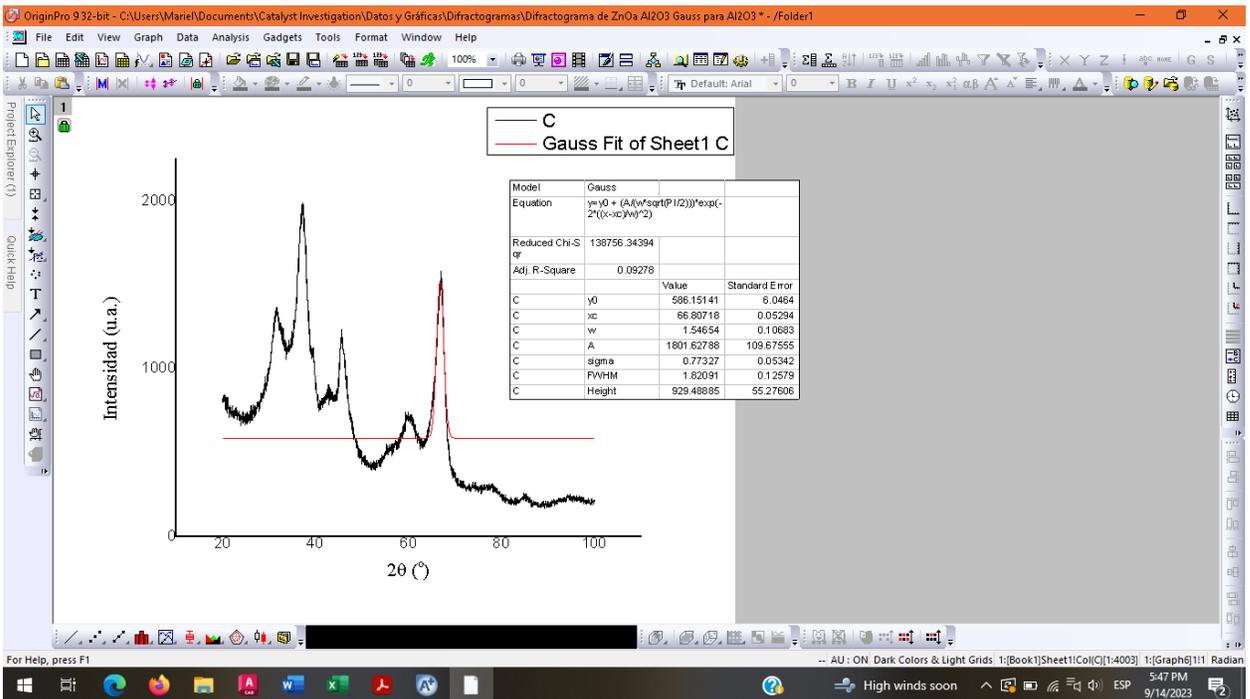
Ajuste Gaussiano para la señal más intensa de ZnO del ZAA.



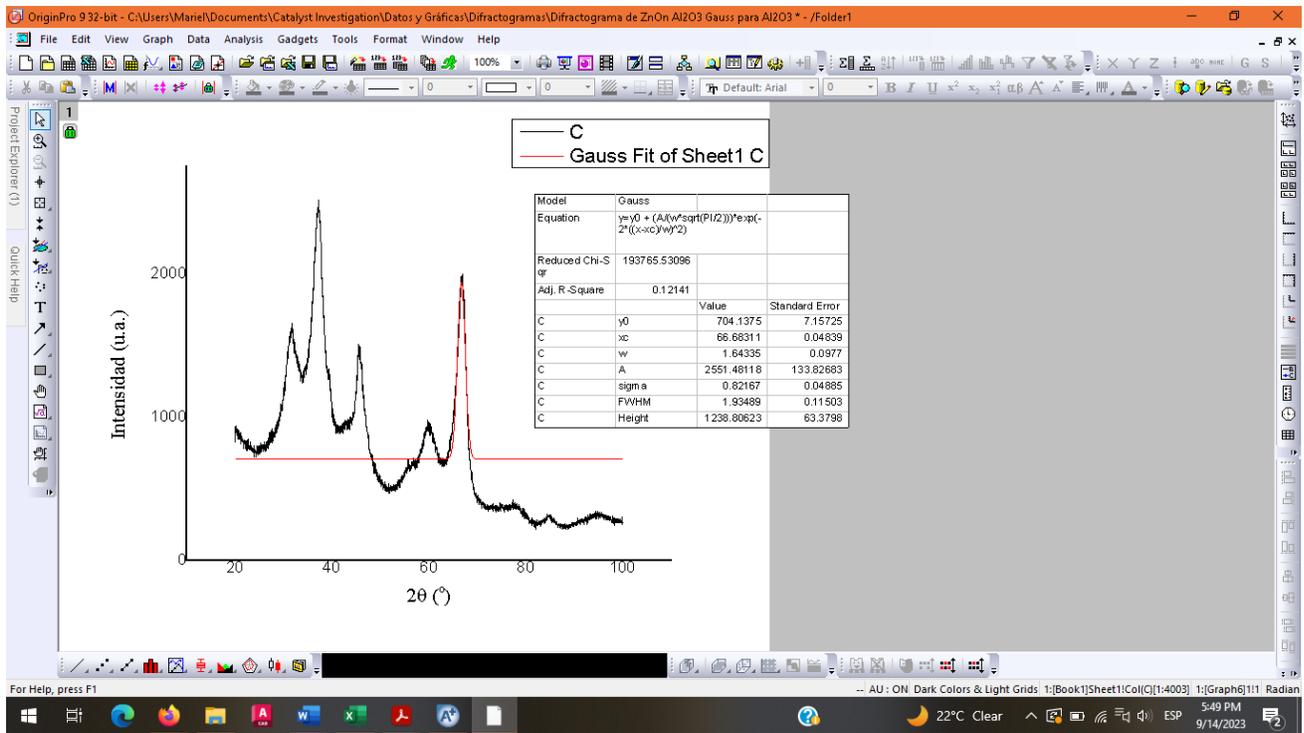
Ajuste Gaussiano para la señal más intensa de ZnO del ZAN.



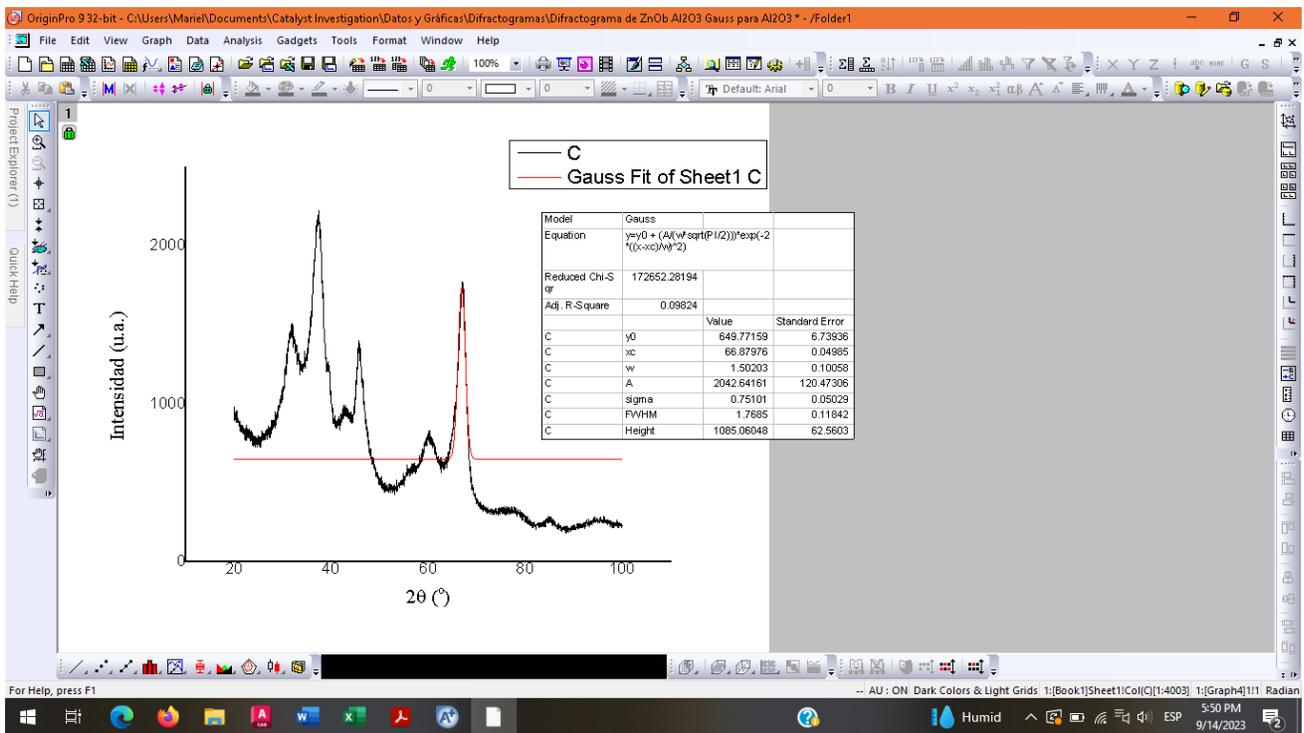
Ajuste Gaussiano para la señal más intensa de ZnO del ZAB.



Ajuste de Gauss para la señal más intensa de Al₂O₃ del ZAA.



Ajuste de Gauss para la señal más intensa de Al₂O₃ del ZAN.



Ajuste de Gauss para la señal más intensa de Al₂O₃ del ZAB.

VIII.6. Gráficos de los porcentajes en peso (% p/p) de los productos de las reacciones del Sistema 2.0.

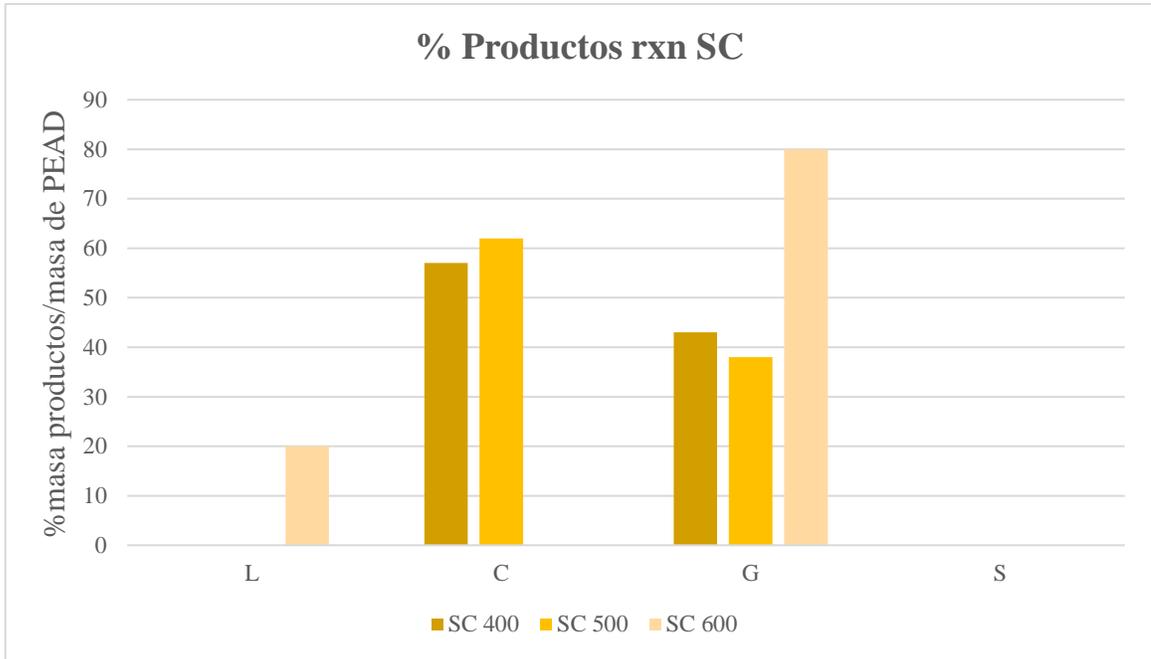


Gráfico de los porcentajes % p/p de la reacción sin catalizador para el Sistema 2.0.

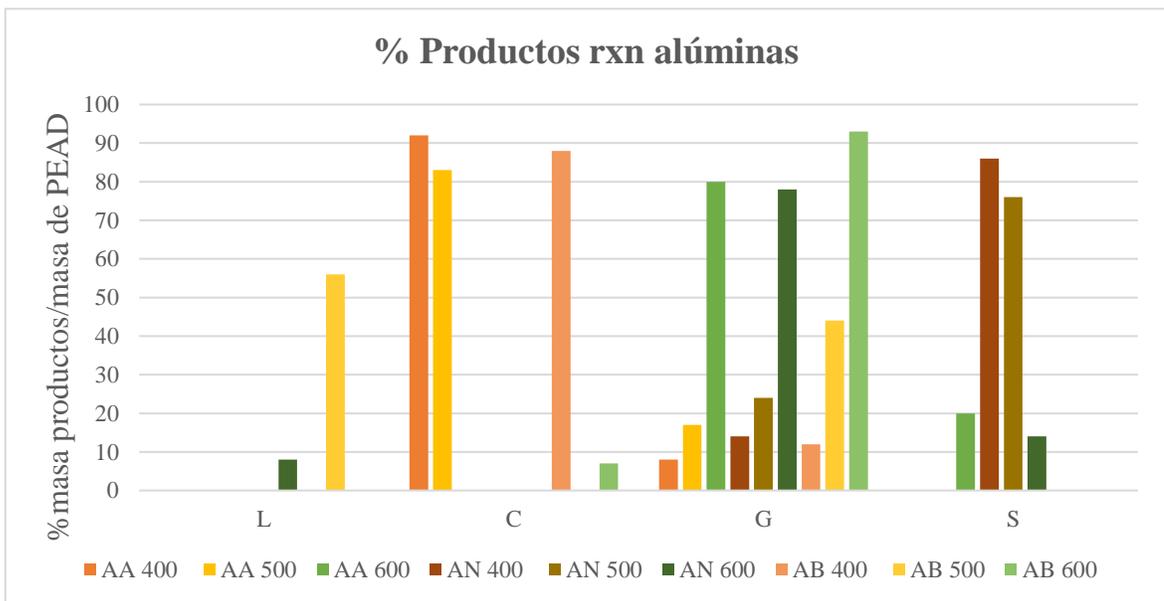


Gráfico de los porcentajes % p/p de las reacciones de las alúminas para el Sistema 2.0.

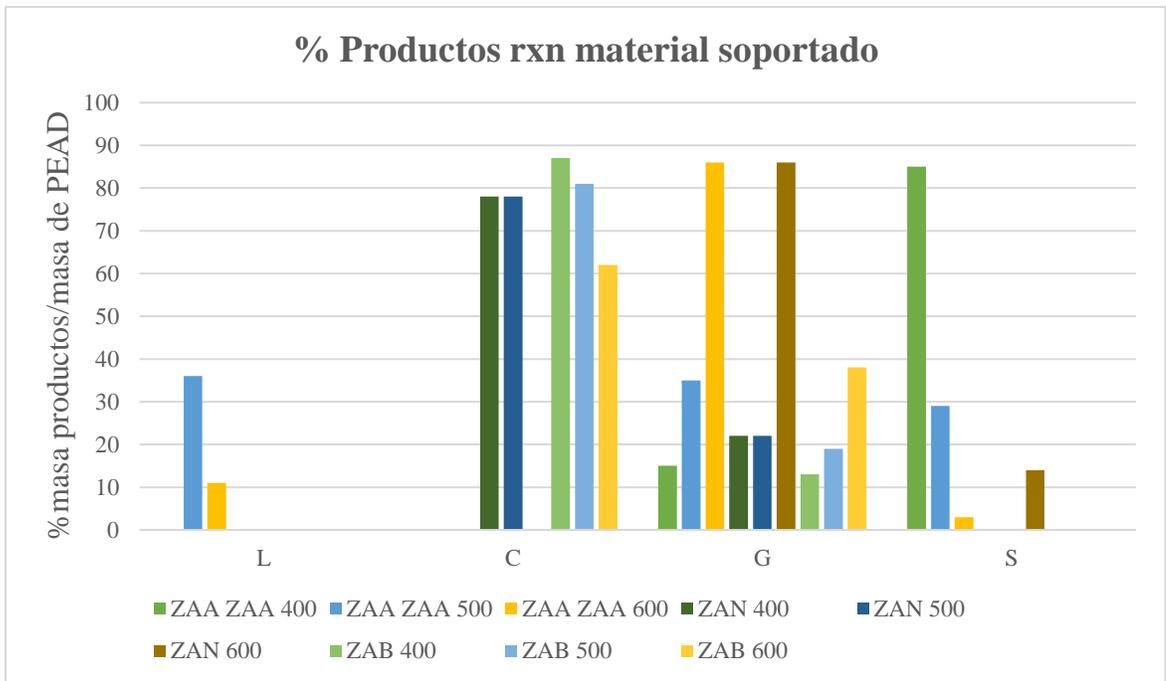
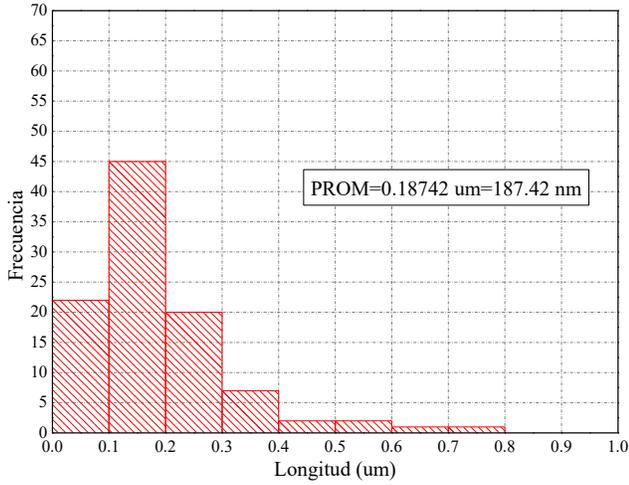
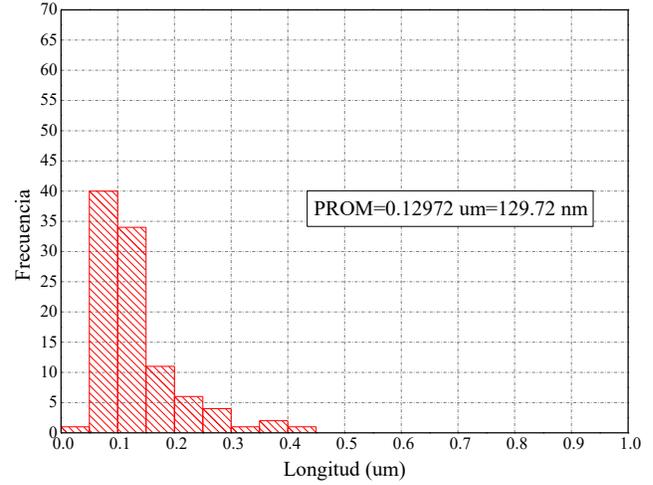


Gráfico de los porcentajes % p/p de las reacciones de los materiales soportados para el Sistema 2.0.

VIII.7. Histogramas en OriginPro 9.0[®] del tamaño de partícula.

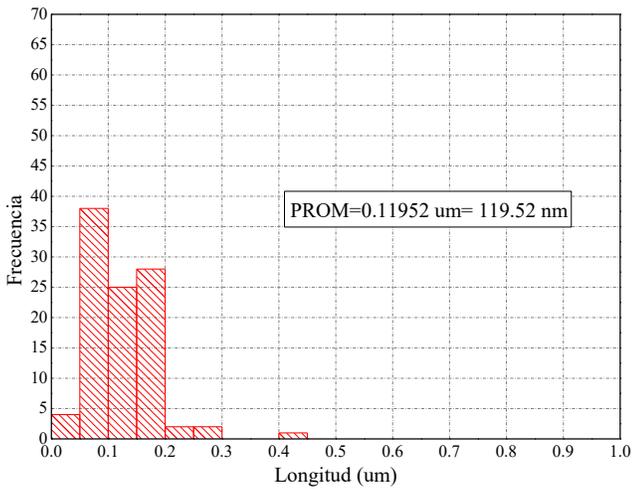


(a)

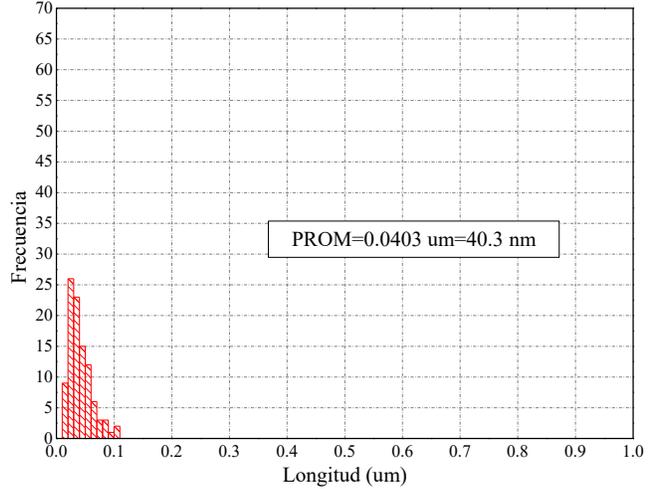


(b)

Histogramas del tamaño de partícula para ZAA de micrografía de 2 μ m para (a) largo y (b) ancho de partícula, respectivamente.

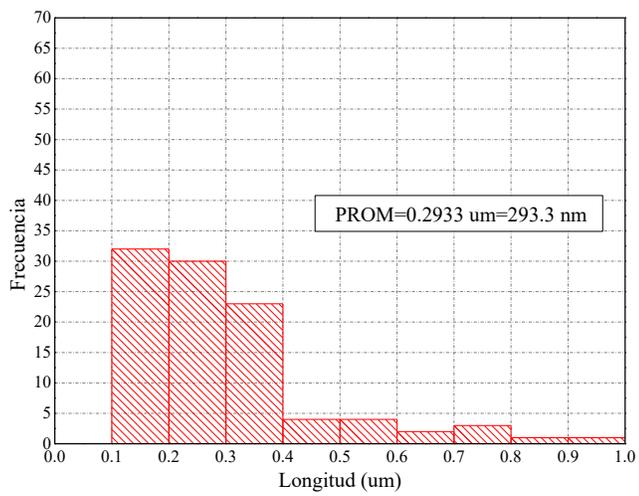


(a)

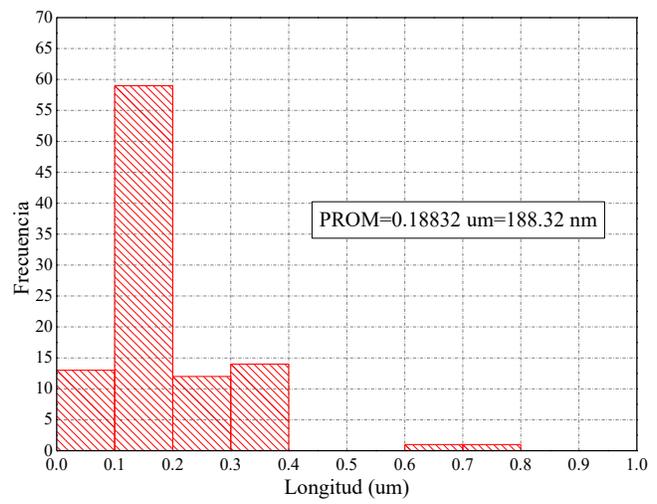


(b)

Histogramas del tamaño de partícula para ZAN de micrografía de 2 μ m para (a) largo y (b) ancho de partícula, respectivamente.



(a)



(b)

Histogramas del tamaño de partícula para ZAB de micrografía de 2 μm para (a) largo y (b) ancho de partícula, respectivamente

VIII.8. Tabla de datos experimentales por diferentes autores sobre la pirólisis catalítica para la producción de H₂ partiendo de residuos plásticos.

Precursor/reactivo	Reactor	Cat.	T (°C)	%R p/p Gas Tot	%p/p o %v/v H ₂	T del máx. %RH ₂ (°C)	Otros productos	Ref.
PEAD	Reactor de Pyrex sin agitación	Sílica, Sílica-Alúmina y zeolitas	200-600	Con la Sílica-Alúmina a 400	-	-	-	[42]
PEAD	Reactor de lecho catalítico	Zeolita ZSM-5	290-430	Incrementó el R de gas y el de aceite descendió	-	-	-	[42]
PEAD	Reactor Batch de Pyrex	HZSM-5 y clinoptilolita	430	63.5%	-	-	40-50% p/p de fracciones ligeras del polímero	[42]
PP, PEAD, PEBD, PSAI (Poliestireno de alto impacto), PS	Reactor de lecho fijo	Fe/Al ₂ O ₃	500 y 800	>40% (PP, PEAD y PEBD) y <20% (PS y PSAI)	58.7% v/v (PP), ~57% v/v (PEAD y PEBD), 74.1% v/v (PS y PSAI)	800	32.4% v/v CH ₄ (PP), ~34% v/v CH ₄ (PEAD y PEBD) ~20% v/v CH ₄ (PS y PSAI)	[110]

PS	Reactor de lecho fluidizado cónico	Cat. comercial de Ni	500 pirólisis y 700 reformado	-	29.1% p/p	500 pirólisis y 700 reformado	El resto fue CH ₄ , CO y CO ₂	[8]
PEAD y otras mezclas de polímeros (PMMA)	Reactor de lecho fluidizado	Ni y Co	500-850	A 780 la producción de gas se estabiliza	66.1% p/p con la proporción más alta de PEAD	815	Se obtuvieron CH ₄ y CO y sus % incrementaron con la proporción más alta de PMMA	[126]
PE, PP, PS, PET, nylon, PU, PVC	Lecho fluidizado: uno para pirólisis y otro para reformado	C11-NK (cat. de níquel)	600-700 pirólisis y 850 reformado	100% (PE)	80% p/p (PE)	650 pirólisis y 800 reformado	El resto fue CH ₄ , CO y CO ₂	[128]

VIII.9. Publicación: Síntesis, caracterización y actividad catalítica del ZnO soportado en Al₂O₃ ácida para la generación de H₂

UABC| Facultad de Ciencias Químicas en Ingeniería

Revista Aristas: Investigación Básica y Aplicada

ISSN 2007-9478

Síntesis, caracterización y actividad catalítica del ZnO soportado en Al₂O₃ ácida para la generación de H₂

Quirós-Casas M.^a, Quintana-Melgoza J. M.^a,
Armenta-Miguel A.^b, Obeso-Estrella R.^a,
Romero-Sánchez L. B.^a, Jaime-Acuña O. E.^c,
Avalos-Borja Miguel^d, Flores-Sánchez L. A.^{a,*}

^aUniversidad Autónoma de Baja California, 14418, Parque Industrial Internacional Tijuana, Tijuana B.C. C.P. 22390, México.

^bDepartamento de Ingeniería en Geociencias, Universidad Estatal de Sonora, Av. Niños Héroes, San Javier, 84160 Magdalena de Kino, Sonora, México.

^cCentro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. Apartado postal 14, Ensenada B. C., C.P. 22800, México.

^dInstituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados. Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4ta sec., C.P.78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

*lflores94@uabc.edu.mx, floresla94@gmail.com.

Resumen

Los desechos urbanos se han convertido en un problema ambiental debido a que consisten principalmente en plásticos como el polietileno (PE) y polietileno de alta densidad (PEAD), los cuales tienen una degradación tardía. Varios estudios han mostrado que pueden obtenerse combustibles a partir de la pirólisis catalítica de desechos plásticos urbanos [1], consiguiendo ambos beneficios de reciclaje y de satisfacer la demanda de energías limpias. Catalizadores basados en metales de transición pueden ser una buena opción para la producción de hidrógeno como combustible [2]. En el presente trabajo fue sintetizado un catalizador de ZnO soportado sobre alúmina ácida (a-Al₂O₃) con el fin de evaluar el rendimiento y selectividad hacia la producción de hidrógeno. El material soportado fue preparado mediante el método de impregnación húmeda incipiente y, posteriormente, el material fue caracterizado por difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Adicionalmente, se determinó su área superficial por BET y se propuso un sistema de reacción catalizado, el cual logra transformar y producir 50% H₂ y 25% de CH₄, a partir de 1g PEAD, por lo que el ZnO y el aumento de temperatura favorecen la selectividad a H₂. Este tipo de mezclas pueden ser utilizadas como precursores para la generación de combustibles alternos como hidrógeno, alcoholes, así como dimetil éter (DME) y otros compuestos orgánicos.

Palabras clave: Síntesis, ZnO, caracterización, hidrógeno, residuos urbanos.

Abstract

Urban waste has become an environmental issue because of the use of hard to degrade polymers such as polyethylene (PE) and high-density polyethylene (HDPE). Several studies have shown that fuels can be obtained from the catalytic pyrolysis of urban plastic waste [1], achieving both the benefits of recycling and meeting the demand for clean energies. Transition metal-based catalysts can be a good option for the production of hydrogen as fuel [2]. In the present work, a ZnO catalyst supported on acid alumina (a-Al₂O₃) was synthesized in order to evaluate the yield and selectivity towards hydrogen production. The supported material was prepared by the incipient wet impregnation method and, subsequently, the material was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Additionally, its surface area by BET was determined and a catalyzed reaction system was proposed, which manages to transform and produce 50% H₂ and 25% CH₄ from 1g HDPE, so the ZnO and the temperature rise favors the H₂ selectivity. These types of mixtures can be used as precursors for the generation of alternative fuels such as hydrogen, alcohols, as well as dimethyl ether (DME) and other organic compounds.

Keywords: Synthesis, ZnO, characterization, hydrogen, urban waste.

1. INTRODUCCIÓN

Por la razón de que los plásticos se utilizan ampliamente en la industria del empaque [3], la repercusión directa ha sido una alta tasa de generación de residuos sólidos industriales y municipales [4] que terminan en los océanos o vertederos [5]. En el 2018 se reportó que se han generado alrededor de 300 millones de toneladas de residuos plásticos, cantidad que sigue incrementándose anualmente [6],[7]. La importancia de enfocar este estudio en el polietileno es debido a que de los polímeros sintéticos el 64% lo representa el polietileno [8], donde el polietileno de alta densidad (PEAD) es el más utilizado por las diversas aplicaciones en todo el mundo. Para solucionar este problema de contaminación se emplea la degradación pirólítica de plásticos [1], lo cual puede, a su vez, cubrir la elevada demanda de energía limpia. Una vía considerable es la reacción de pirólisis catalítica del PEAD con un catalizador, como el ZnO, para la producción de hidrógeno, un vehículo energético y un compuesto viable en cuanto a que no ocasiona emisiones que repercuten al ambiente. Existen distintos medios de reacción para producir H₂ como

el reformado de vapor empleando alcoholes como precursores, por igual se tiene la gasificación como alternativa en donde se produce gas de síntesis (H_2 , CO y CO_2) [9]. Además, se puede considerar la electrólisis del agua para romper los enlaces del agua, sin embargo, esto consume mucha energía [10]. Una adecuada alternativa, limpia y sencilla, es la pirólisis catalítica, en la que se aplica calor a la materia prima en ausencia de oxígeno para generar H_2 y otros gases no condensables como el CH_4 , por medio del rompimiento de las macromoléculas que componen a la materia prima [11], [12], que puede ser biomasa o residuos plásticos. Para este caso, se utilizan catalizadores para acelerar la reacción y aumentar la selectividad de los gases producidos [13]. Los catalizadores mayormente utilizados son aquellos compuestos que contienen metales de transición como Ni, Co, Fe, Pt, Rh, Zn, entre otros [14]. Se ha reportado el uso de catalizadores para la degradación del PEAD en un reactor batch utilizando zeolita Y y ZSM-5 que producen 27wt% y 63.5wt% de H_2 , respectivamente, a 450°C, de los cuales hay una alta generación de hidrocarburos de cadenas de carbono de C_6 - C_{12} [1]. De este modo, el número de carbonos que se producen en fase líquida corresponde a hidrocarburos alifáticos, en los cuales se incluye la gasolina [15].

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de materiales

Se llevó a cabo la síntesis de ZnO soportado en α - Al_2O_3 por el método de impregnación húmeda incipiente utilizando como precursor a $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, al 98%). Se pesaron 7.6 g de α - Al_2O_3 y se introdujo a una canoa de cerámica, se adicionaron 6 mL de agua desionizada sobre el soporte y se agregaron 1.4 g de la sal para conseguir una mezcla homogénea. Esta solución se colocó dentro de la estufa a 100°C para dejar secar durante 24 horas. Posteriormente, se colocó dentro de un tubo de cuarzo en posición horizontal dentro del horno eléctrico Thermo Scientific Lindeberg Blue M a 600°C con calcinación de 60 minutos, aplicando un flujo de aire ultra seco de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

2.2. Caracterización

Para determinar las fases cristalinas presentes se utilizó difracción de rayos-X (XRD) utilizando radiación $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 20 mA. El análisis se llevó a cabo en un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE en el intervalo de 20 a 100° para 2θ con el fin de identificar las fases y obtener el tamaño de cristal. El tamaño promedio de cristal se calculó a partir del pico máximo de cada fase presente; el índice (101) se utilizó para el ZnO y (440) para Al_2O_3 , aplicando la

ecuación de Scherrer (Ec.1), en donde TC es el tamaño promedio de cristal y B es el ancho medio de los picos de XRD de máxima intensidad (ZnO (101) y α - Al_2O_3 (440)), λ es la longitud utilizada y k es una constante de forma.

$$TC = \frac{k\lambda}{\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \cos\theta} \quad (\text{Ec.1})$$

Para determinar la morfología, el tamaño de partícula y la composición del material, se utilizó un microscopio ESEM FEI QUANTA 200 con 20-25 kV el cual tiene acoplado un detector de rayos-X característicos. A partir de los espectros obtenidos por EDS ayudaron a identificar los elementos presentes en la muestra, así como su cuantificación. Para esto último, se obtuvieron 5 espectros en diferentes zonas y a partir de los porcentajes obtenidos se determinó el promedio y la desviación estándar (Ec. 2) de la composición de la muestra para conocer la dispersión de los valores de la muestra con respecto al valor promedio:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (\text{Ec.2})$$

En donde x es el valor de cada muestra, \bar{x} es la media de x y $(n-1)$ es la cantidad de datos totales restado a 1 por tratarse de una muestra. Las propiedades texturales se realizaron en un analizador Micromeritics Tristar 3000. El área superficial se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las isothermas de adsorción se llevaron a cabo con nitrógeno líquido a -196 °C, en un rango de 0.05 a 0.3 P/Po. La distribución del tamaño de poro se obtiene aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) a las isothermas de adsorción-desorción.

2.3. Actividad catalítica

Se montó un sistema para llevar a cabo la reacción de pirólisis catalítica con el fin de producir y medir la generación de gases de H_2 y CH_4 . El sistema (Fig. 1) consta de una columna tipo reflujo conectada con el horno eléctrico, como medio de calentamiento, para llegar a 400, 500 y 600°C por un tiempo de reacción de 60 minutos. Se pesó 1 g de PEAD y 0.2 g de catalizador soportado y se colocaron dentro del reactor semi-batch de borosilicato marca TUDOR con flujo constante de helio de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. Se conectó una bolsa recolectora de gases Tedlar SKU: 24655, previamente sometida al vacío por 2 min. La manguera por la que atravesaron los gases fue colocada en la cola de la destilación. Cada cuarto de hora se tomó una muestra para inyectar 1 cm^3 de gas al cromatógrafo de gases para la evaluación de la cantidad de H_2 producido a partir de PEAD.

La concentración de los gases de reacción se evaluó con ayuda de un cromatógrafo de gases SRI 8610C

con columna SS Alltech Washed Molesieve 5A 80/100 con flujo de helio cromatográfico (99.9% INFRA) a $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a una temperatura de 50°C en la columna y 120°C en el inyector.

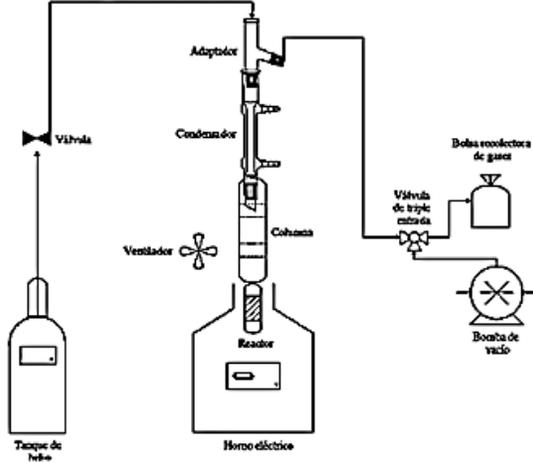


Fig. 1. Diagrama del sistema para la reacción de producción de H_2 a partir de PEAD.

Para determinar la concentración de los gases se utilizó un estándar Scott Mini-Mix 22561 (1%mol de CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , O_2 en N_2) del cual se inyectó al cromatógrafo 1 cm^3 de muestra del estándar y se obtuvieron las áreas bajo la curva de H_2 (0.3365) y CH_4 (14.497). Para calcular los moles de los componentes de la reacción se emplearon las siguientes fórmulas, en donde A.E. es el área experimental de cada gas:

$$\text{moles } \text{H}_2 = \frac{(A.E.) (6.95 \times 10^{-6} \text{ moles})}{(0.3365)} \quad (\text{Ec.3})$$

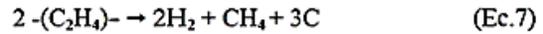
$$\text{moles } \text{CH}_4 = \frac{(A.E.) (6.95 \times 10^{-6} \text{ moles})}{(14.4965)} \quad (\text{Ec.4})$$

A su vez, para conocer el porcentaje de H_2 y CH_4 se emplean las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{H}_2 = \frac{\text{moles exp de } \text{H}_2}{0.07084 \text{ moles de } \text{H}_2 / 1\text{g PEAD}} * 100\% \quad (\text{Ec.5})$$

$$\% \text{CH}_4 = \frac{\text{moles exp de } \text{CH}_4}{0.03542 \text{ moles de } \text{CH}_4 / 1\text{g PEAD}} * 100\% \quad (\text{Ec.6})$$

Los moles de H y C se calcularon en función del % en masa máxima de hidrógeno (14.28%) contenido en un gramo de PEAD [16]. La producción de H_2 será basada con respecto a la siguiente ecuación química que representa la conversión de dos moléculas de etileno hacia H_2 y CH_4 (Ec.7):



La cual indica la posibilidad de que el polietileno pueda ser selectivo al H_2 o al CH_4 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se presenta el difractograma obtenido experimentalmente, así como los teóricos simulados de las fases Al_2O_3 y ZnO . Se observa que las señales de 2θ (37.72° , 45.92° y 66.96°) del difractograma experimental corresponde con las señales de la fase Al_2O_3 reportada en la tarjeta cristalográfica de la base de datos JCPD-ICDD correspondiente al número 10-0425. Con respecto a la fase de ZnO (89-0510 JCPD-ICDD) se puede apreciar que las señales más intensas ubicadas en el ángulo de 2θ (31.78° , 34.42° y 36.26°) del difractograma experimental corresponden con las señales en 2θ (31.78° y 37.72°) de la fase Al_2O_3 por lo que podemos apreciar que la intensidad de esta señal ($2\theta = 37.72^\circ$) es más intensa que la esperada para la fase de la Al_2O_3 posiblemente a la superposición de la señal mayoritaria de la fase ZnO que se encuentra en este ángulo de 2θ (36.26°). Para el cálculo del TC se basó en el pico más intenso de ZnO correspondiente al índice (101) y el (440) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que el TC del ZnO resultó de 8 nm y el de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 12 nm.

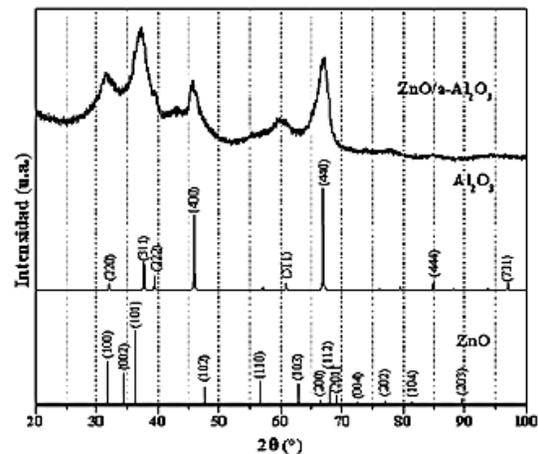


Fig. 2. Gráfico de difractograma experimental y ($\text{ZnO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y teóricos simulados de las fases ZnO y Al_2O_3 a partir de los datos de la JCPDS.

Tabla 1. Porcentajes elementales promedio obtenidos por 5 espectros EDS de diferentes zonas del material sintetizado.

Elemento	% masa	% atómico
O K	45.7 ± 2.0	61.5 ± 1.8
Al K	43.6 ± 1.6	35.0 ± 1.6
Zn K	11.0 ± 1.4	3.5 ± 0.5

A partir de los espectros obtenidos por EDS se detectaron los elementos y porcentajes de cada componente del material sintetizado. Los espectros mostraron únicamente las señales características de los elementos esperados, en las energías de: 1.48, 1.55 keV para Al; 8.63, 9.57, 1.01, 1.03 keV para Zn; y 0.515 keV para O. En la Figura 3 se presenta uno de los espectros obtenidos en diferentes zonas de la muestra y en la Tabla 1 se muestra el promedio elemental obtenido a partir de 5 espectros EDS. En la Tabla 1 podemos observar que el resultado obtenido para el contenido promedio de Zn de 11 ± 1.4 % masa difiere respecto a la carga nominal del material (5% masa). Esta discrepancia entre la cantidad reflejada en las mediciones de EDS y la carga nominal podría indicar que la proporción de zinc contenida en la superficie difiere de la proporción global presente en el material; indicando entonces un mayor contenido de zinc localizado en la superficie del material con relación al presente en el volumen total del material.

Tabla 2. Propiedades físicas del catalizador soportado ($\text{ZnO/a-Al}_2\text{O}_3$) y soporte ($\text{a-Al}_2\text{O}_3$).

Fase	TC nm	AS_B $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	AS_L $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Dp nm	Vp $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
ZAA	8	116	161	5	0.22
AA	12	133	183	5	0.24

TC: Tamaño de cristal, AS_B : Área superficial BET, AS_L : Área superficial Langmuir, Dp: Diámetro de poro, Vp: Volumen de poro, ZAA: $\text{ZnO/a-Al}_2\text{O}_3$, AA: $\text{a-Al}_2\text{O}_3$.

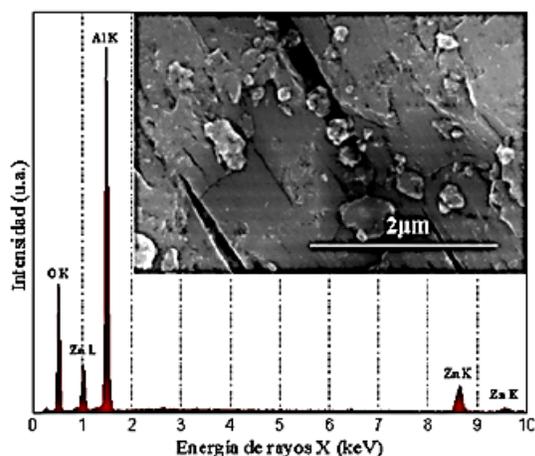


Fig. 3. Micrografía obtenida por SEM de electrones secundarios y espectro por EDS de la muestra $\text{ZnO/a-Al}_2\text{O}_3$, donde se observa la morfología y las señales características de los elementos Zn, Al y O.

La idea anterior, puede afianzarse en base a la característica superficial del análisis EDS, lo que nos lleva a que el porcentaje obtenido desde el análisis es puramente superficial. Esta observación se debe a que se realizaron EDS puntual de una

partícula y esta misma forma de la partícula corresponde con la observada en la superficie del material, además de que los resultados indican que se obtuvo más del doble de ZnO del esperado por lo cual pensamos que se aglomera en la superficie. La isoterma mostró un comportamiento típico de tipo IV para materiales mesoporosos y presenta un lazo de histéresis tipo II, el cual se ha reportado para materiales con presencia de poros desordenados [17], [18]. Así mismo, en los resultados de la medición de las propiedades físicas del catalizador (Tabla 2) se observó una disminución del área superficial de BET (de $133 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ a $116 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), así como el área superficial Langmuir (de $183 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ a $161 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) y el volumen de poro (de $0.24 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ a $0.22 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$) de la alúmina después de someterse al proceso de impregnación, lo cual es un comportamiento esperado al realizar la impregnación de un material debido a que la especie soportada ocupa lugares en los poros, lo que resulta en la disminución tanto del volumen de poro como del área superficial BET y Langmuir. Adicionalmente, el diámetro de poro del material no se mostró afectado por el proceso de impregnación, permaneciendo con un diámetro de poro de 5 nm (Tabla 2). Considerando lo anterior en conjunto con el cambio leve del volumen ($\Delta V_p = 0.02 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$) de poro con respecto al cambio de área superficial ($\Delta AS_B = 17 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) durante la impregnación, podemos proponer que el ZnO se encuentra bien disperso en el soporte, ubicándose preferentemente sobre la superficie del material y distribuyéndose en menor proporción dentro de los poros del material.

Tabla 3. Porcentajes de los productos obtenidos a partir de la pirólisis catalítica de PEAD en el intervalo de 400°C a 600°C a los 60 minutos.

Fase	T ($^\circ\text{C}$)	L (%)	C (%)	G (%)	S (%)
SC	400	-	57	43	-
	500	-	62	38	-
	600	20	-	80	-
AA	400	-	92	8	-
	500	-	83	17	-
	600	-	-	80	20
ZAA	400	-	-	15	85
	500	36	-	35	29
	600	11	-	86	3

T: Temperatura, L: Líquido, C: Cera, G: Gas, S: Sólido carbonoso, SC: Sin catalizador, AA: $\text{a-Al}_2\text{O}_3$, ZAA: $\text{ZnO/a-Al}_2\text{O}_3$.

Las micrografías del material mostraron que las partículas no tienen una morfología definida y presentan un tamaño promedio de partícula de $187 \text{ nm} \pm 0.13 \times 129 \text{ nm} \pm 0.07$. Tomando en cuenta las observaciones anteriores, podemos proponer que las partículas de ZnO se segregan hacia la superficie y forman cristales lo suficientemente grandes (8 nm)

como para provocar una distribución tal que, la mayor cantidad de material se encuentra distribuido en la superficie, mientras que pequeñas cantidades se localizan en los poros del soporte. Es de esperarse que si el diámetro de los poros es de 5 nm y las partículas son mucho más grandes (187×129 nm), éstas sean incapaces de acceder a los poros, por impedimento físico debido al gran tamaño, lo que obliga a estas partículas a permanecer en la superficie del material. Estando en la superficie estas partículas pueden interactuar formando cristales lo suficientemente grandes para detectarse en los resultados de XRD.

Tabla 4. Porcentaje de H₂ y CH₄ producida por la reacción de pirólisis de PEAD a H₂ y CH₄ a 400 °C, 500 °C y 600 °C en 15, 30, 45 y 60 minutos de reacción.

Fase	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)			
		15	30	45	60
H₂ (%)					
SC	400	<1	<1	<1	<1
	500	<1	<1	<1	<1
	600	<1	<1	<1	<1
AA	400	1	2	2	1
	500	6	5	3	7
	600	7	7	9	43
ZAA	400	3	2.5	4	4
	500	3	3	7	7
	600	11	15	10	49
CH₄ (%)					
SC	400	<1	<1	<1	<1
	500	<1	<1	<1	<1
	600	<1	<1	<1	<1
AA	400	<1	<1	<1	<1
	500	<1	<1	2	1
	600	3	6	6	57
ZAA	400	<1	1	<1	1
	500	<1	<1	2	<1
	600	4	11	8	44

SC: Sin catalizador, AA: a-Al₂O₃, ZAA: ZnO/a-Al₂O₃.

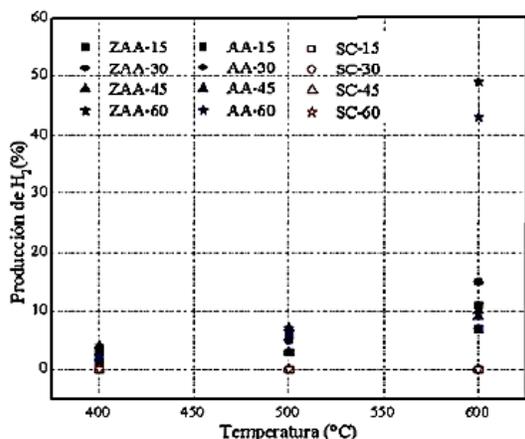


Fig. 4. Porcentaje de producción de H₂ a 15, 30, 45 y 60 min para la reacción de ZnO/a-Al₂O₃ (ZAA), con soporte de Al₂O₃ ácida (AA) y sin catalizador (SC) a las temperaturas de 400, 500 y 600°C.

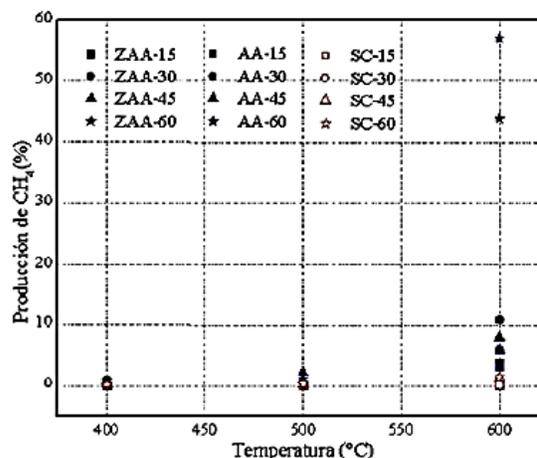


Fig. 5. Porcentaje de producción de CH₄ a 15, 30, 45 y 60 min para la reacción de ZnO/a-Al₂O₃ (ZAA), con soporte de Al₂O₃ ácida (AA) y sin catalizador (SC) a las temperaturas de 400, 500 y 600°C.

En la Tabla 4 se muestran los rendimientos de H₂ y CH₄, tomando en consideración la producción de cada gas obtenida a partir del PEAD (Ec. 7). Se observa una relación de la temperatura y tiempo de reacción en el incremento del rendimiento de H₂ para el ZnO/a-Al₂O₃. El mayor rendimiento de H₂ se vio reflejado en la reacción a 600°C a los 60 minutos (%R-H₂=49). En las Figuras 4 y 5 se presenta la producción de H₂ y CH₄ respectivamente, en función de la temperatura de reacción para cada muestreo, esto para la reacción (SC), (AA) y (ZAA). En la Figura 4 se observa claramente que la mayor producción de H₂ y CH₄ es a 600°C a 60 min (Figura 5). Adicionalmente, se aprecia que la reacción del soporte (AA) logró su mejor producción de H₂ y CH₄ a 600°C a 60 minutos. A su vez, observamos que la alúmina obtuvo un 57% de rendimiento de CH₄, es decir, mayor al de H₂. Por otro lado, podemos comparar que con el material soportado se obtuvo mayor cantidad de H₂ y menor de CH₄. Por lo anterior mencionado recomendamos el catalizador ZnO/a-Al₂O₃ para la transformación de PEAD a H₂.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo experimental se presenta la síntesis y caracterización de la fase ZnO/a-Al₂O₃ para la descomposición por pirólisis de PEAD a H₂ y CH₄. El material ZnO/a-Al₂O₃ transforma el PEAD a H₂ (49%) y CH₄ (44%). No obstante, a pesar de que el material logra extraer el 49% de hidrógeno disponible en el PEAD sugerimos seguir realizando mejoras en la actividad de nuestro sistema catalítico y

exhortamos en la síntesis de nuevos materiales catalizadores para la transformación de residuos sólidos como el PEAD a combustibles limpios como el H_2 .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos enormemente a Beatriz A. Rivera E., Ana I. Peña M., por su asistencia técnica. Así como a las instituciones FCQI-UABC, LINAN-IPICYT y CNYN-UNAM, por proveer soporte de laboratorios.

6. REFERENCIAS

- [1] Kumar, S., et al. (2011). *A Review on Tertiary Recycling of HDPE to Fuel*. Elsevier, India.
- [2] Bober, P., Oriňák, A., et al. (2011). *Hydrogen production by catalyzed pyrolysis of polymer blends*. *Fuel*, 90(6), 2334–2339.
- [3] Selke, S.E. et al. (2001). *Packaging: Polymers for Containers*. Elsevier, USA.
- [4] Anene, A., et al. (2018). *Experimental Study of Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste Components*.
- [5] Al-Salem, S. M., et al. (2017). *A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)*. *Journal of Environmental Management*.
- [6] Miandad, R., et al. (2019). *Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries*.
- [7] NingLi, HengxinLiu, et al. (2022). *Conversion of plastic waste into fuels: A critical review*. *Journal of Hazardous Materials*.
- [8] Butron Pinazo, S.B. (2020). *Capacidad De Biodegradación De Pseudomonas Aeruginosa Frente Al Polietileno De Baja Densidad*. Puno, Perú.
- [9] López, G., et al. (2015). *Hydrogen Production by HDPE Steam Gasification and In-Line Volatile Reforming*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. España. American Chemical Society.
- [10] Haryanto, A., et al. (2005). *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review*. *Energy & Fuels*, Vol. 19, No. 5. Mississippi, E.E.U.U. American Chemical Society.
- [11] Basu, P. (2018). *Pyrolysis, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 155–187.
- [12] Mei Wu, L., et al. (2014). *Catalytic Thermochemical Processes for Biomass Conversion to Biofuels and Chemicals*. *Bioenergy Research: Advances and Applications*.
- [13] Miandad, R., et al. (2019). *Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries*. *Frontiers in Energy Research*.
- [14] Santamaria, L., et al. (2020). *Effect of La_2O_3 promotion on a Ni/Al_2O_3 catalyst for H_2 production in the in-line biomass pyrolysis-reforming*.
- [15] Chang, R. et al. (2013). *Química (11va Ed.)*. México: McGraw-Hill.
- [16] Cai, N., et al. (2021). *Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al_2O_3 catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms*. *Energy Conversion and Management*, 229, 113794.
- [17] Mays, T. J. (2007). *A new classification of pore sizes*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160 (Characterization of Porous Solids VII).
- [18] Sing, K. S. (1985). *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.

VIII.10. Constancia por participación en el VIII Congreso Internacional de Investigación

Tijuana el día 26 de abril del 2022



Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

CI2T

VIII Congreso Internacional de Investigación Tijuana

Otorga la presente:

CONSTANCIA

a:

*Quiros-Casas M., Quintana-Melgoza J. M., Armenta-Miguel A.,
Obeso-Estrella R., Romero-Sánchez L. B., Jaime-Acuña O. E.,
Avalos-Borja M., Flores-Sánchez L. A.*

Por su participación con el trabajo titulado: "**Synthesis, characterization and catalytic activity of ZnO supported with acidic Al₂O₃ for H₂ production**", mediante la presentación oral en el 5th Conference on Chemical Sciences and Technology en el marco del Congreso Internacional de Investigación Tijuana que se llevó a cabo del 25 al 28 de abril del 2022, en la ciudad de Tijuana, B. C. México.

Lilián B. Romero Sánchez,

Héctor A. Magaña Badilla
Track Chairs de CST

Dr. Eduardo A. López Maldonado
Coordinador General del CI2T 2022

